

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ANYONİK
BOYARMADDELERİN POLİMER İÇERİKLİ
MEMBRANLARLA GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem DEMİRBAŞ TEMEL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Aynur MANZAK

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SULU ÇÖZELTİLERDEN ANYONİK
BOYARMADDELERİN POLİMER İÇERİKLİ
MEMBRANLARLA GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özlem DEMİRBAŞ TEMEL


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 20/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr. Murat
TEKER**
Jüri Başkanı



**Doç. Dr. Aynur
MANZAK**
Üye



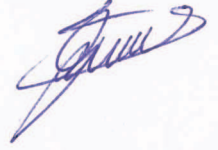
**Dr. Öğr. Üyesi
Hülya DEMİRHAN**
Üye

BEYAN

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

Özlem DEMİRBAŞ TEMEL

19.06.2019



TEŞEKKÜR

Yüksek Tez danışmanlığımı üstlenen, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden ve tecrübelerinden faydalandığım, çalışmalarım boyunca düşünceleriyle beni yönlendirirken göstermiş olduğu hoşgörü, sabır ve yardımlarından dolayı değerli Hocam Sayın Doç. Dr. Aynur MANZAK'a,

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine,

Deneyisel çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım, bilgi ve emeğini esirgemeyerek bana destek olan Öğr. Gör. Dr. Yasemin YILDIZ'a ve Arş. Gör. Dr. Nuray GÜY'e,

Yaşadığım güzel günler boyunca, her şeyin üstesinden gelebileceğimi öğreten, beni bugünlere getiren, maddi manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli anneme ve hayatım boyunca bana sonsuz destek veren babama ve kardeşlerim Tayfun DEMİRBAŞ ve Gizem DEMİRBAŞ'a sevgi ve şükranlarımı,

Yüksek lisans eğitimimde tez çalışmam boyunca gösterdiği sabırdan dolayı ve her zaman bana destek olan ve güvenen sevgili eşim Uğur TEMEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET	xv
SUMMARY	xvi

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

KAYNAK ARAŞTIRMASI	4
2.1. Boya ve Boyarmadde Kimyası.....	4
2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler	5
2.3. Boyarmaddelerin Yapıları.....	6
2.3.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler.....	7
2.3.2. Direkt boyarmaddeler.....	8
2.3.3. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler	8
2.3.4. Reaktif boyarmaddeler	9
2.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi	9
2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gidermede Kullanılan Yöntemler.....	11
2.6. Polimerler	13
2.6.1. Tarihsel gelişim ve genel bilgi.....	13
2.7. Polimer İçerikli Membranlar (PIM).....	13

2.7.1. Polimer içerikli membranlarda ara yüzey taşınım mekanizması .	15
2.7.2. PIM'lerin hazırlanmasında kullanılan temel polimerler	18
2.7.3. Taşıyıcılar	19
2.8. Adsorpsiyonun Temel Tanımı	20
2.9. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar	21

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	24
3.1. Kullanılan Kimyasallar	24
3.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması.....	25
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar	26
3.4. Deneysel Yöntem	28
3.4.1. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması	28
3.4.2. Sulu çözeltiden erionyl red A-3G ekstraksiyonu.....	28
3.4.3. Erionyl red A-3G çalışmaları.....	28

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	31
4.1. Erionyl Red A-3G Boyarmaddesinin UV Spektrofotometresiyle Ölçümü ve Kalibrasyon Grafiği.....	31
4.2. Aliquat-336 İle Erionyl Red A-3G Ekstraksiyonu	32
4.2.1. Besleme çözeltisinin konsantrasyonlarının etkisi	32
4.2.2. Sıyırma konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi	34
4.2.3. Sıyırma cinsinin ekstraksiyon verimine etkisi.....	38
4.2.4. Besleme pH'ının erionyl red A-3G ekstraksiyonuna etkisi.....	39
4.2.5. Karıştırma hızının erionyl red A-3G ekstraksiyonuna etkisi;.....	40
4.2.6. Besleme faz konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi ...	43
4.2.7. Sıyırma cinslerinin boyarmadde ekstraksiyonuna etkisi.....	44
4.2.8. Membran dayanıklılığı ve boyarmadde ekstraksiyonu	45
4.2.9. Sıyırma çözeltisinin ekstraksiyona etkisi (salisilik asit, NaOH karışımı).....	47

4.2.10. Sıyırma çözeltilisi salisilik asit ve NaOH karışımı taşınım mekanizması	50
4.2.11. Sıyırma reaksiyonunun etkisi	50
4.3. SEM	51
4.4. AFM Görüntüleri	52
4.5. FT-IR Sonuçları	52
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	55
KAYNAKLAR	58
ÖZGEÇMİŞ	66

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

TBP	: Tribütilfosfat
Aliquat 336	: Trikaprilmetilamonyumklorür
pH	: Hidrojen iyonun logaritması ($-\log [H^+]$)
PVC	: Polivinil klorür
dev/dak	: Devir/Dakika
PIM	: Polimer içerikli membran
Erionyl Red A-3G	: Erionil kırmızı
g	: Gram
AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
UV	: Ultra viyole
μm	: Mikrometre
ppm	: Milyonda Bir
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
sa	: Saat
M_A	: Boyarmaddenin molekül ağırlığı
C_0	: Başlangıç boyarmadde konsantrasyonu
C	: Herhangi bir andaki konsantrasyon, mg/L
C/C_0	: Boyarmaddenin herhangi bir andaki konsantrasyonu/ Başlangıç konsantrasyonu
NaCl	: Sodyum klorür
M	: Molarite
nm	: Nanometre
S	: Sıyırma
B	: Besleme

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (http://pubs.usgs.gov)	10
Şekil 2.2. Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (http://www.ci.sustin.tx.us)..	10
Şekil 2.3. PIM ve SLM' de deney düzeneği (Nghiem ve ark., 2006)	15
Şekil 2.4. Taşınım mekanizmaları (Nghiem ve ark., 2006)	16
Şekil 2.5. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri.....	20
Şekil 3.1. Membran ve sıyırma çözeltisi bileşiminde kullanılan molekül şekilleri	24
Şekil 3.2. Erionyl A boyarmaddesine ait grafik gösterimi (https://muratsahinli.files.wordpress.com)	25
Şekil 3.3. Polimer içerikli membran hazırlanma şeması (Yıldız, Y., 2014)	26
Şekil 3.4. Erionyl Red A-3G molekülünün açık formülü (http://www.huntsman.com).....	26
Şekil 3.5. Deney düzeneklerinin ilk ve son görüntüleri.....	29
Şekil 3.6. Deney başlangıcında test hücrenin fotoğrafı (Karıştırma hızı:1000 dev/dak.) ve Deney sonunda (23 saat) test hücrenin fotoğrafı (Sıyırma fazına geçen Erionyl Red A-3G boyar maddesinin 0,8M Salisilik asit + 0,8M NaOH ile ekstraksiyonunun görüntüsü).....	30
Şekil 4.1. Erionyl Red A-3G için kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	31
Şekil 4.2. Besleme konsantrasyonunun boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi: PVC (480 mg); Membran kalınlığı 25µm]	33

- Şekil 4.3. Boyar madde konsantrasyonunun Erionyl Red A-3G ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Ekstraktant konsantrasyonu (Aliquat 336); Çözücü: Diklorometan; pH: 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 75mg/L-25 mg/L-5mg/L Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1 M NaOH; Polimer cinsi: PVC (480 mg); Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Membran kalınlığı: 25 µm] 34
- Şekil 4.4. Sıyırma fazı (NaOH) konsantrasyonun besleme fazındaki boya ekstraksiyonuna etkisi (Besleme); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M-0,1M-0,01-0,05 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; (PVC: 480 mg); Polimer cinsi: PVC; Membran kalınlığı:25 µm] . 36
- Şekil 4.5.Sıyırma fazı (NaOH) konsantrasyonun sıyırma fazındaki boya ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M-0,05-0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;(PVC: 480 mg); Membran kalınlığı:25 µm] .. 37
- Şekil 4.6. Sıyırma cinsinin boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; 0,01M Na₂CO₃; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC (480 mg); Membran kalınlığı: 25µm] 39
- Şekil 4.7. Besleme Çözeltisi pH'sının besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH:2,5-5-6,5-7; Besleme çözeltisi

karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]..... 40

Şekil 4.8. Karıştırma hızının boya (Erionyl Red A-3G)ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; karıştırma hızı: 800-1000-1200-1500-1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]..... 42

Şekil 4.9. Boyar madde ekstraksiyonu ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500-1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu:0,01 M NaOH; Süre;24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500-1650 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; PVC; Polimer cinsi: PVC; (480 mg) Membran kalınlığı:25 µm] 43

Şekil 4.10. Boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi: pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu:0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L-10mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm] 44

Şekil 4.11. Sıyırma cinsinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M NaOH; Saf su; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL;

Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]	45
Şekil 4.12. Membran dayanıklılığı ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazında boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Süre;50 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı: 25 µm]	47
Şekil 4.13. Sıyırma çözeltisinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M +1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M +0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M+0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M +0,1M NaOH; Süre; 24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]	48
Şekil 4.14. Sıyırma çözeltisinin sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M +1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M +0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M+0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Süre; 24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]	49
Şekil 4.15. PIM'den boya taşınmasının şematik gösterimi.....	50
Şekil 4.16. Polivinil klorür (PVC)+2-NPPE+Aliquate 336+TBP'nin saf halinin SEM görüntüsü (10µm).....	51

Şekil 4.17. Polivinil klorür (PVC) +2-NPPE+Aliquate 336+TBP+Erionyl A-3G'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10 µm)	51
Şekil 4.18. PVC+2-NPPE+Aliquate 336+TBP–AFM görüntüsü (deney öncesi) ..	52
Şekil 4.19. PVC+2-NPPE +Aliquate 336+TBP+Erionyl Red A-3G–AFM görüntüsü (deney sonrası)	52
Şekil 4.20. PVC'nin Erionyl Red A-3G Adsorpsiyon FTIR spektrumu (1000 dev/dak.'da Besleme; Erionyl Red A-3G, Sıyırma cinsi NaOH, PVC Aliquat+TBP 2-NPPE ait boş ve dolu FTIR görüntüsü).....	54
Şekil 4.21. PVC'nin Erionyl Red A-3G Ekstraksiyonunun FTIR spektrumu	54

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıfları, kimyasal grupları ve oluşan kirlilik	5
Tablo 2.2. Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atık suyun karakteristiğindeki değişim (Correia ve ark., 1994)	6
Tablo 2.3. Kimyasal yapı gruplarına göre boyar maddelerin içerdikleri bağlar	7
Tablo 2.4. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri	11
Tablo 2.5. PIM'de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri	18
Tablo 4.1. Deney sonucunda UV-Vis. spektroskopisinde ölçülen değerler (Erionyl Red A-3G Boyar Maddesi: Dalga boyu: 507 nm)	31
Tablo 4.2. Besleme konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL; Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi PVC; Membran kalınlığı 25 µm]	32
Tablo 4.3. Besleme konsantrasyonlarının boya madde adsorpsiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 75-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]	34
Tablo 4.4. Sıyırma konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak;	

Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M; 0,01M; 0,05M;1M; NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi PVC; Membran kalınlığı 25µm] 35

Tablo 4.5. Sıyırma konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M NaOH, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm] 37

Tablo 4.6. Sıyırma cinsinin boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm] 38

Tablo 4.7. Besleme pH'ının boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 2,5;5;6,5-7; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm] 40

Tablo 4.8. Karıştırma hızının boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; 1000 dev/dak; 1200 dev/dak; 1500 dev/dak; 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50

mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]	41
Tablo 4.9. Boyar madde ekstraksiyonu ve karıştırma hızının (besleme ve sıyırma fazında) boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; 1650 dev/dk.;Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]	42
Tablo 4.10. Boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-10 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]	44
Tablo 4.11. Sıyırma cinslerinin boyar madde ekstraksiyonunda zamana bağlı olarak etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M NaOH; Saf su; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]	45
Tablo 4.12. Membran dayanıklılığı ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazında boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Süre;50 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250	

mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg);
Membran kalınlığı: 25 µm] 46

Tablo 4.13. Sıyırma çözeltisinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M + 1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M + 0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M + 0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm] 48

Tablo 4.14. Sıyırma çözeltisinin sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M + 1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M + 0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M + 0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]..... 49

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Polimer İçerikli Membran (PIM); Sıyırma; anyonik boya, Erionil Kırmızı A-3G.

Boyalar, tekstil, kağıt, plastik, kozmetik ve deri gibi çeşitli endüstrilerde, nihai ürünlerini renklendirmek için yaygın olarak kullanılır. Renk atıksuda tanınan ilk kirleticidir. Membran ayırma, nihayetinde geleneksel ayırma sistemlerinin çoğunun yerini alacağı öngörülen nispeten yeni bir ayırma işlemi türüdür.

Bu tez çalışmasında, polimer olarak poli-vinil klorür (PVC), plastikleştirici 2-Nitro fenil pentil eter (2-NPPE), taşıyıcı trioktilmetil amonyumklorür (Aliquat 336), modifiyer tribütilfosfat (TBP) içeren polimer içerikli membranlarla sulu çözeltilerden bir asit boyası olan Erionyl Red A-3G'nin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Yaptığımız çalışmaların, AFM ve SEM ölçümüyle, polimerik membran karakterizasyonu tayin edildi. Ekstraksiyon verimi, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH ,sıyırma fazı tipi ve konsantrasyonu, membran dayanıklılığı ve besleme konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel koşullar altında incelenmiştir. Sonuç olarak, sulu çözeltilerden boyaların uzaklaştırılması için basit, uygun maliyetli ve güvenli bir alternatif elde edilmiştir.

REMOVAL OF ANIONIC DYES FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY POLYMER INCLUSION MEMBRANE

SUMMARY

Keywords: Polymer Inclusion Membrane (PIM); Extraction; anionic dye, Erionyl Red A-3G.

Dyes are widely used in various industries, such as textiles, paper, plastics, cosmetics and leather, for colouring their final products. Colour is the first contaminant to be recognized in wastewater. Membrane separation is a relatively new type of separation process, which is predicted ultimately to replace a majority of the conventional separation systems. In this study, we carried out to remove an acid dye (Red Erionyl A-3G) from their aqueous solutions using polymer inclusion membranes (PIMs) consisting of poly-vinyl chloride (PVC) as the base polymer, 2-Nitro phenyl pentyl ether (2-NPPE) as the plasticizer, trioctylmethyl ammoniumchloride (Aliquat 336) as carrier and tributylphosphate (TBP) as a modifier. Extraction efficiency was studied under various experimental conditions, such as initial dye concentration, stirring speed and pH stripping phase type and concentration. Consequently, a simple, cost effective and safe alternative for colour removal of dyes from aqueous solution is achieved.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Boya, tekstil, deri, tabaklama, kağıt, kauçuk, plastik, kozmetik, eczacılık ürünleri ve gıda endüstrilerinin hızla gelişmesi nedeniyle başlıca su kirliliği kaynaklarından biri haline gelmiştir. Kromoforlarıyla sınıflandırılan sentetik boyalar, çeşitli renklendirme gereksinimlerini karşılamak için farklı ve stabil kimyasal yapılara sahiptir. Geleneksel fiziksel ve kimyasal işlemlerle bozunmazlar ve / veya uzaklaştırılmazlar (T. Robinson ve ark., 2001; A. Ergene ve ark., 2009).

Sentetik boyalar, önemli organik bileşikler sınıfının önemli bir sınıfıdır ve genellikle geniş endüstriyel kullanım sonucunda ortaya çıkarlar. Boyalar, ürünlerini renklendirmek için gıda, kâğıt, plastik, kozmetik, kâğıt yapımı ve tekstil gibi birçok endüstride kullanılır. Bu renkli atık su, yüzey suyu ve yer altı suyu sistemlerinde karıştırılabilir ve daha sonra içme suyuna da aktarılabilir. Atık suda tanınan ilk kirlilik renktir. Suda çok az miktarda boya varlığı (bazı boyalarda 1 ppm'den az) görünür ve estetik olarak tatsızdır. Yoğun renkten dolayı, güneş ışığı bulaşmasını suya indirgemekte su bitkilerini etkilemekte ve sonuç olarak su ekosistemini rahatsız etmektedir. Boya atık maddeleri yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı, düşük biyolojik bozunabilirlik ve yüksek tuz içeriği ile karakterize edilir. Buna ek olarak, kısa süre önce, çeşitli endüstrilerden boşaltılan boyalar gibi renk bileşiklerinin nehirlerde ve göllerde sudaki yaşama çok zararlı olduğu vurgulandı. Bu nedenle, çevreye salınmadan önce atık sudaki boya konsantrasyonunun düşürülmesi gereklidir.

Atıksulardan boyaların uzaklaştırılması için birçok teknik geliştirilmiştir. Son zamanlarda, atık suyun içindeki boyaların giderilmesi için cazip alternatif işlemler olarak sıvı membran proseslerinin uygulanmasına olan ilgi artmaktadır (G. Muthuraman ve ark., 2006; N. Hajarabeevi ve ark., 2009). Boyalar üç geniş kategoride sınıflandırılır: (i) anyonik: doğrudan, asit ve reaktif boyalar; (ii) katyonik:

tüm bazik boyalar ve (iii) iyonik olmayan: dağılmış boyalar (G. Mishra ve ark., 1993). Bir azo grubuna sahip olan azo boyaları, tekstil endüstrisinde kullanılan en büyük renklendiriciler grubudur.

Son birkaç yılda, organik kirlilik kontrolünün membranlı ayırma uygulamaları kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (S. Sachdeva ve A. Kumar 2009; O. Kebiche ve ark., 2010). Membran ayrılması, geleneksel ayırma sistemlerinin çoğunun yerini alacağı öngörülen nispeten yeni bir ayırma işlemi türüdür. Son zamanlarda, bazı araştırmacılar boya maddelerinin ayrılmasını incelediler. Muthuraman ve diğ. (G. Muthuraman ve T.T. Teng, 2009; Muthuraman ve ark., 2009) ve Hu ve diğ. (H. Hu ve ark., 2005), boyaların sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile geri kazanıldığını bildirmiştir. Boyaların atıksudan ayrılması için sıvı membranlar geliştirilmiştir. Anyonik ve katyonik boyaların sulu çözeltilerden emülsiyon sıvı membran ile ekstraksiyonu incelemiştir (C. Das ve ark., 2008; A. Daas ve O. Hamdaoui, 2010). Anyonik reaktif boyaların, adsorben olarak anyon değişim membranlar kullanılarak sudan ayrıldığı, Liu ve diğ. tarafından (C.H. Liu ve ark., 2007); Wu ve diğ. ise (J.S. Wu ve ark., 2008), katyonik bir boya (metil menekşe 2B) içeren suyun arıtılması için bir katyon değişim membran kullanmışlardır.

Destekli sıvı membranlar (SLM), ekstraksiyon ve sıyırma proseslerini tek bir aşamada birleştirdiği için geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyona alternatif olarak, sulu çözeltilerde kullanılabilir. SLM'nin ana dezavantajı olan stabilite sorunu, membran fazın uygun kompozisyonu sağlanarak azaltılabilir (Muthuraman G ve erk., 2009). Son zamanlarda, polimer içeren membran (PIM) adı verilen yeni bir sıvı membran sistemi geliştirilmiştir; PIM'ler, organik bir çözeltiliyle selüloz triasetat (CTA)'ın dökülmesiyle ince sabit bir film oluşturulur (Kozlowski CA ve ark., 2006). Polimer içeren membranları (PIM'ler), mükemmel kararlılık ve çok yönlülüğü sergilerken, SLM'nin avantajlarından birçoğunu korur. PIM'lerde sıklıkla karşılaşılan daha düşük difüzyon katsayısı geleneksel SLM'ye kıyasla çok daha ince bir membran oluşturarak kolaylıkla dengelenebilir (Arous O ve ark., 2004; Nghiem LD ve ark., 2006).

Bu çalışmada, polimer olarak poli-vinil klorür (PVC) destek polimeri kullanarak polimer içerikli membranlar (PIM) ile sulu çözeltiden bir anyonik boya olan (Kırmızı Erionil A-3G)'nin besleme fazından sıyırma fazına geçişi incelenmiştir. Plastikleştirici 2-Nitro fenil pentil eter (2-NPPE), taşıyıcı trioktilmetil amonyumklorür (Aliquat 336), modifiyer olarak tribütilfosfat (TBP) kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimi, başlangıç boya konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH değerleri, sıyırma tipi ve konsantrasyonu, membran dayanıklılığı ve besleme konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel koşullar altında incelenmiştir. Sonuç olarak, sulu çözeltiden boyaların uzaklaştırılması için basit, uygun maliyetli ve güvenli bir metot elde edilmiştir.

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Boya ve Boyarmadde Kimyası

Cisimlerin yüzeyinin dış etkenlerden korunması veya güzel bir görünüm sağlanması amacıyla renkli hale getirilmesi için kullanılan maddelere “boya” adı verilir. Cisimlerin (kumaş, elyaf, vb.) kendilerini renkli hale getirmesinde kullanılan maddelere ise boyar madde denilmektedir (Ekinci, 2007; Yağız, 2016). Boyalar bağlayıcıyla karışmış ama çözünmemiş karışımlardan oluşmaktadır. Kristal ve partikül yapılarını korurlar. Organik veya anorganik yapıda olabilmektedirler. Uygulanmış oldukları yüzeyde bir değişime neden olmazlar, kazınarak bu yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Fakat boyarmaddeler sulu çözelti veya dispersiyon şeklinde uygulanırlar. Organik bileşiklerdir ve kristal yapılarını geçici olarak bozarlar. Uygulanmış oldukları materyalin kimyasını değiştirirler. Uygulandıkları yüzeyden yıkama, sürtme ya da silme gibi yöntemlerle uzaklaştırılmazlar (Özdemir, 2008; Yağız, 2016).

Boyalar genellikle iki bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Kromofor grup, boyaya rengini veren gruptur. Boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan grup ise fonksiyonel gruptur (Correia ve ark., 1994).

Bütün hidrokarbonlar genelde renksizdirler. Yalnız bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünebilirler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilir (Zollinger, 1991).

Tam olarak boyarmadde özelliği kazanabilmesi için kromojenlerin “oksokrom” adı verilen grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gereklidir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanır. Renk şiddetini arttırlar. Bu gruplar çoğunlukla $-NH_2$, $-OH$ gibi

tuz oluşturan gruplar veya bunların türevi olan çözünebilir radikaller $-COOH$ ya da $-SO_3H$ 'dir. Boyaların sınıflandırılmasında bu kromoforlar, oksokromozomlar, kromojenler görev alırlar. Ancak boyaların kimyasal sınıflandırılmasından $-OH$, $-NH_2$, $-SO_3H$, $-COOH$ gibi radikaller sorumludurlar (Shreve ve Brink, 1977; Yağız,2016).

2.2. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler

Sentetik boyalar kâğıt, tekstil, baskı ve boya endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılabilir. Sentetik boya günümüzde 100.000'in üzerinde ticari olarak kullanılmaktadır. Sentetik boyanın üretimi ise senede 7.10^5 tondur. Üretim ve kullanım sırasında açıkta kalan boya miktarı gözönüne alındığında çevresel açıdan renkli olan atıksuların ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır (Kapdan ve Kargı, 1998).

Sentetik elyafın renklendirilmesi için tekstil endüstrisindeki boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bu boyarmaddeler organik yapıdadırlar. Boyanacak malzemeyle birleşirler, konstrüktif olarak cismin yüzeyini değiştirirler. Boyarmaddeler cismin yüzeyi ile kimyasal ya da fizikokimyasal bir etkileşime girerek çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli tekniklerle birleşirler. Tekstil endüstrisinde kullanılan boyarmaddeler zararlı atık olarak kabul edilirler. Boyalar biyolojik olarak indirgenmeye uygun değildirler, kompleks organik bileşiklerdir (Ölmez, 1999).

Tablo 2.1. Boyar maddelerin sınıfları, kimyasal grupları ve oluşan kirlilik

10	Özellikleri	Kimyasal Grupları	Oluşan Kirlilik
Asit	Suda çözünür	Azo, nitro, nitrozo, trifenilmetan, ksanten	Renk, organik asitler, bağlanmayan boyar madde
Bazik	Suda çözünür, yüksek parlaklık	Azo, triarilmetan, ksanten, akridin, oksazin, antrakinin	Renk, bağlanmayan boyar madde
Direkt	Suda çözünür, elyafa doğrudan uygulanır	Azo, fitalosiyanın, stilben, oksazin	Renk, tuz, bağlanmayan boyar madde, yüzey aktif maddeler
Dispers	Suda çözünmez	Azo, antrakinin, nitro	Renk, organik asitler, fosfatlar, köpük kırıcılar, ağartıcılar, dispersantlar
Reaktif	Suda çözünür, en geniş boyar madde sınıfı	Azo, antrakinin, fitalosiyanın, formazon, oksazin	Renk, tuz, alkalinite, bağlanmayan boyar madde, yüzey aktif maddeler, köpük kırıcılar

Tablo 2.2. Kullanılan boyar madde türüne bağlı olarak atık suyun karakteristiğindeki değişim (Correia ve ark., 1994)

Boya türü	Elyaf tipi	Renk ADMI	BOİ (mg/l)	TOK (mg/l)	AKM (mg/l)	ÇKM (mg/l)	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metalkompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers,yüksek sıcaklıkta	Polyester	1250	198	360	76	1700	10,2

ADMI:Amerikan Boya İmalatçıları Renk Birimi

2.3. Boyarmaddelerin Yapıları

Kromojen gruplarını boyar madde molekülleri oluşturmaktadır. Kromojen gruplar kromofor adı verilen grupları içerirler, aromatik yapılardır ve kromofor renk veren demektir. Azo boyarmaddeler kromofor içeren boyarmaddelerin içerisinde en önemli yeri oluşturur. Azo boyalar bir tane N=N bağı içeren boyarmaddelerdir. Bir tek çift bağı azot içeren boyarmaddeler monoazo boyarmaddelerdir. 2 ve 3 adet N=N bağı içeren boyalar diazo ve triazo boyalarıdır. Benzen ve naftalin halkaları içeren boyalar azo boyalardır (Zollinger, 1991). Bir sınıflandırma yapılacak olursa boyalar üç grupta sınıflandırılabilir (Fu ve Viraraghavan, 2002):

1. Anyonik: Reaktif, direkt ve asit boyarmaddeler
2. Katyonik: Bazik boyarmaddeler
3. İyonik olmayan: Dispers boyarmaddeler

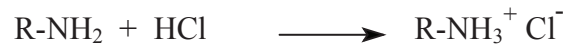
Tablo 2.3. Kimyasal yapı gruplarına göre boyar maddelerin içerdikleri bağlar

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂ (veya =NO·OH)
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karbonil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-C≡

2.3.1. Bazik (Katyonik) boyarmaddeler

Parlak ve canlı renk verirler. Yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşük olan boyar maddelerdir. Proton alan olarak etki ettiklerinden dolayı anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar (Seventekin, 1988).

Organik bazların hidroklorürleri şeklindedir. Renkli kısmında katyonik grubu taşımaktadırlar. Bu renkli kısım katyon halinde bulunmaktadır. [BM-NH₄]⁺Cl⁻ genel formülü ile gösterilirler. Bu yüzden bunlara katyonik boyarmaddeler denilmiştir. Pozitif yük taşıyıcısı olarak bu boyarmaddeler N veya S atomu içerirler. Proton alıcı (bazik) olarak etki ettikleri için anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadır.

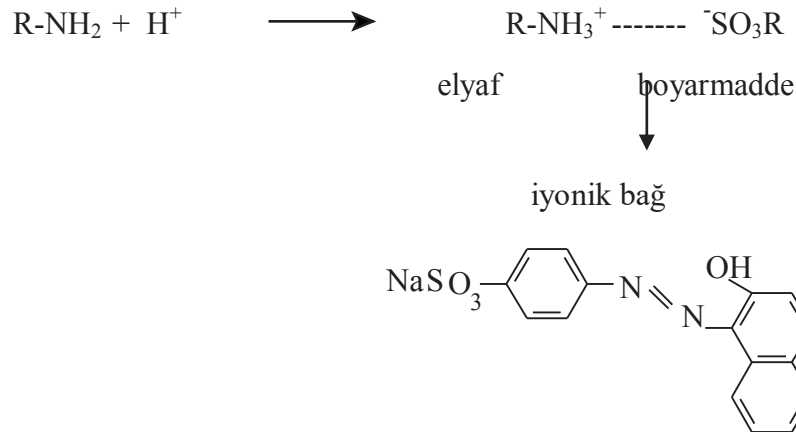


2.3.2. Direkt boyarmaddeler

Anyonik boyarmaddelerdir ve çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içermektedirler. Yaş haslıkları düşüktür çünkü sudaki çözünürlükleri çok fazladır.

2.3.3. Asidik (Anyonik) boyarmaddeler

Asit boyarmaddelerin genel formülleri $BM-SO_3Na^+$ şeklindedir. Molekülde bir ya da birden fazla ($-SO_3H$) sülfonik asit grubu ya da ($-COOH$) karboksilik asit grubu bulundurulur. Asit boyarmaddeler ismi verilmesinin sebebi uygulamanın asidik banyolarda gerçekleşmesi ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları olmasıdır. Kimyasal açıdan anyonik boyarmaddeler grubuna asit boyarmaddeler girerler. Sülfonik asit grubu içeren direkt, metal-kompleks, ve reaktif boyarmaddeler anyonik yapıdadırlar ama farklı tekniklerle boyama yaptıklarından asit boyarmaddeler sınıfına girmez.



Asidik boyarmaddeler yün, ipek, poliamid, kâğıt, deri ve besin maddelerini boyamak için kullanılmaktadırlar. Moleküllerinde bir ya da birden fazla SO_3H sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu bulundurulur (Başer ve İnancı, 1990).

2.3.4. Reaktif boyarmaddeler

Diğer boyarmaddelerden farklı olarak lif makro molekülleriyle reaksiyona reaktif boyarmaddeler girebilmektedirler. Kovalent bağlarla liflere bağlanabilen boyarmaddelerdir (Mavruz, 2004). Su içerisinde boyarmaddenin düzgün bir şekilde çözünmesini sağlarlar ve çözünür gruplardır. Çoğunlukla sülfon grupları bulunmaktadır. Renkli kromofor grup boyarmaddeye renk veren kısımdır. Köprü grubu boyarmaddeyi reaktif gruba bağlar. Bunlar $-NH_2$, $-CO$ ve $-SO_2$ gibi gruplardır. Bu gruplar köprü görevi görmesinin yanı sıra reaktif grup reaktivitesi gibi etkileri de bulunmaktadır.

2.4. Boyarmadde İçeren Atıksuların Çevre Üzerine Etkisi

Atıksuların arıtılmasında renk, her geçen gün daha fazla üzerinde durulan parametrelerdendir. Gün geçtikçe deşarj standart değerlerinin azalması ve arıtılmış suların yeniden kullanım ihtiyacı renk parametresini oluşturmuştur (Arıcı, 2000). Boyarmadde içeren atıksuların doğrudan alıcı ortama verilmesi, kontrolsüz anaerobik şartlarda, toksik ve karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi önemli bir çevresel etki ile birlikte estetik sorunları da ortaya çıkarmaktadır (Kapdan ve Kargı, 1998). Boyarmadde içeren atıksular, düşük derişimlerde bile alıcı ortama boşaltıldıklarında istenmeyen sorunlara yol açabilmektedirler (Nigam ve ark., 2000).

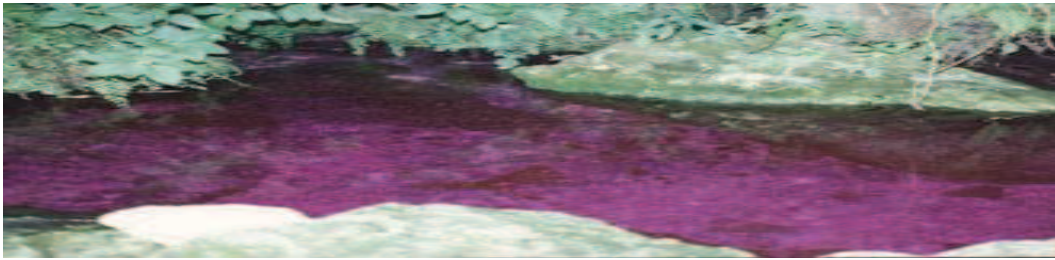
Işığın suya geçişini kimyasal yapılarından dolayı engellemektedirler. Bu da alıcı ortamda olumsuz etkilere neden olmaktadır (McKay, 1979). Boyarmaddelerde içerisindeki sentetik organik pigmentlerin kompleks kimyasal yapılarından dolayı bakteriyolojik olarak ayrıştırılmaya karşı mukavemet göstermektedirler (Banat ve ark., 1996).

Azoik boyalar anaerobik parçalanmaya uğrarlar. Ama parçalanma esnasında aromatik aminler oluştuğundan çevre üzerine olumsuz etkiler oluşturmaktadır (Brown ve Devitoli, 1993). Memleketimizdeki yasa ve yönetmeliklerde (TSE ile

Su Ürünleri Kanunu'nda bulunan yetersiz bir değinme hariç tutulursa) renk parametresi bulunmamaktadır. Avrupa birliği ülkelerindeki dış alımların gündeme getirdikleri ISO 9000, ISO 14000 ile EKOTEKS 100 gibi standartlar ve ekolojik kimlikler, bu ülkelere tekstil ürünleri ihraç eden işletmeler ve atıksuların renklerini de telafiye zorlar.



Şekil 2.1. Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (<http://pubs.usgs.gov>)



Şekil 2.2. Alıcı ortamlarda boyar madde görünümü (<http://www.ci.sustin.tx.us>)

Uygulanan terbiye işlemleri tekstil endüstrisi atıksularının büyük değişim göstermesinde etkilidir. Terbiye işlemleri sırasında atıksulara asit, baz ve tuzlar karışmaktadır bunun yanında sıra indirgen maddeler, oksidasyon maddeleri ve yağ esaslı maddeler karışır (Yılmaz ve ark. 2005). Bir diğer dezavantaj tekstil endüstrisi atıksularındaki büyük pH farklılıklarıdır. Öncelikle boyama sürecinde kullanılan farklı boyar maddeler pH değişiminden kaynaklanmaktadır. Atıksuyun pH'sı 2'den 12'yi kadar değişebilmektedir. Bu yüzden tekstil atıksularının arıtılması sürecinde uygun pH ayarlaması önemli bir yere sahiptir (Lin ve Peng, 1994). Tekstil endüstrisi atıksuları, KOİ içeriği ile renk fazlalığına bağlı olarak: yüksek, orta ve düşük şiddette atıksular olarak üçe ayrılır. Şiddeti yüksek olan atıksular 1600 mg/L'nin üstünde KOİ derişimi ve çok az ışık geçirgenliğine sahip koyu renkli atıksulardır. Şiddeti orta olan atıksular 800-1600 mg/L KOİ içerirler. Şiddeti düşük olan atıksuların KOİ derişimi 800

mg/L'nin altında bulunur (Lin ve Peng, 1994). Çizelge 1.3.'de bu atıksuların özellikleri üç farklı sınıflandırma ile gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Tekstil atık sularının ortalama özellikleri

	BOİ (mg/L)	KOI (mg/L)	pH	Akıda Kati Madde (mg/L)	Sıcaklık (°C)	Yağ- Grës (mg/L)	İletkenlik (µS)
Yüksek Şiddetli	500	1500	10	250	28	50	2900
Orta Şiddetli	270	970	9	137	28	21	2500
Düşük Şiddetli	100	460	10	91	31	10	2100

2.5. Tekstil Endüstrisi Atıksularından Renk Gidermede Kullanılan Yöntemler

Atıksularından renk giderimi, tekstil boyama endüstrisinde kullanılan önemli çevresel problemlerdendir. Tekstil atıksuların çeşidine göre kullanılacak yöntem değişiklik göstermektedir. Bu yöntemler fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir (Özcan ve ark., 2007). Tekstil endüstrisi atıksularının arıtılmasında en yaygın olarak kullanılan kimyasal, oksidasyon, yöntemleri, kimyasal çöktürme, flokülasyon yöntemi ve Cucurbituril ile arıtmadır. Fiziksel yöntemler; adsorpsiyon, membran filtrasyonu ve iyon değişimidir. Boya içeren maddelerin renk giderimi adsorpsiyon, koagülasyon, çökeltme, filtrasyon, elektrodializ, membran ayrılması ve oksidasyon gibi birçok fiziksel ve kimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir (Morais ve diğerleri, 1999; Chiou ve Li, 2002).

Adsorpsiyon işlemi, boyaların sulu çözeltilerden çıkarılmasında en etkili ve ekonomik olarak uygulanabilir yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon (Arami ve ark., 2005, 2006), nano fotokataliz (Mahmoodi ve ark., 2005, 2006, 2007), elektrokimyasal (Fernan ve ark., 2004), membran prosesleri (Akbari ve ark., 2002) organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında son yıllarda yapılan araştırmalardan temel olarak aktif maddelerin karbona alternatif olarak doğal malzemeler kullanılmasına odaklanmıştır. Boyanın parçalanamayan doğası, ışık ve oksitleyici maddelere karşı kararlılıkları, bunların çıkarılması için uygun bir usulün seçimini zorlaştırmaktadır. Renklerin giderilme yöntemleri ile karşılaştırıldığında,

adsorpsiyonun, renkleri atık sudan uzaklaştırmanın en uygun ve etkili teknik olduğu iyi bir şekilde tespit edilmiştir (Ravikumar et al., 2007). Adsorpsiyon, düşük maliyeti, tasarım basitliği, yüksek verimliliği, bulunabilirliği ve çok çeşitli kimyasal bileşikleri ayırma kabiliyeti nedeniyle diğer tekniklere göre daha üstün olduğu düşünülmektedir (Kannan ve Sundaram, Ho, 2001; Meshko ve diğerleri, 2001).

Biyolojik yöntemler ise; aerobik arıtım, anaerobik arıtım ve biyosorpsiyon olarak adlandırılır (Kocaer ve Alkan, 2002). Temel olarak sınırlı renk giderimi yumaklaştırma ve aktif çamurdaki askıda katı maddelere adsorpsiyon işlemiyle yapılmaktadır (Ölmez ve ark., 2003). Doğada hidrofilik olmaları sebebiyle azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya mukavemetli oldukları için aerobik yöntemlerle ayrıştırılamazlar (Sponza ve ark., 2000; Manu ve Chaudhari, 2002). Azo bağının kırılmasıyla anaerobik arıtımla anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilirler. Genelde boyar maddeler sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değillerdir. Anaerobik parçalanma sonucunda meydana gelen aminler bu tür özellikler gösterirler (Kocaer ve Alkan, 2002). Ekstra kirlilik ve fazla çamur kimyasal koagülasyonda kimyasal eklenmesiyle ve istenmeyen reaksiyonlar meydana gelmesiyle oluşur (Lin ve Chen, 1997).

Toksik yan ürünlerin oluşması durumu oksidasyon yöntemlerinin uygulanmasını sınırlayan etkidir. Fiziksel metot olan membran filtrelerde, ayırma işlemi sonrası kalan konsantre atığın giderme problemlerine sebep olması, sermaye giderlerinin fazla olması, membranın tıkanma durumu gibi dezavantajlar bulunabilir. İyon değiştiriciler için en büyük dezavantaj ise yöntemin maliyetli olmasıdır (Kocaer ve Alkan, 2002). Boyaların, pigmentlerin ve diğer renk veren maddelerin giderimi ve BOİ kontrolü için adsorpsiyonun etkili, ekonomik bir yöntem olduğu bilinmektedir (Akbal, 2005). Bu geleneksel arıtım metotlarına göre özellikle çevresel bakış açısından adsorpsiyonun önemli avantajları vardır (Özcan ve ark., 2007).

2.6. Polimerler

2.6.1. Tarihsel gelişim ve genel bilgi

Molekül yapısı büyük olan doğal polimerik maddeler, günlük yaşam gereksinimleri için insan yaşamında yararlanılan önemli materyaller haline gelmiştir. Kâğıt, pamuk, kauçuk, ipek vb. gibi pek çok maddenin temel ögesi olan doğal organik polimerler selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler vb. bileşikler doğanın ürünleridir. Karışık ve büyük molekül yapısına sahiptirler. Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımı sırasında, karşılaşılan işleme zorlukları ve ürünlerin mekaniksel, fiziksel özelliklerinin yetersizliği gibi problemler sebebiyle zamanla yerlerini yarı sentetik polimerlere yani modifiye doğal polimerlere bırakmışlardır. Polimerleri, ‘mer’ veya ‘monomer’ denilen küçük moleküllerin birbirleri ile kimyasal bağlar oluşturarak meydana getirdiği uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı maddelerden oluşmaktadır. En basit sentetik polimer olan polietilen, " $(-CH_2-CH_2-)_n$ ", etilen monomerinin, " $CH_2=CH_2$ ", polimerizasyonu sonucunda elde edilir. Burada, n polimerizasyon derecesidir ve polimer zincirindeki monomer sayısını belirtmektedir (Baysal, 1981).

2.7. Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

Membran bazlı prosesler son senelerde birçok sanayide değerli bir teknoloji olarak büyük ilgi görmüştür. Fakat, membran filtrasyonu ve elektrodializi bulunduran diğer bütün membran sektörlerinde yeni bir pazar patlamasına rağmen, sıvı membranların pratik olarak uygulamaları büyük ölçüde kısıtlı kalmıştır (SLM, ELM ve BLM). Bu da sıvı membranların pratik birçok büyük ölçekli uygulamalarında ciddi bir sorun olmuştur (Sastre ve ark.,1998, Gyves ve San Miguel, 1997). Yine de, metal iyon geri kazanımı maksadıyla verilen temel ihtiyacın yanında hidrometalurjide, biyoteknolojide ve endüstriyel atık su işlemlerinde son yirmi yılda çok sayıda küçük organik bileşenlerin ekstraksiyonunu anlamak ve sıvı membranların kararlılığını geliştirmek amacıyla önemli bilimsel gayret gösterilmiştir. Bu konuyla ilgili bilimsel araştırmaların sayısı giderek artış göstermektedir. Genellikle polimer içerikli membran olarak isimlendirilen sıvı

membranların yeni türü bu şekilde çalışmalarla sonuçlanmıştır. Polimer sıvı, jelleşmiş sıvı, polimerik plastikleştirici ya da solvent polimerik membran gibi türlü türlü isimlerle de kullanılabilir.

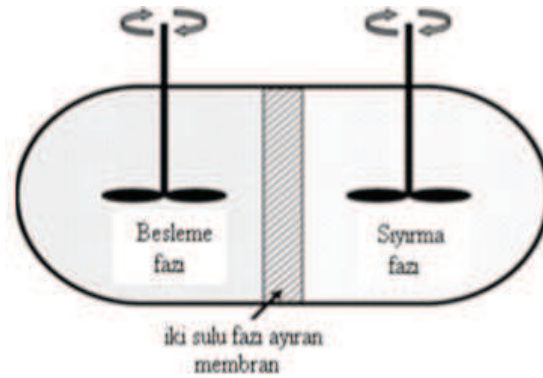
PIM'ler; CTA ve PVC gibi temel polimer, plastikleştirici ve ekstraktant içeren çözeltinin ince, esnek ve dayanıklı bir film oluşturmak amacıyla bir kalıba dökülmesiyle oluşturulmaktadır. Sonuç olarak elde edilen kendi kendine destekleyici membran, SLM'deki gibi benzer biçimde ilgili çözünenleri seçici olarak ayırmak amacıyla kullanılabilir. PIM mükemmel kararlılık ve çok yönlülüğü sergiler ve SLM'nin en iyi avantajlarını kaybetmez. SLM nin tersine, membran ekstraksiyon süreci boyunca ihmal edilebilir taşıyıcı kaybı ile PIM hazırlamak olasıdır. Ek olarak, taşıyıcı reaktif miktarı fazla bir şekilde azaltılabilir. Bundan dolayı daha önce sadece yüksek değerli metaller ve organikler için kullanılan daha pahalı ekstraktantlar için kullanma imkânı oluşturmaktadır. Sonuç olarak PIM kaynaklı sistemler tehlikeli kimyasalların en az miktarda kullanımı ve membran yapısında ayırma verimliliğinin yanında istenilen seçiciliğe ulaşmak için esneklik, kullanım kolaylığı gibi birçok kazanç takdim etmektedir. PIM'ler, uzun süreli kararlılıkları, yüksek seçiciliği, hızlı taşınım ve istenilen şartlara göre membranın tasarlanabilmesi nedeniyle yarar sağlamaktadırlar (Nghiem ve ark., 2006).

Destekli sıvı membranlar (SLM), özellikle seyreltik çözeltilerin işlenmesinde, geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonuna cazip bir alternatif olarak düşünülür; çünkü ekstraksiyon ve sıyırma proseslerini tek bir aşamada birleştirirler. Bununla birlikte, bu stabilitenin membran fazının uygun kompozisyon seçimi ile azaltılabileceği bildirilmesine rağmen, uzun süreli stabilite eksikliği, SLM sürecinin ana dezavantajıdır (Muthuraman G ve ark., 2010). Son zamanlarda, polimer içerikli membran (PIM) adı verilen yeni bir sıvı membran sistemi geliştirilmiştir; PIM'ler, organik bir çözücüde çözülen selüloz triasetat (CTA)'dan oluşan çözeltinin dökülerek ince bir sabit film oluşturmasıyla meydana gelir (Kozlowski CA ve ark., 2006). Polimer içeren membranlar (PIM'ler), mükemmel kararlılık ve çok yönlülüğü sergilerken, SLM'nin avantajlarından birçoğunu korur. PIM'lerde sıklıkla karşılaşılan daha düşük difüzyon katsayısı, geleneksel SLM'ye kıyasla çok daha ince bir

membran oluşturarak kolaylıkla dengelenebilir (Arous O ve ark., 2004; Nghiem LD ve ark., 2006).

2.7.1. Polimer içerikli membranlarda ara yüzey taşınım mekanizması

Hem SLM hem de PIM Şekil 2.3.'de görüleceği gibi bir sulu çözeltilen diğerini membran yolu ile ayıran seçici hedef çözeltileri içermektedir. Taşınım prosesi iki kademede meydana gelmektedir. Bunlardan ilki iki ara yüzey boyunca hedef çözeltilenin taşınması ve daha sonra bu çözeltilenin membran boyunca transferidir (Sastre ve ark., 1998).

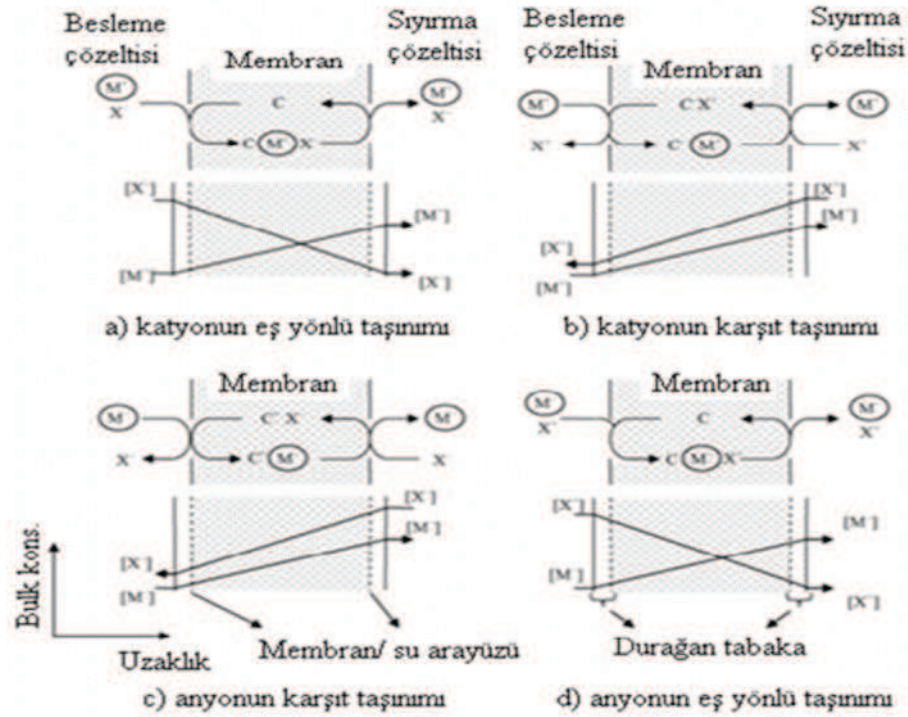


Şekil 2.3. PIM ve SLM'de deney düzeneği (Nghiem ve ark., 2006)

İlk aşama her iki membran türünde de (SLM ve PIM) benzer olmaktadır. Fakat PIM, yapısı ve morfolojisiyle SLM'den belirgin şekilde farklıdır. Yani SLM ve PIM'de tüm taşınım mekanizmaları benzer değildir. Yine de SLM çalışmalarından elde edilen bilimsel sonuçlar PIM'in taşınım mekanizmalarının anlaşılması amacıyla oldukça kullanışlı olmuştur.

PIM'de taşınım (transport) olayının aydınlatılmasında faz kimyasına odaklanarak ara yüzey taşınım mekanizmaları araştırılmıştır. Membran-sulu fazlar ara yüzeyleri gözlemlenmiştir. Danesi, SLM boyunca hedef çözeltilenin geçişini, geri ekstraksiyon basamağıyla eş zamanlı tek bir ekstraksiyon basamağı olarak açıklamıştır (Danesi, 1984). De Gyves ve de San Miguel membran sulu/çözelti ara yüzeyi boyunca hedef çözeltilenin difüzyonunu dikkate alarak daha detaylı analizler yapmışlar bunun yanı

sıra birlikte ve karşılıklı iyonların taşınımını dikkate almışlardır. Sonuç olarak ara yüzey taşınım mekanizması Gyves ve San Miguel'in de önerdiği gibi Danesi'nin tanımladığı tipik membran ekstraksiyon sistemiyle epeyce benzerdir (Gyves ve San Miguel, 1999).



Şekil 2.4. Taşınım mekanizmaları (Nghiem ve ark., 2006)

Transport (taşınım) olayında, Şekil 2.4.'de şematik olarak gösterilen PIM'de besleme fazından alıcı faza hedef çözeltinin taşınımını karakterize eden üç ana aşama belirtilmiştir.

İlk aşamada besleme çözeltisi/membran ara yüzeyde sulu durgun tabaka boyunca difüzyondan sonra hedef çözeltisi kompleks yapmak için bu ara yüzeyde taşıyıcı ile reaksiyona girer. Sonrasında bu ara yüzeyden taşınır ve taşıyıcının diğer molekülü ile yer değiştirirler.

İkinci aşamada ise kompleks, alıcı çözeltiliye doğru membran içinden geçer.

Son olarak, membran/alıcı faz ara yüzeyinde kompleks ayrıştır, hedef çözelti alıcı faz içinde serbest kalır. Aslında bu durum besleme çözeltisi/membran ara yüzeyinde meydana gelen prosesin tersidir (Nghiem ve ark., 2006).

Çok yoğun ortamdan az yoğun ortama taşıma olayı için yürütücü güç, membran boyunca karşılıklı taşınan iyonların kimyasal potansiyel konsantrasyon farkıdır. PIM sürecinde hedef çözelti elektronötralityi korumak amacıyla bu iyon çifti olarak taşınmaktadır.

Bu çiftleşmiş taşıma olayı olarak bilinen (Şekil 2.4.) karşılıklı taşıma ya da birlikte taşınım; hedef çözeltilerin ilgili olan iyon taşıma çiftlerinin yönü taşımaya bağlıdır. Buna benzer örnekler PIM sistemlerinde asidik ya da şelat taşıyıcılar dikkate alınarak görülebilir (Aguilar ve ark., 2001, Ulewicz ve ark., 2003, Salazar-Alvarez ve ark., 2005). Bu gibi durumlarda protonların potansiyel gradiyenti membran boyunca metal katyonunun çok yoğun ortamdan az yoğun ortama taşınımı için yürütücü kuvvet olarak pH çözeltisinin ayarlanmasıyla sürdürüldüğü görülebilmektedir.

Aslında, besleme ve alıcı çözeltiler arasındaki pH farkı ile geçirgenlik arasındaki karakteristik ilişki sürekli olarak asidik ve şelat taşıyıcıların kullanımını içeren çalışmalarda ortaya çıkar. Fakat sulu çözelti ile membran fazı arasındaki hedef çözeltinin dağılım oranının çözelti pH'ı ile ilgili olduğu unutulmamalıdır. Pratik olarak, yukarıda özetlenen bu iki yürütücü kuvvetler ayırt edilemeyebilir. Genellikle her ikisi de kompleks ara yüzey taşınım mekanizmasının ayrılmaz bir parçasıdır denilebilir. Biri dağılım oranı farkını vurgular (K_p) diğeri ise membran boyunca çiftleşmiş taşınım iyonlarının potansiyel gradiyentini ortaya koymaktadır (Nghiem ve ark., 2006).

2.7.2. PIM'lerin hazırlanmasında kullanılan temel polimerler

Membranların mekanik dayanımının sağlanmasında temel polimerler çok önemli bir rol oynamaktadırlar. Birden fazla mühendislik alanlarında kullanılan çok sayıda polimer olmasına rağmen, PVC ve CTA şu ana kadar yapılan araştırmalarda kullanılan iki ana polimerdir. Bununla birlikte PVC ve CTA'nın ince bir film şeklinde hazırlanıp kullanılması ve organik çözücü içinde çözünmesine dayanan basit bir yöntem olduğu söylenebilir. Termoplastik polimerler PIM'in yapısını oluşturmaktadır. (Billmeyer, 1984). Polimerler lineer zincirlerden meydana gelir. Çünkü bu zincirler arasında çapraz bağlar yoktur, bu zincirler uygun organik çözücülerde çözülebilmektedirler. Moleküller arası kuvvetin bir kombinasyonu termoplastik ince film membranın mekanik dayanıklılığını oluşturur. İlk olarak katı membranda materyalin esnekliğini yüksek moleküller arası kuvvetler belirlemektedir. İkinci olarak, çözücü içinde buharlaşması gibi esnek polimer liflerinin düzensiz (rastgele) difüzyonu da belirleyici bir faktördür. Sonuçta, çok kararlı ince bir filmde herhangi bir moleküller arası kovalent bağ olmamasına rağmen yapının bozunup ayrışması uzun bir zaman diliminde oluşmaktadır. Tablo 2.5.'de PIM'de kullanılan bazı polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ya da erime sıcaklığı (T_e) ile birlikte molekül ağırlığı değerleri de verilmiştir (Xu ve ark. 2004, Gardner ve ark. 2004, Aharoni, 1983, Flory, 1953 ve Billmeyer, 1984).

Tablo 2.5. PIM'de çoğunlukla kullanılan üç polimerin fiziksel özellikleri

Polimer	PIM'de kullanılan molekül ağırlığı (kDa) (MW)	Kritik Molekül Ağırlığı (MWc)	$T_g(C^0)$	$T_e(C^0)$
Polivinil klorür (PVC)	90 – 180	12,7	80	-
Selüloz triasetat (CTA)	72 – 74	17,3	-	302
Selüloz tribütrat (CTB)	120	47,4	-	207

CTA polar bir polimerdir. Hidroksil ve asetil gruplarının sayısı ile yüksek hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahiptir. PVC'de C-Cl fonksiyonel grubu, polar ve

spesifik dağılım kuvvetleri olmayan moleküler arası etkileşimler baskındır. Bu nedenle, CTA genel olarak yüksek kristal yapıdadır. PVC küçük kristallik derecesi sebebiyle amorf bir polimerdir ve CTA'da az miktar hidrat bulunmaktadır. PVC'de hemen hemen hiç bulunmaz. CTA ve diğer selüloz türevlerinin bu hidrasyon özelliği onları özellikle asidik ortamda hidrolize olabilecek hale getirmektedir. Bunun yanında PIM uygulamaları için özellikle yararlı olan selüloz bazlı polimerlerin ısı dayanımı oldukça fazladır (Flory, 1953).

Temel polimerler membrana sadece mekanik destek sağlar. Kütleli özellikleri membranın metal iyon transferini yöneten önemli bir faktör olarak karşımıza çıkar. Belirli fiziksel parametreler üzerine dayanan polimerlerin kütleli özelliklerini kesinlikle tahmin etmek mümkün değildir. Fakat amorf polimer için T_g ya da kristal polimer için T_e saf polimerin mikroyapısal karakterini, esnekliğini karakterize etmede çok yararlıdır. Herhangi bir termoplastik polimerde hem amorf hem de kristal etkilerin var olduğunu belirtmek gereklidir (Nghiem, 2006).

Polimer T_g 'in altında, katı ve camsıdır. Tek tek kendi konformasyonlarını polimer bağları değiştiremezler. Bu şartlarda membranın metal iyonlarını taşımada yetersiz olduğu düşünülebilmektedir. Bu nedenle polimere plastikleştirici eklenerek T_g değerini düşürmek ve daha esnek ve daha az kırılabilir membranlar yapmak amaçlanır. Aslında plastikleştiricisiz saf polimerin T_g ya da T_e değerleri çoğunlukla oda sıcaklığından daha yüksektir denilebilir (Tablo 2.5.). Sonuçta literatürde belirtildiği gibi bütün PIM'ler plastikleştirici içermektedirler. Taşıyıcı da plastikleştirici gibi hareket edebilmektedir.

2.7.3. Taşıyıcılar

PIM'de taşıma; iyon değiştirici ya da kompleksleştirici maddeyle yapılmaktadır. Taşıyıcı ile metal iyonu arasındaki kompleks ya da iyon çifti membran boyunca metal iyon taşınmasını kolaylaştırmaktadır. Ekstraksiyon çözücü reaktifleri bazik, asidik ve şelat, nötr ya da çözücü ve makrosiklik grupların tümü PIM'de çalışılmıştır.

PIM üzerine yapılmış olan çalışmaların birçoğunda taşıyıcı olarak yeni sentezlenen reaktifler kullanılmasına karşın piyasada bulunan hazır reaktifler de kullanılmaktadır.

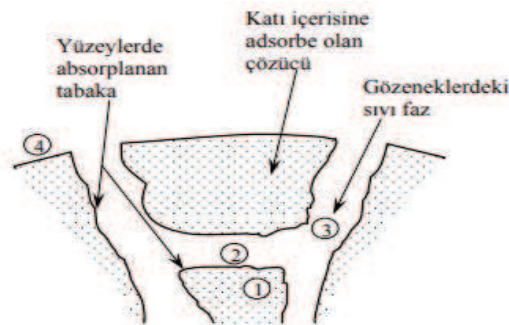
PIM araştırmalarının temel amacı; ekstraksiyon verimini, ilgili çözücü ekstraksiyon sisteminin seçiciliğini artırıp, membran akısını maksimuma ulaştırmaktır.

Bazık, asidik taşıyıcılar çözücü ekstraksiyonunda yaygın olan reaktiflerdir. Birden fazla hidrometalurjik uygulamalarda endüstride çok sayıda kullanılmıştır (Stevens ve ark., 1997; Stevens ve ark., 2001; Cox, 2004).

Taşımanın verimliliği membran seçiciliğine ek olarak PIM için başka önemli bir husus olmaktadır. Taşıyıcının moleküler yapısı membranda bulunan çözünenin taşınım oranını büyük bir ölçüde etkiler.

2.8. Adsorpsiyonun Temel Tanımı

Bir yüzey veya yüzey ara kesiti üzerinde kirletici maddenin birikimi ve derişiminin artması olayına adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon atıksu ve su arıtımında bir sıvı ile bir katı arasında gerçekleşmektedir. Adsorplanan veya adsorbat yüzeyde tutulan maddeye denilmektedir. Yüzeyinde tutan maddeye de adsorban ya da adsorbent denilmektedir.



Şekil 2.5. Bir adsorban taneciğinde adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyonun temel işleyişi, ayrılacak olan maddenin çözücünden uzaklaşma özelliğine bağlıdır. Bunun yanında katıya duyduğu ilgiye de bağlıdır. Bu tür sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu önem taşımaktadır. Çözünürlük

adsorpsiyon için, önem taşımaktadır. Çözeltilerden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı-sıvı fazdaki maddelerinin derişimleri arasında canlı bir denge oluşur. Maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki adsorpsiyon verimi açısından önem taşımaktadır (Akgün, 1999). Fiziksel adsorpsiyon çevre mühendisliği uygulamalarında daha çok kullanılmaktadır (Keskinler ve ark., 1994).

2.9. Konu İle İlgili Yapılmış Çalışmalar

Son birkaç yılda, organik kirlilik kontrolünün, membran ayrılmasıyla uygulamaları kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (S. Sachdeva ve ark., 2009; O. Kebiche-Senhadji ve ark., 2010). Membran ile ayırım, sonuç olarak geleneksel ayırma sistemlerinin çoğunluğunun yerini alması beklenen nispeten yeni bir ayırma yöntemidir. Son zamanlarda, Muthuraman ve membranlar ile katyonik boya ekstraksiyonunu incelemiştir. (G. Muthuraman ve ark., 2009; G. Muthuraman ve T.T. Teng; 2009) H. Hu ve ark., sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile boyaların geri kazanımı ile çalışmaları mevcuttur.

Sıvı membran ile atık sudan boyaların ekstraksiyonu geliştirilmiştir. Emülsiyon sıvı membran ile sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boyaların ekstraksiyonu üzerine çalışmalar mevcuttur (C. Das ve ark., 2008; O. Hamdaoui ve ark., 2010). Anyonik reaktif boyarmaddelerin uzaklaştırılması anyon değişim membranları adsorbe edici olarak kullanılan, Liu ve ark. tarafından bildirilmiştir. (C.H. Liu ve ark., 2007); Wu ve ark. (J.S. Wu ve ark., 2008) katyonik bir boya (metil violet 2B) içeren sudan katyon değişim membranı kullanarak ekstraksiyonu gerçekleştirmiştir.

Dâas ve ark. (A. Daas ve ark., 2010) emülsiyon tipi sıvı membranlarla (ELM) sulu çözeltilerden bir anyonik diazo direk boyası olan Congo kırmızısı (CR)'nın ekstraksiyonunu inceledi. Shanthana Lakshmi ve ark. (D. Shanthana Lakshmi ve ark., 2015) polimer içerikli membranı bir sıvı iyonik 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ile yüklenen polietersulfon (PES) kullanılarak çözücü olmadan indüklenen faz ayırımı (NIPS) vasıtasıyla hazırladı. Bir model anyonik boya olarak reaktif blue 19 (RB19)'un giderilmesi için bu PIM'i kullandılar.

Aksoy (T. Aksoy, 2011) çalışmasında, suda çözünebilir kaliksaren (B. Göze, 2013; G. Muthuraman ve ark., 2009) türevlerinin sentezini ve seçilmiş bazı toksik aromatik aminler ve azo boyaların katı-sıvı ekstraksiyonunu gerçekleştirdi. Bozkan (H. Bozkan, 2012) çalışmasında “Metilen Mavisi ve Kristal Violet” boyarmaddeleri ile hazırlanan sulu çözeltinin arıtılması için adsorpsiyon yöntemini ve adsorbent olarak pirina kullanmıştır.

C. Demirtaş (C. Demirtaş, 2015) çalışmasında reaktif boyarmaddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black-B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın, tanecik boyut aralığının, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine etkisini kesikli çalkalamalı sistemde incelemiştir. M. Çelebi (M. Çelebi ve ark., 2015) çalışmasında, Basic Yellow 28 katyonik boyası ticari olarak üretilen perflorkarbon esaslı polimer ile farklı koşullarda giderilmesini incelemiştir. Hatice Hande Mert ve Sinan Şen (H.H. Mert ve ark., 2016) temiz poli HIPE'ye kıyasla yaklaşık %260 daha yüksek boya adsorpsiyon kapasitesine ve en yüksek başlangıç düşüş sıcaklığına sahip olması için ağırlıkça %0.25 modifiye nanotüp ve hacimce %2 yüzey aktif maddeyi içeren bileşim kullanıldı. Muthuraman ve ark. (G. Muthuraman ve ark., 2006) bitkisel yağlar emdirilmiş düz bir tabaka polipropilen (PP) destekli teflon membranı, katyonik bir boya olan Astacryl'in taşınmasında kullandı. Sulu çözeltilerden boyaları geri kazanmada bitkisel yağların etkili olduğunu göstermişlerdir.

Boyaların kinetik çalışmaları, adsorpsiyon ve boyarmadde ekstraksiyonu üzerine birçok araştırma yapılmıştır. E. Demirbaş ve ark. sulu çözeltilerden reaktif mavi 21 (RB21)'in uçucu kül (FA) ve sepiolit üzerine adsorpsiyonunu çalışmıştır.

Anyonik boyaların sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasını gösteren bir model olarak, azokarmin B'nin (asit boyanın), mikro küre içeriği olan pullulan-graft-poli (3-akrilamidopropil trimetilamonyumklorür), P-g-p APTAC ile adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir.

Constantin ve ark. (M. Constantin ve ark., 2013), polimer kuaterner amonyum gruplarıyla boyaların sülfonat grupları ile etkileşiminin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamıştır

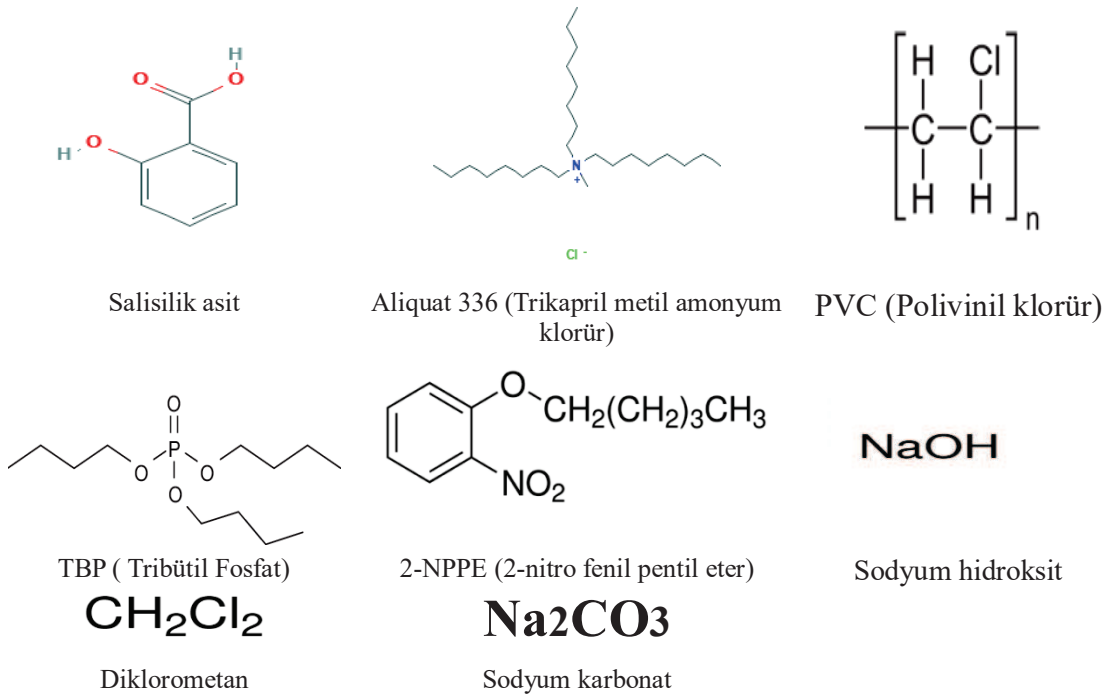
Luo ve ark. (X. Luo ve ark., 2011), toksik ve kanserojen boyaların adsorpsiyonu için yeni moleküler imprint polimerleri (MIP'ler) hazırladılar ve Eosin sarısının sulu çözeltilerden atık malzemeye adsorpsiyonu ve ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir (A. Mittal ve ark., 2013). A. Salima ve ark. (membran CTA, taşıyıcı Aliquat 336 içeren (PIMs)'den anyonik boyalardan Kırmızı Bordecux asit (RBA) (Asit Violet 90) ve Sarı Erionil 127 (JEA)'nın sulu çözeltilerden ekstraksiyonunu gerçekleştirerek adsorpsiyon izotermelerini değerlendirmiştir (A. Salima ve ark., 2014).

Sentetik ve gerçek atık su çözeltilerinden bir bazik boya olan Malahit Yeşil (MG) ekstraksiyonu, polimer içeren membran (PIM) kullanılarak gerçekleştirildi. PIM, baz polimer olarak poli (vinil) klorürden (PVC), ekstraktant olarak bis- (2-etilheksil) fosfattan (B2EHP) ve plastikleştirici olarak dioktil ftalattan (DOP) oluşur. PIM kompozisyonunun optimizasyonundan sonra, elde edilen ortalama ekstraksiyon etkinliği, %98 elde edilmiştir. PIM, Fourier İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) yöntemleri ile karakterize edildi. Bu çalışmada üretilen PIM, mekanik ve kimyasal olarak stabildir.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

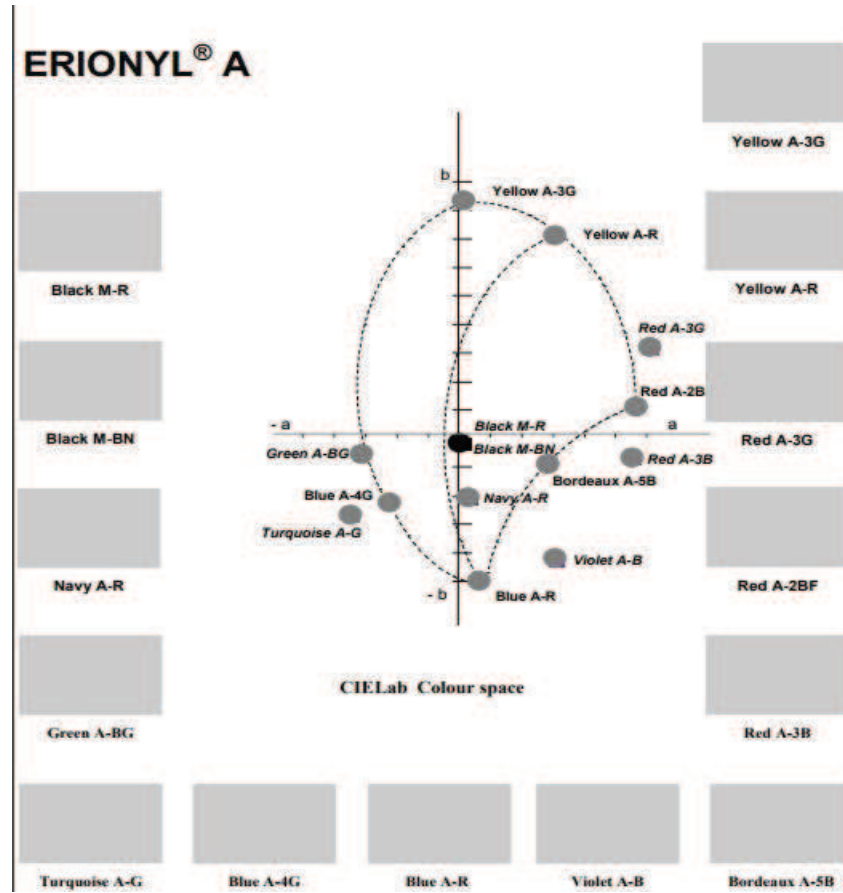
Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Poli vinil klorür (PVC), 2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE), tribütül fosfat (TBP), diklorometan, NaOH, Na₂CO₃, NaCl, HCl Merck firmasından, tetra hidrofuran (THF) Riedel-de Haen'den temin edilmiştir. Ekstraktantlar Aliquat 336 Cognis Corp., (Germany)'dan temin edilmiştir. Bütün stok çözeltiler distile su içinde Erionyl Red A-3G boyar maddesinin çözülmesiyle elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Membran ve sıyırma çözeltisi bileşiminde kullanılan molekül şekilleri

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan asidik (anyonik) boyar maddelerin özellikleri

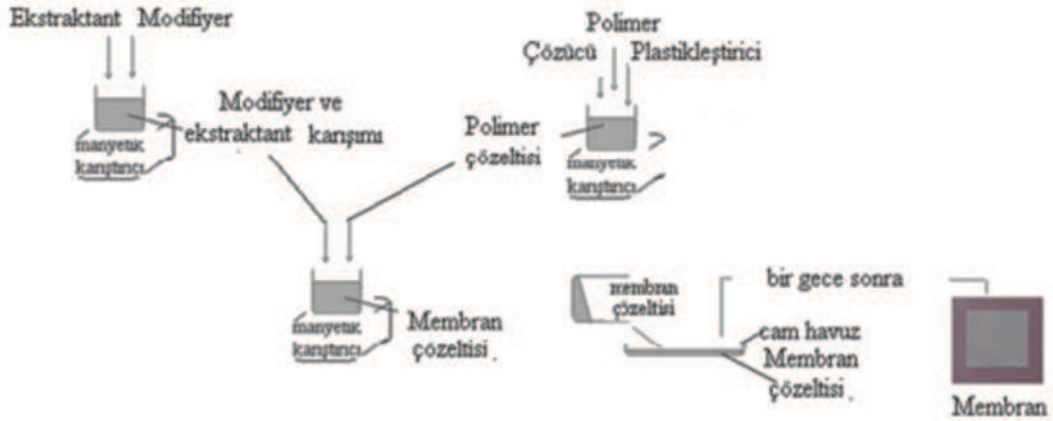
Boyarmadde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Maksimum absorbands dalgaboyu (λ_{max})
Erionyl Red A-3G	717,8	507

Şekil 3.2. Erionyl A boyarmaddesine ait grafik gösterimi (<https://muratsahinli.files.wordpress.com>)

3.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

Membran dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında PVC (480 mg) 70 mL diklormetan içerisinde çözülür. Sonraki adımda 0,1-0,5 mL 2-NPPE ilave edilir. Aliquat 336 ve TBP karıştırıldıktan sonra çözeltiye eklenir. Homojen bir çözelti elde etmek için iki saat boyunca mekanik olarak karıştırılır. Bu karışım cam kare kaba (24 cmx24 cm) yavaş yavaş dökülür. Organik çözücünün buharlaşması için cama dökülen çözelti bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilir. Çözücü

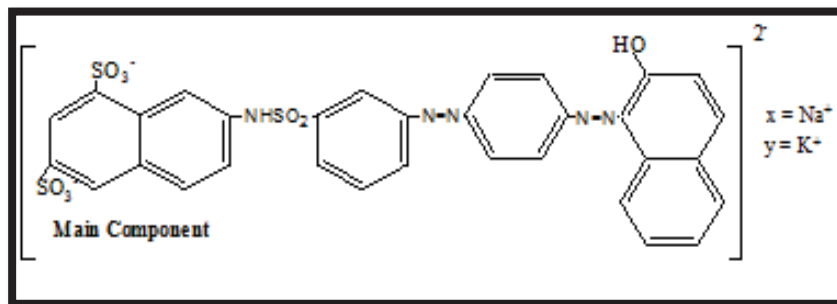
buharlaştırıldıktan sonra soğuk distile su ile yıkanır. Daha sonra membran kabından çıkarılır. Membranın ortalama kalınlığı dijital mikrometre (Salu Tron Combi-D3) ile belirlenir. Polimer içerikli membran laboratuvar ortamında Şekil 3.3.'de resmedilen şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Polimer içerikli membran hazırlanma şeması (Yıldız, Y., 2014)

3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup NaOH, Erionyl Red A-3G, HCl, Na₂CO₃, Salisilik Asit ve H₂SO₄ kimyasalları Merck, Almanya'dan temin edilmiştir. Deneylede kapalı formülü C₃₂H₂₃N₅O₉S₃.xNa.yK ve molekül ağırlığı 717.8 g/mol olan Erionyl Red A-3G Huntsman firmasından satın alınmıştır ve molekül formülü Şekil 3.4.'te verilmiştir. Kimyasal maddelerin karışımı balon joje içerisinde yapılmıştır. Numunelerin analizi için UV-Vis Spektrofotometre (Shimadzu 2600 model) kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Erionyl Red A-3G molekülünün açık formülü (<http://www.huntsman.com>)

Polimer içerikli membran kalınlığının belirlenmesinde, elde edilmiş olan membran kalınlığı kalibrasyon işlemi sonrası, dijital mikrometre (Salu Tron Combi-D3) ile ölçülmüştür.

Membranın yüzey kalınlığının belirlenmesinde ise; taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Jeol), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (Minus K Technology) ve FTIR Spektrofotometresi (Perkim Elmer Spectrum Two Ir) kullanılmıştır.

SEM/EDS analiz fotoğrafları Jeol JSM-6060LV marka cihazı ile yüksek vakum altında 20 kV'de gerçekleştirilmiş ve bunun için toz film halindeki numuneye iletkenlik sağlanması amacıyla önce altın kaplama işlemi yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile 1.000x-10.000x büyütme ve 10 µm - 1000 nm çözünürlük aralığında görüntüler kaydedilmiştir. EDS analizleri de numune üzerinde belirli bir noktaya odaklanıp bu alanın taranması ile görüntülenmiştir.

FT-IR ölçümleri Perkin Elmer Spektrum Two marka cihazı ile 400-4000 cm dalga boyu aralığında yapısındaki fonksiyonel grupların adsorbans değerleri belirlenmiştir. Meydana gelen fonksiyonel grupların yapıları için aydınlatma işlemi yapılmıştır.

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) ölçümlerini Shimadzu UV-2600 Spectrophometer marka cihazı absorpsiyon spektroskopisi bir ışın demetinin bir örnekten geçtikten veya bir örnek yüzeyinden yansıtıldıktan sonraki azalmasını ölçmesi olayıdır. Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını göstermektedir. Ölçüm aralığı 507 nm olarak alınmıştır.

pH ayarlaması Mettler Toledo Seven Compact marka cihaz ile yapılmıştır.

Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), 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 pürüzlülüğünü parametrelerini rakamsal olarak da

verebilir. AFM uygulama alanlar, ince veya kalın film kaplamaları, seramik, kompozitler, camlar, yapay ve biyolojik zarlar, metaller, polimerler veya yarı iletkenlerdir (<http://merkezlab.nku.edu.tr>).

3.4. Deneysel Yöntem

3.4.1. Boyarmadde çözeltilerinin hazırlanması

Stok sulu Erionyl Red A-3G çözeltisi 1000 (mg/L)'lik konsantrasyonda hazırlandı. Standart çözeltiler (1-50 mg/L) ve çalışma çözeltileri (50-5 mg/L) stok çözeltilerden deiyonize su ile (kimyasal direnci: 18 MΩ cm) seyreltme yapılarak hazırlandı. Erionly Red A-3G çözeltilerinin pH ayarlaması 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl çözeltileri kullanılarak yapıldı.

3.4.2. Sulu çözeltiden erionyl red A-3G ekstraksiyonu

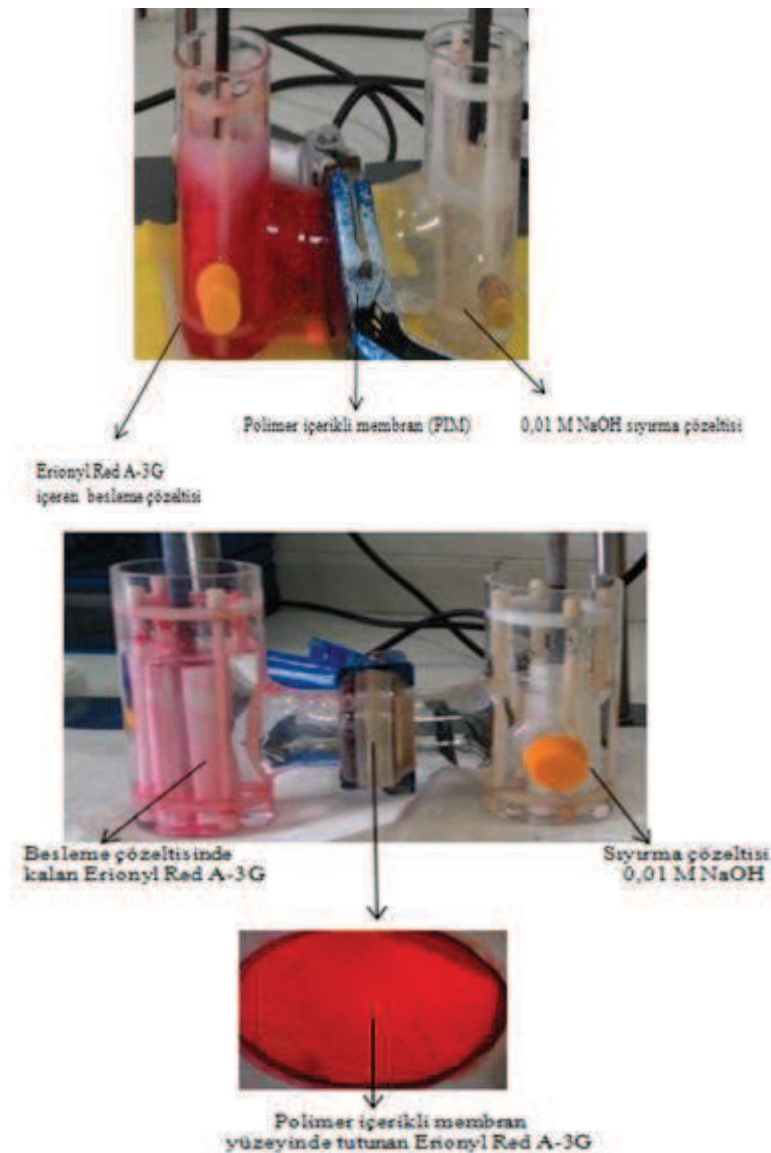
Ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilirken işlem süresi (0-24 saat), boyar madde konsantrasyonu (50 mg/L) ve pH'ı (2,5-5-6,5-7), parametrelerinin etkileri ayrı ayrı olarak belirlenmiştir. Ayrıca 1500-1650 dev/dak.'daki karıştırma hızları dikkate alınarak sıyırma çözeltisi cinsi değiştirilerek NaOH ve Salisilik Asit + NaOH karışımlarının ekstraksiyon verimine etkileri incelenmiştir.

Analizlerde çözeltinin pH'ının etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. İşlem sonunda çözelti konsantrasyonlarının belirlenmesi için Shimadzu Ultraviolet marka UV-Vis spektrofotometre cihazı ile 507 nm dalga boyunda ölçümler yapılmıştır. Çözücü olarak ise destile su ve 1cm'lik quartz küvetler kullanılmıştır.

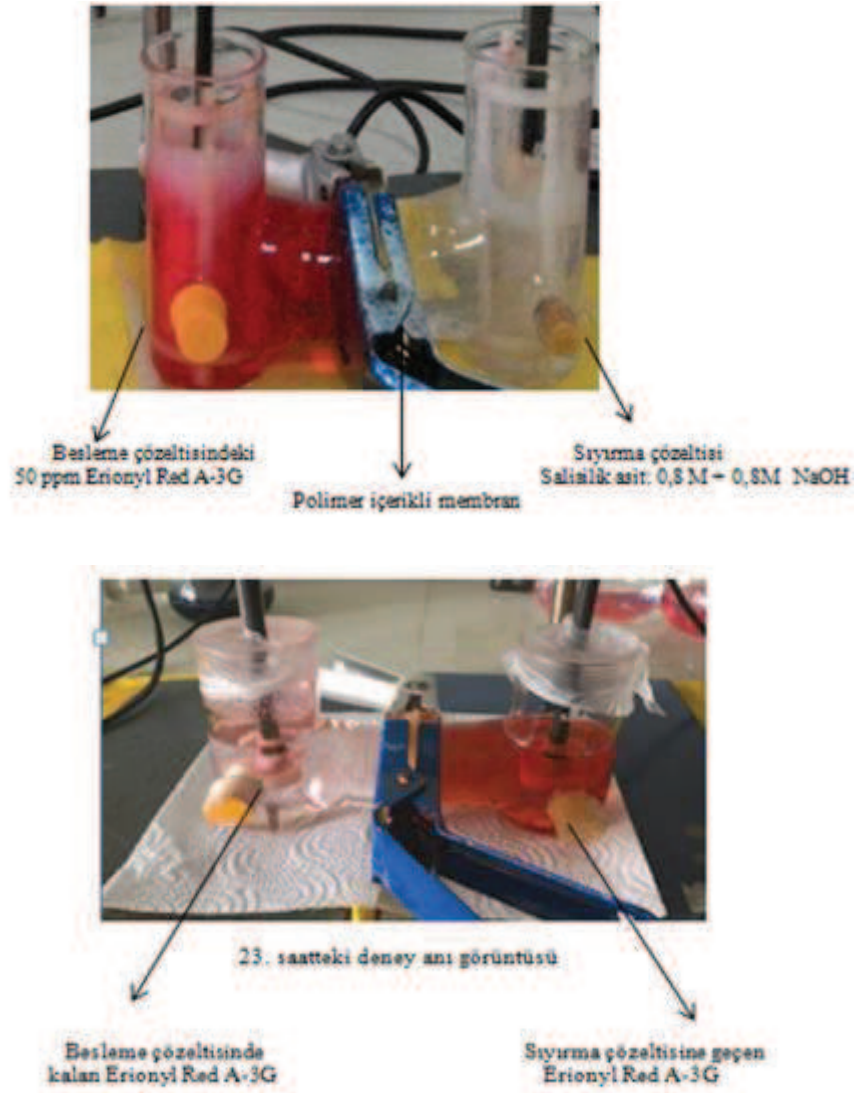
3.4.3. Erionyl red A-3G çalışmaları

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 (boya iyonları, organikler vs. gibi) giderilmesi, ekstraksiyonu veya konsantre hale getirilmesi mümkündür. Asidik boya

(anyonik) olan Erionyl Red A-3G nin seyreltik sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltisi konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı, pH, membran dayanıklılığı gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar araştırılmıştır. Bu parametrelerin besleme çözeltisindeki Erionyl Red A-3G ekstraksiyonuna ve Polivinil klorür (PVC) membran yüzeyinde tutunmasına etki eden parametrelerin her biri ayrı ayrı incelenmiştir.



Şekil 3.5. Deney düzeneklerinin ilk ve son görüntüleri



Şekil 3.6. Deney başlangıcında test hüresinin fotoğrafı (Karıştırma hızı:1000 dev/dak.) ve Deney sonunda (23 saat) test hüresinin fotoğrafı (Sıyırma fazına geçen Erionyl Red A-3G boyar maddesinin 0,8M Salisilik asit + 0,8M NaOH ile ekstraksiyonunun görüntüsü)

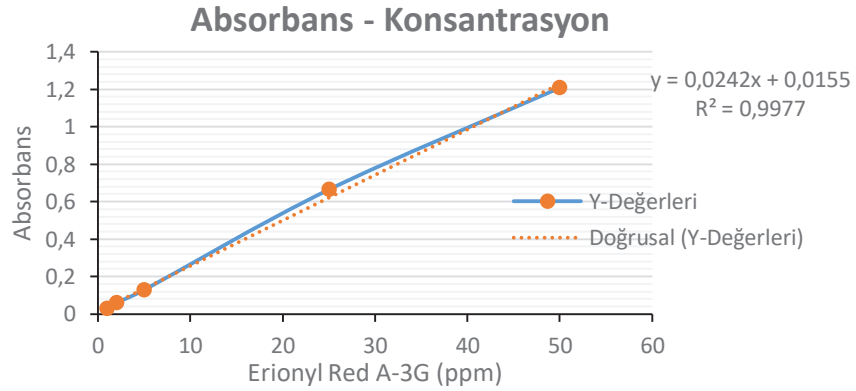
BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Erionyl Red A-3G Boyarmaddesinin UV Spektrofotometresiyle Ölçümü ve Kalibrasyon Grafiği

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan Erionyl Red A-3G çözeltilerinin absorbans değerleri Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Standart Erionyl Red A-3G boyarmaddesinin UV-Vis. ölçümleri alınarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur (Şekil 4.1.).

Tablo 4.1. Deney sonucunda UV-Vis. Spektroskopisinde ölçülen değerler (Erionyl Red A-3G Boyar Maddesi: Dalga boyu: 507 nm)

Konsantrasyon	Absorbans
50 ppm	1.211
25 ppm	0.664
5 ppm	0.128
2 ppm	0.060
1 ppm	0.030



Şekil 4.1. Erionyl Red A-3G için kullanılan kalibrasyon eğrisi

4.2. Aliquat-336 İle Erionyl Red A-3G Ekstraksiyonu

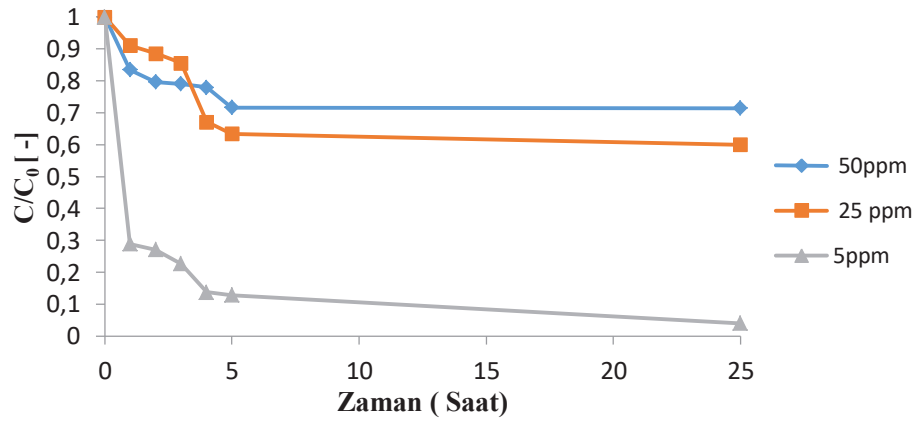
4.2.1. Besleme çözeltisinin konsantrasyonlarının etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336+TBP %40, plastikleştirici: (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücrelerine yerleştirilir. Besleme çözeltisi 50-25-5 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi 0,01 M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde besleme konsantrasyonunun etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.2.'de ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Besleme konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL; Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi PVC; Membran kalınlığı 25 µm]

Süre (saat)	Besleme Konsantrasyonu								
	50ppm			25ppm			5ppm		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	50,0	1	1,239	25,0	1	0,625	5,0	1	0,128
1	42,2	0,83	1,037	23,7	0,94	0,590	1,34	0,28	0,048
2	40,2	0,79	0,990	23,1	0,92	0,574	1,26	0,27	0,046
3	39,9	0,79	0,983	22,3	0,89	0,555	1,05	0,23	0,041
4	39,4	0,77	0,969	17,5	0,69	0,439	0,64	0,14	0,031
5	36,2	0,71	0,892	16,0	0,63	0,402	0,59	0,13	0,03
24	36,1	0,71	0,890	15,7	0,62	0,309	0,19	0,04	0,02



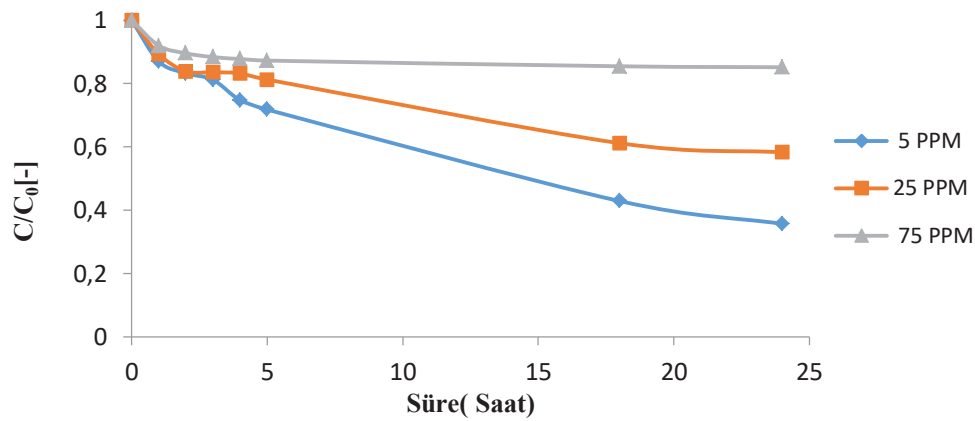
Şekil 4.2. Besleme konsantrasyonunun boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi: PVC (480 mg); Membran kalınlığı 25µm]

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336+TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücrelerine yerleştirilir. Karıştırma hızları 1000 dev/dak., sıyırma çözeltisi konsantrasyonu 0,1 M NaOH seçilerek besleme çözeltisi konsantrasyonu 75-25-5 ppm Erionyl Red A-3G'nin ekstraksiyon etkisi incelenmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinin zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.3. ve Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3. Besleme konsantrasyonlarının boyar madde adsorpsiyonuna etkisi: [Ektraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 75-25-5 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Boyar madde konsantrasyon etkisi								
	5 ppm			25 ppm			75 ppm		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	5,0	1	0,154	25,0	1	0,700	75,0	1	1,658
1	4,97	0,87	0,136	24,2	0,89	0,627	62,5	0,92	1,528
2	4,77	0,83	0,131	23,7	0,839	0,590	60,8	0,89	1,488
3	4,64	0,81	0,128	23,65	0,836	0,588	60,1	0,88	1,469
4	4,27	0,74	0,119	23,57	0,833	0,586	59,6	0,87	1,458
5	4,11	0,71	0,115	22,92	0,813	0,572	59,2	0,86	1,450
18	2,45	0,42	0,075	17,33	0,612	0,435	58,0	0,855	1,420
24	2,04	0,35	0,065	16,50	0,583	0,415	57,8	0,852	1,415



Şekil 4.3. Boyar madde konsantrasyonunun Erionyl Red A-3G ekstraksiyonuna etkisi (besleme): Ektraktant konsantrasyonu (Aliquat 336); Çözücü: Diklorometan; pH: 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 75mg/L-25 mg/L-5mg/L Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1 M NaOH; Polimer cinsi: PVC (480 mg.); Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Membran kalınlığı: 25 µm]

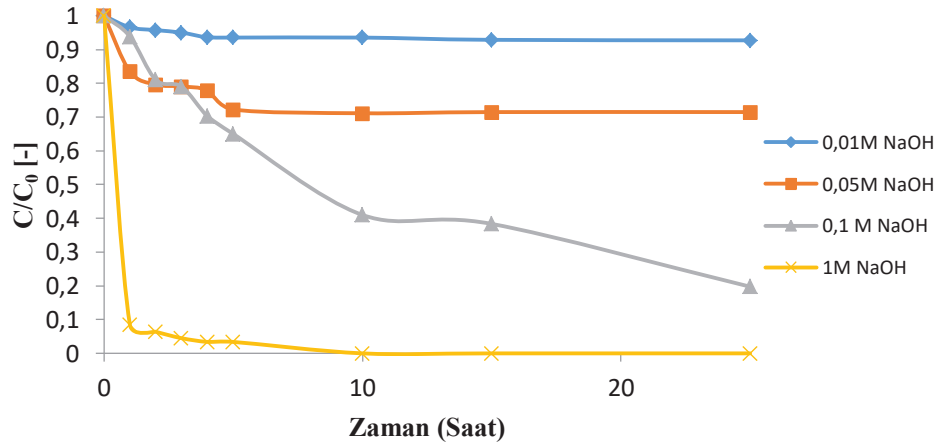
4.2.2. Sıyırma konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 %40 + TBP, plastikleştirici: (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücrelerine yerleştirilir. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01; 0,05; 0,01; 1M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücresinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinin besleme ve sıyırma fazında boya konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş ve Tablo 4.4. ile 4.5. ve Şekil 4.4. ile 4.5.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. Sıyırma konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M; 0,01M; 0,05M;1M; NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi 250 mL; Polimer cinsi PVC; Membran kalınlığı 25µm]

Süre (saat)	Sıyırma Konsantrasyonu (Besleme fazı)											
	0,1 M NaOH			0,05 M NaOH			0,01 M NaOH			1 M NaOH		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/C o (-)	Abs
0	50,5	1	1,238	50,5	1	1,239	50,5	1	1,239	50,5	1	1,238
1	47,4	0,94	1,163	42,2	0,83	1,037	48,8	0,97	1,197	43,3	0,08	1,063
2	40,9	0,81	1,006	40,3	0,79	0,990	48,4	0,96	1,187	2,66	0,06	0,080
3	40,4	0,80	0,995	39,9	0,79	0,983	48,0	0,95	1,178	1,67	0,05	0,056
4	35,2	0,70	0,869	39,4	0,77	0,969	47,3	0,94	1,161	1,09	0,03	0,042
5	32,7	0,65	0,808	36,2	0,72	0,892	47,2	0,93	1,16	1,09	0,03	0,042
10	20,6	0,41	0,515	36,2	0,71	0,89	47,2	0,93	1,16		0,00	
15	19,4	0,38	0,485	36,1	0,71	0,89	47,2	0,92	1,16		0,00	
24	9,9	0,19	0,257	36,1	0,71	0,89	46,8	0,92	1,15		0,00	



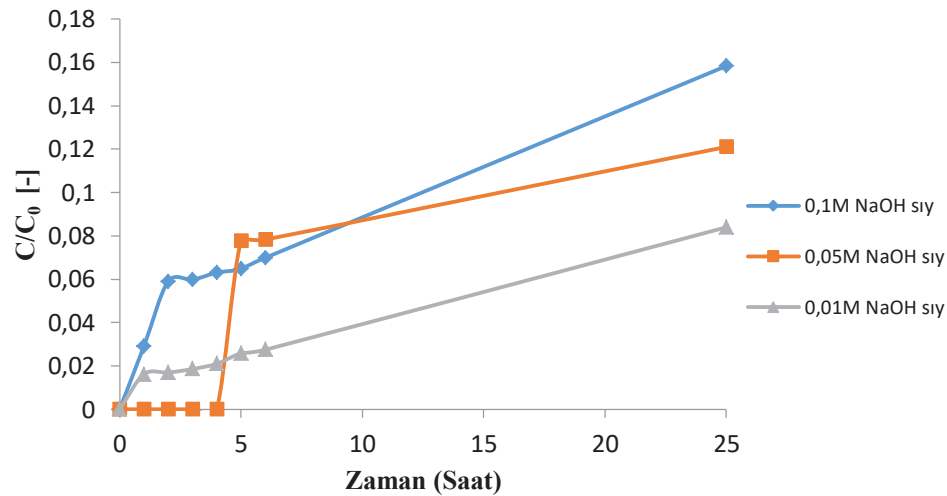
Şekil 4.4. Sıyırma fazı (NaOH) konsantrasyonunun besleme fazındaki boya ekstraksiyonuna etkisi (Besleme); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 1M-0,1M-0,01-0,05 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; (PVC: 480 mg); Polimer cinsi: PVC; Membran kalınlığı:25 µm]

Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01; 0,05; 0,1M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde sıyırma konsantrasyonunun sıyırma ve besleme çözeltisindeki ekstraksiyon etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.4 ile Tablo 4.5.'te ve Şekil 4.4. ile 4.5.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Sıyırma konsantrasyonunun boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; 0,05 M; 0,1 M NaOH, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Sıyırma Konsantrasyonu (Sıyırma fazı)								
	0,1 M NaOH			0,05 M NaOH			0,01 M NaOH		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,84	0,029	0,036	0	0	0	0,185	0,016	0,020
2	2,37	0,058	0,073	0	0	0	0,309	0,017	0,023
3	2,85	0,059	0,074	0	0	0	0,310	0,018	0,023
4	3,87	0,063	0,078	0	0	0	0,433	0,021	0,026
5	3,89	0,064	0,080	3,33	0,077	0,962	0,681	0,025	0,032
6	4,95	0,069	0,086	3,36	0,078	0,097	0,764	0,027	0,034
24	7,45	0,160	0,196	5,55	0,121	0,150	5,14	0,084	0,104



Şekil 4.5. Sıyırma fazı (NaOH) konsantrasyonunun sıyırma fazındaki boya ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M -0,05-0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL;(PVC: 480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]

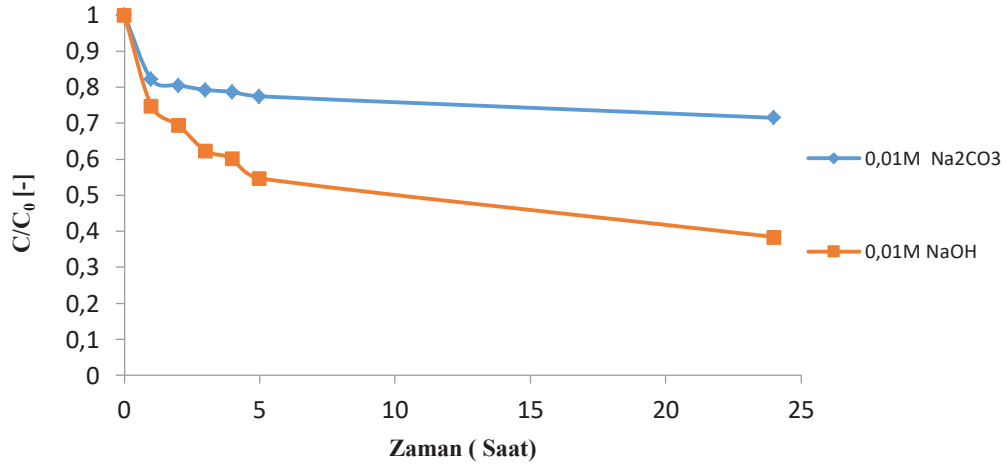
4.2.3. Sıyırma cinsinin ekstraksiyon verimine etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücresine yerleştirilir. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01M NaOH ile 0,01 M Na₂CO₃ ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücresinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde sıyırma cinsinin besleme çözeltisindeki ekstraksiyon etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.6. ve Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.6. Sıyırma cinsinin boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Sıyırma cinsi					
	0,01 M NaOH			0,01 M Na ₂ CO ₃		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	50,0	1	1.211	50,0	1	1.211
1	39,73	0,82	0.891	36.18	0.75	0.977
2	38,94	0,80	0.828	33.57	0,69	0.958
3	38,32	0,79	0.745	30.14	0,62	0.943
4	38,03	0,78	0.699	28.24	0,58	0.936
5	37,45	0,77	0.654	26.38	0,55	0.922
24	34,56	0,71	0.465	18.57	0,38	0.852



Şekil 4.6. Sıyırma cinsinin boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ektraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; 0,01M Na₂CO₃; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; ;Polimer cinsi: PVC (480 mg); Membran kalınlığı: 25µm]

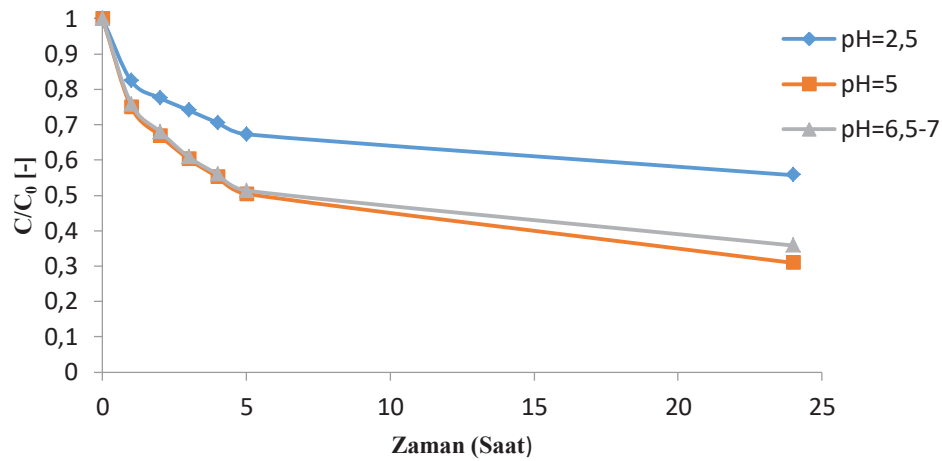
4.2.4. Besleme pH'nın erionyl red A-3G ekstraksiyonuna etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücrelerine yerleştirilir. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, besleme pH'ı 2,5-5-7, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01M; NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde besleme pH'nın besleme çözeltisindeki ekstraksiyon etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.7. ve Şekil 4.7.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.7. Besleme pH'ının boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 2,5;5;6,5-7; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Besleme pH'ı								
	pH=2,5			pH=5			pH=6,5-7		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	48,2	1	1,183	49,2	1	1,208	51,1	1	1,251
1	39,7	0,82	0,977	36,9	0,75	0,909	38,7	0,76	0,952
2	37,4	0,78	0,921	32,9	0,67	0,813	34,7	0,68	0,856
3	35,7	0,74	0,880	29,7	0,61	0,734	31,1	0,60	0,767
4	34,0	0,71	0,839	27,2	0,55	0,674	28,6	0,56	0,707
5	32,5	0,67	0,801	25,0	0,50	0,617	26,2	0,51	0,650
24	26,9	0,56	0,666	15,2	0,31	0,384	18,3	0,35	0,458



Şekil 4.7. Besleme Çözeltisi pH'sının besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH:2,5-5-6,5-7; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (PVC: 480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]

4.2.5. Karıştırma hızının erionyl red A-3G ekstraksiyonuna etkisi;

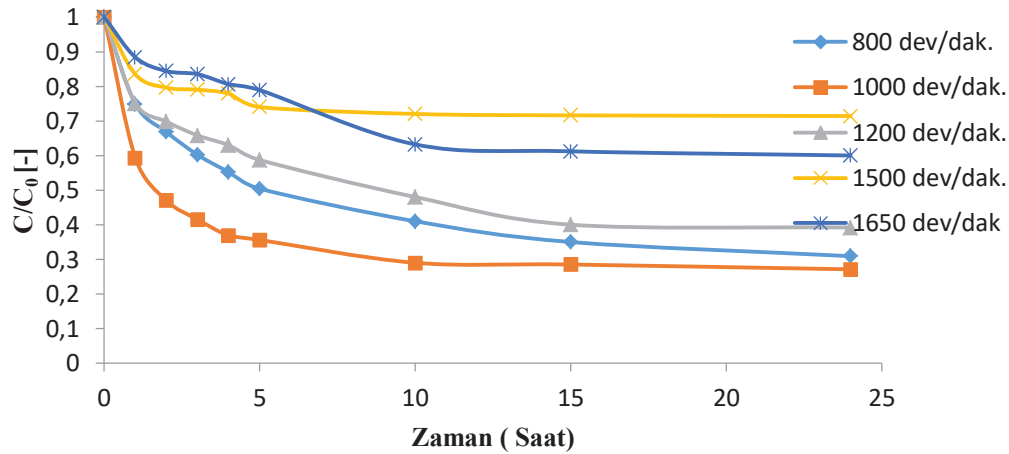
PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücresine yerleştirilir. Karıştırma hızları 800-1000-1200-

1500-1650 dev/dak. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde karıştırma hızlarının besleme çözeltisindeki ekstraksiyon-adsorpsiyon etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.8. ve Şekil 4.8.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8. Karıştırma hızının boya ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 800 dev/dak; 1000 dev/dak; 1200 dev/dak; 1500 dev/dak; 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Karıştırma Hızı (Besleme fazı)														
	800 dev/dk.			1000 dev/dk			1200 dev/dk			1500 dev/dk			1650 dev/dk		
	C, mg/ L	C/Co (-)	Abs	C, mg /L	C/Co (-)	Abs	C, mg/ L	C/Co (-)	Abs	C, mg /L	C/Co (-)	Abs	C, mg /L	C/Co (-)	Abs
0	49	1	1,21	50	1	1,24	48	1	1,19	50	1	1,29	50	1	1,24
1	36	0,75	0,90	30	0,59	0,74	36	0,75	0,89	42	0,83	1,03	45	0,88	1,10
2	33	0,67	0,81	24	0,47	0,59	34	0,69	0,83	40	0,80	0,99	43	0,84	1,05
3	30	0,60	0,73	21	0,41	0,52	30	0,65	0,75	40	0,79	0,98	41	0,83	1,04
4	27	0,55	0,67	19	0,37	0,47	29	0,63	0,68	39	0,78	0,96	32	0,81	1,01
5	25	0,50	0,62	18	0,35	0,40	28	0,58	0,65	38	0,74	0,89	31	0,78	0,79
10	23	0,41	0,59	15	0,26	0,36	21	0,48	0,56	37	0,72	0,89	31	0,63	0,76
15	20	0,35	0,49	14	0,25	0,39	20	0,40	0,51	36	0,71	0,89	31	0,61	0,75
24	15	0,30	0,38	11	0,21	0,27	18	0,39	0,46	35	0,71	0,89	30	0,60	0,74



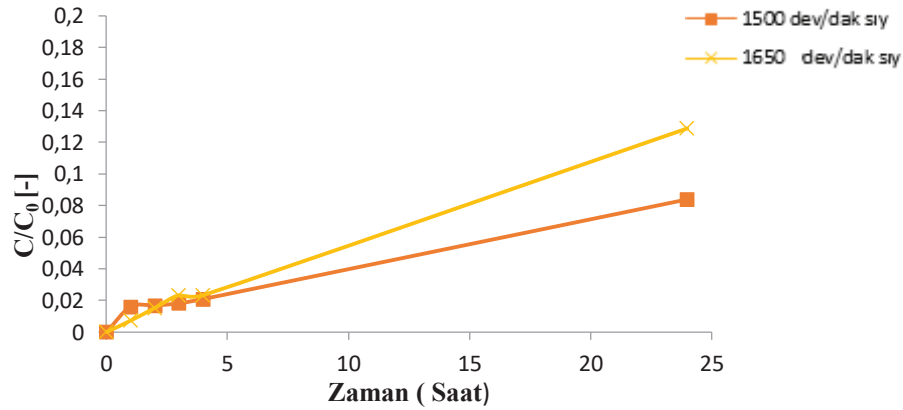
Şekil 4.8. Karıştırma hızının boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; karıştırma hızı: 800-1000-1200-1500-1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı: 25 µm]

Karıştırma hızı 1500-1650 dev/dak. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,01M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücresinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde boyar madde ekstraksiyonuna bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.9. ve Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Boyar madde ekstraksiyonu ve karıştırma hızının (besleme ve sıyırma fazında) boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; 1650 dev/dk.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Karıştırma Hızı (Sıyırma fazı)					
	1500 dev/dak (sıy)			1650 dev/dak (sıy)		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	0	0	0	0	0	0
1	0,185	0,016	0,020	0	0,007	0,09
2	0,309	0,017	0,021	0,14	0,020	0,09
3	0,310	0,018	0,023	0,55	0,023	0,029
4	0,433	0,021	0,026	0,55	0,023	0,029
24	5,144	0,084	0,104	5,97	0,128	0,160



Şekil 4.9. Boyar madde ekstraksiyonu ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500-1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M NaOH; Süre; 24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500-1650 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; PVC; Polimer cinsi: PVC; (480 mg) Membran kalınlığı: 25 µm]

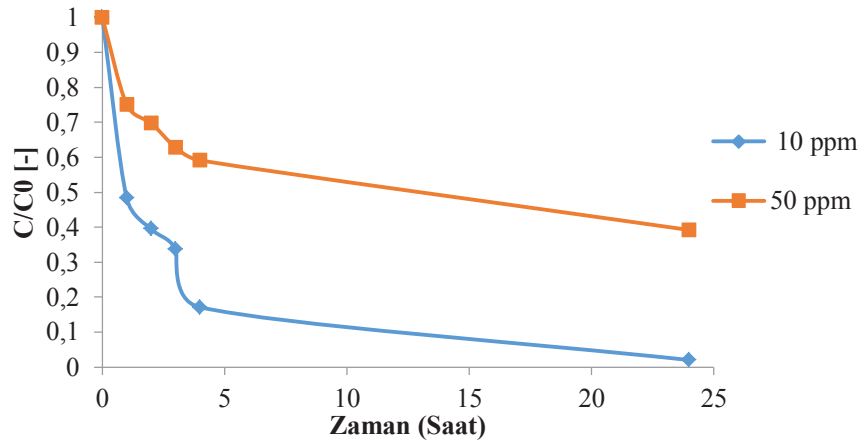
4.2.6. Besleme faz konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücresine yerleştirilir. Boya konsantrasyonu değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 1200 dev/dak. besleme çözeltisi 10-50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu 0,01M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücresinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde boyanın konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.10. ve Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01 M; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50-10 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Besleme Konsantrasyonu					
	10 ppm (bes)			50 ppm (bes)		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	10,0	1	0,298	50,0	1	1.211
1	5,30	0,483	0,144	36,17	0,75	0.891
2	4,23	0,395	0,118	33,57	0,69	0.828
3	3,53	0,338	0,101	30,14	0,63	0.745
4	1,46	0,171	0,051	28,32	0,59	0.699
24	0,0	0,020	0,006	18,57	0,39	0.465



Şekil 4.10. Boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi: pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1200 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu:0,01M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L-10mg/L Erionyl Red A-3G; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; PVC: 480 mg; Polimer cinsi: PVC; Membran kalınlığı:25 µm]

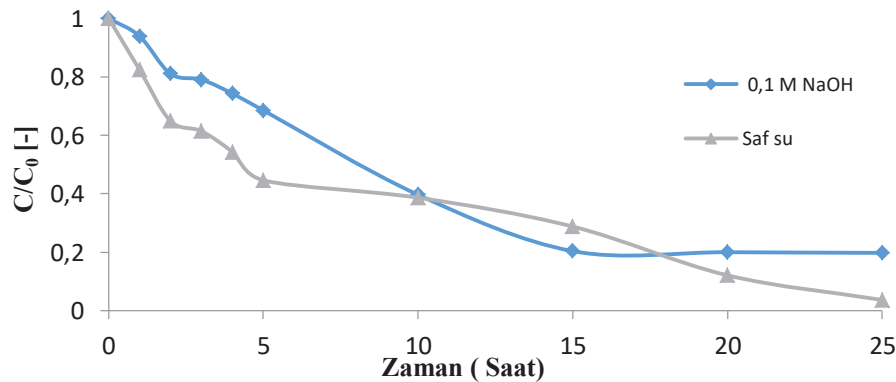
4.2.7. Sıyırma cinslerinin boyarmadde ekstraksiyonuna etkisi

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır.

Test hücrelerine yerleştirilir. Boyanın konsantrasyonu için karıştırma hızı 1500 dev/dak. besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,1M NaOH; Saf su ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.11. Sıyırma cinslerinin boyar madde ekstraksiyonunda zamana bağlı olarak etkisi: [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M NaOH; Saf su; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25 μ m]

Süre (saat)	Sıyırma Cinsleri					
	0,1 M NaOH			Saf su		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	50,52	1	1,238	52,6	1	1,290
1	47,42	0,94	1,163	43,3	0,82	1,063
2	40,92	0,81	1,006	33,9	0,65	0,837
3	40,47	0,80	0,995	32,1	0,61	0,792
4	35,27	0,70	0,869	28,3	0,54	0,700
5	32,75	0,65	0,808	23,1	0,44	0,575
10	20,64	0,41	0,515	20,5	0,39	0,512
15	19,40	0,38	0,485	19,48	0,37	0,487
24	9,98	0,19	0,257	1,30	0,04	0,047



Şekil 4.11. Sıyırma cinsinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme); pH:5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1500 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,1M NaOH; Saf su; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 μ m]

4.2.8. Membran dayanıklılığı ve boyarmadde ekstraksiyonu

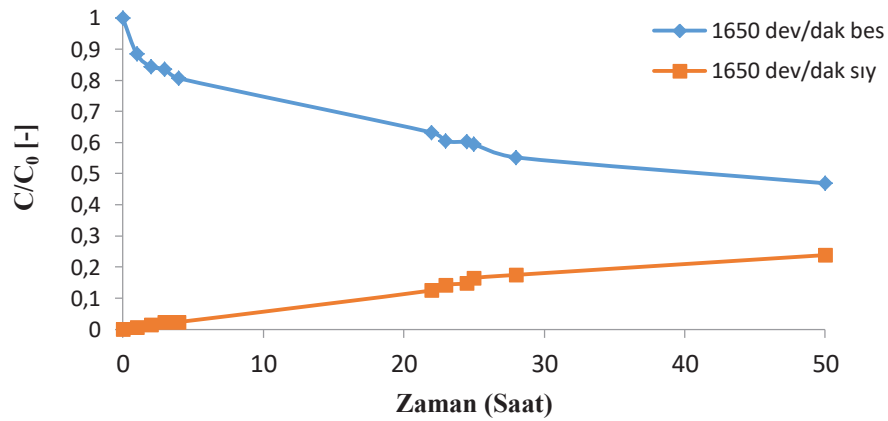
PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL diklorometan içeren membran destek hazırlanır. Test hücresine yerleştirilir. Membran dayanıklılığına bakılması için test hücresi çalışır vaziyette 2 gün bırakıldı. Karıştırma hızı 1650 dev/dak. Besleme

çözeltilisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltilisi konsantrasyonları 0,01M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücrelerinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltilisinde membran dayanıklılığı etkisine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.12. ve Şekil 4.12.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.12. Membran dayanıklılığı ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazında boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltilisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Süre;50 saat; Besleme çözeltilisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Besleme çözeltilisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltilisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı: 25 µm]

Süre (saat)	Membran dayanıklılığı 50 saat					
	1650 dev/dk (bes)			1650 dev/dk (sıy)		
	C, mg/L	C/Co (-)	Abs	C, mg/L	C/Co (-)	Abs
0	50,6	1	1,242	0	0	0,000
1	44,8	0,88	1,100	0	0,007	0,000
2	42,8	0,84	1,051	0,14	0,020	0,020
3	42,3	0,83	1,040	0,55	0,023	0,030
4	41,0	0,81	1,005	0,55	0,023	0,030
22	32,0	0,63	0,791	5,76	0,124	0,160
23	30,6	0,604	0,757	6,67	0,142	0,177
24,5	30,5	0,602	0,755	6,96	0,148	0,184
25	30,2	0,595	0,746	7,83	0,165	0,205
50	23,8	0,469	0,591	11,6	0,238	0,296



Şekil 4.12. Membran dayanıklılığı ve karıştırma hızının besleme ve sıyırma fazında boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: 0,01M NaOH; Süre;50 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1650 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı: 25 µm]

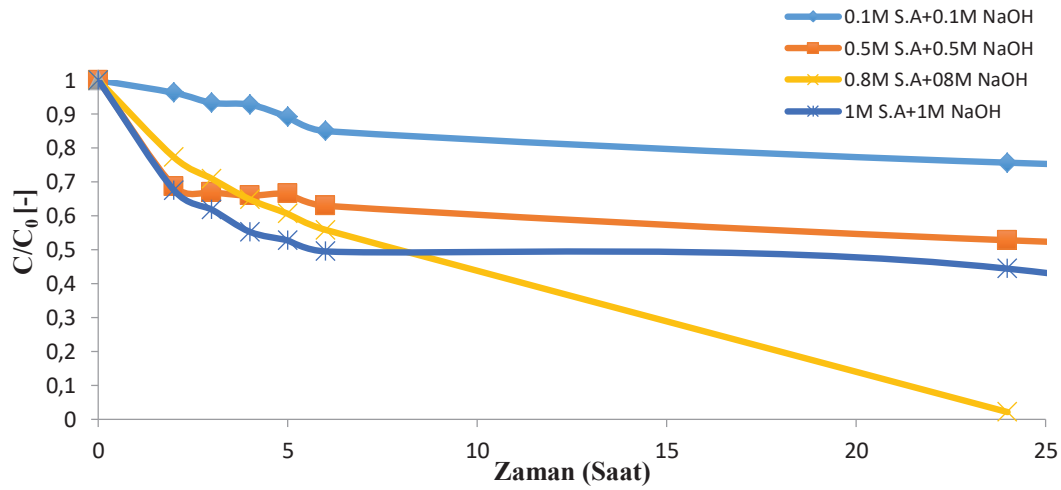
4.2.9. Sıyırma çözeltisinin ekstraksiyona etkisi (salisilik asit, NaOH karışımı)

PVC (Poli-vinil klorür): %60 (w/w), taşıyıcı: Aliquat-336 + TBP %40, plastikleştirici: 0,2 mL (2-NPPE), Çözücü: 70 mL kloroform içeren membran destek hazırlanır. Test hücre sine yerleştirilir. Ekstraksiyon verimliliğine bakılması için test hücresi çalışır vaziyette 24 saat bırakıldı. Karıştırma hızı 1000 dev/dak. Besleme çözeltisi 50 ppm Erionyl Red A-3G, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları 0,1M; 0,5M; 0,8M; 1M NaOH ile ekstraksiyon deneyi gerçekleştirilmiştir.

Test hücresinde bulunan Erionyl Red A-3G boyarmadde çözeltisinde ekstraksiyon verimliliğine bakılarak zamana bağlı olarak değişimleri incelenmiş Tablo 4.13. ile Şekil 4.13.'te ve Tablo 4.14. ile Şekil 4.14.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Sıyırma çözeltisinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk.; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M +1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M + 0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M + 0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

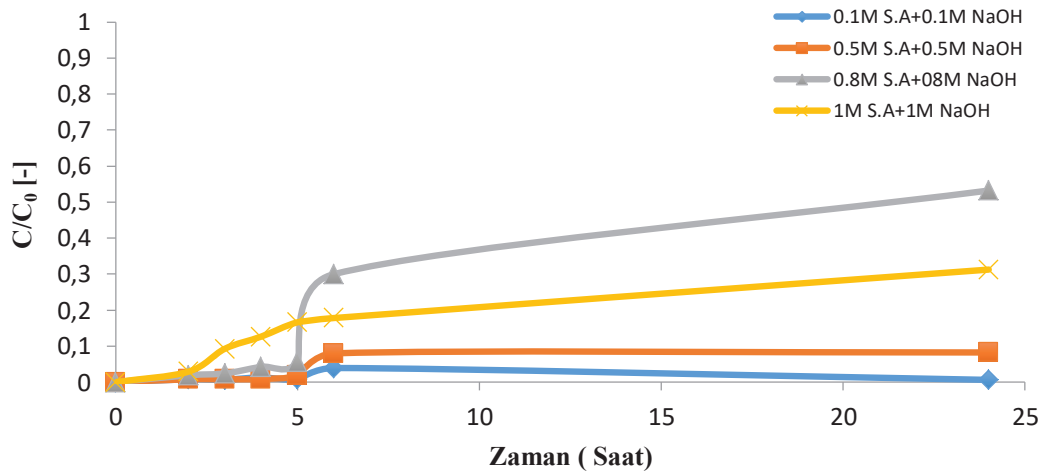
Süre (saat)	0,1M Salisilik Asit	0,5M Salisilik Asit	0,8M Salisilik Asit	1M Salisilik Asit
	+ 0,1M NaOH	+ 0,5M NaOH	+ 0,8M NaOH	+ 1M NaOH
0	1	1	1	1
2	0,96	0,68	0,77	0,67
3	0,93	0,67	0,71	0,62
4	0,92	0,66	0,65	0,55
5	0,89	0,66	0,61	0,53
6	0,85	0,63	0,56	0,50
24	0,75	0,53	0,02	0,44



Şekil 4.13. Sıyırma çözeltisinin besleme fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Besleme): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M +1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M +0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M+0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M +0,1M NaOH; Süre; 24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı:25 µm]

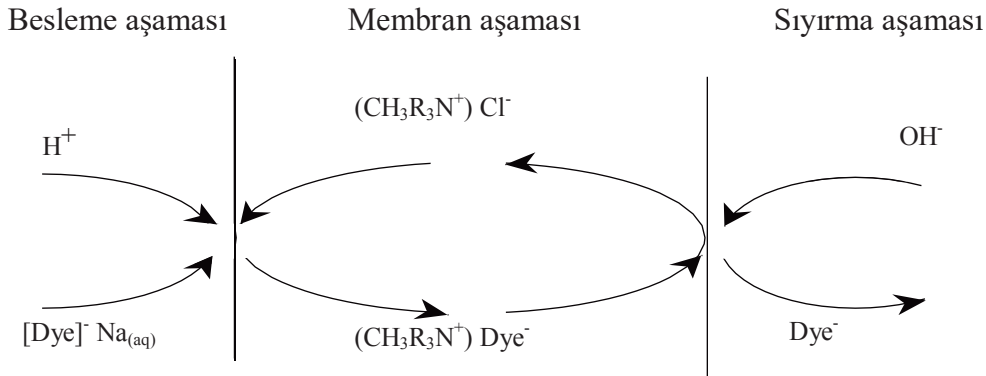
Tablo 4.14. Sıyırma çözeltisinin sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): [Ekstraktant Cinsi: Aliquat 336; Plastikleştirici (2-NPPE): 0,2 mL, Çözücü: Diklorometan, pH: 5; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dk; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M + 1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M + 0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M + 0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer Cinsi: PVC; Membran kalınlığı: 25µm]

Süre (saat)	Salisilik Asit: 0,1 M + NaOH: 0,1 M	Salisilik Asit: 0,5 M + NaOH: 0,5 M	Salisilik Asit: 0,8M + NaOH: 0,8M	Salisilik Asit: 1 M + NaOH: 1M
0	0	0	0	0
2	0,008	0,008	0,019	0,029
3	0,007	0,008	0,024	0,092
4	0,013	0,009	0,042	0,126
5	0,008	0,019	0,056	0,166
6	0,039	0,080	0,300	0,178
24	0,006	0,082	0,532	0,312



Şekil 4.14. Sıyırma çözeltisinin sıyırma fazındaki boya (Erionyl Red A-3G) ekstraksiyonuna etkisi (Sıyırma): pH: 5; Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: Salisilik asit: 1M + 1M NaOH; Salisilik asit: 0,8M + 0,8M NaOH; Salisilik asit: 0,5M + 0,5M NaOH; Salisilik asit: 0,1M + 0,1M NaOH; Süre; 24 saat; Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 dev/dak; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: 50 mg/L; Plastikleştirici (NPPE): 0,2 mL; Besleme çözeltisi hacmi: 250 mL; Sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL; Polimer cinsi: PVC; (480 mg); Membran kalınlığı: 25 µm]

4.2.10. Sıyırma çözeltisi salisilik asit ve NaOH karışımı taşınım mekanizması



Şekil 4.15. PIM'den boya taşınmasının şematik gösterimi

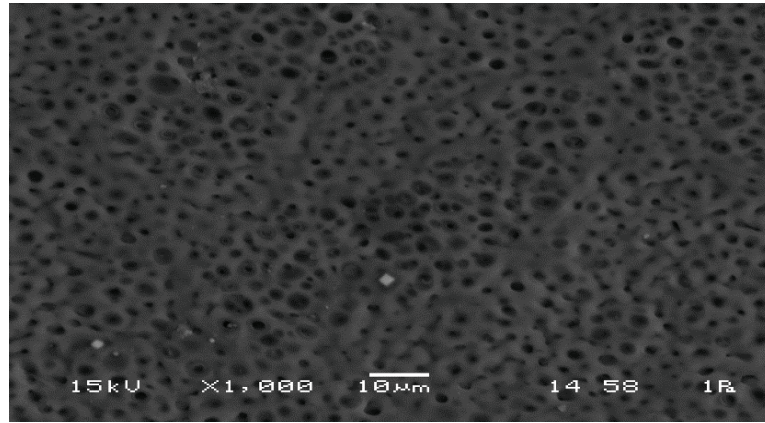
4.2.11. Sıyırma reaksiyonunun etkisi

Solvent ekstraksiyonu çalışmalarında, anyonik boyaların Aliquat 336 (Tricaprylmethylammonium chloride) içine ekstrakte edildiğini ve ekstrakte edilen boyanın 1:1M sodyum hidroksit, salisilik asit çözeltisi içine sıyrıldığını göstermiştir. Bir (Boya) molekülü, ekstrakte edilmiş kompleksin 1:1 stokiyometrisinden açık bir iyon çifti oluşturmak için bir Trikaprilmetilamonyum klorür ile birleşir. Boya-amin kompleksi membran boyunca dağılmış, kompleks membran-sıyırma fazı arayüzünde sıyırma çözeltisiyle (NaOH ve salisilik asit) reaksiyona girer. Organik taşıyıcı (Aliquat 336) membran fazında kalıp, boya sıyırma fazına alınır.

Herhangi bir ekstraksiyon prosesinde organik fazdan ekstrakte edilen türlerin geri ekstraksiyonu önemlidir. Çeşitli organik ve inorganik anyonlar boya geri kazanımı için incelenmiştir. Cl^- , SO_4^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} , gibi inorganik anyonlar boyaların sıyırılmasında etkili değildir. NaOH, Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, HCl ve H_2SO_4 'ün %10'luk çözeltileri ile sıyırılarak bu sonuç görülmüştür. Sitrat, tartarat, stearat gibi organik anyonlarda sıyırma etkili değildir. KHP (Potasyum hidrojen ftalat) organik tabakalardan boyaların ekstraksiyonunda sıyırma faydalıdır. Fakat KHP suda çözülebilir ve KHP'den boyayı ayırmak güçtür. Suda çözünmeyen salisilik asit NaOH, Na_2CO_3 veya $NaHCO_3$ çözeltileri içinde çözülerek sıyırma çözeltisi olarak kullanılmıştır (G. Muthuraman ve Palanivelu, 2005).

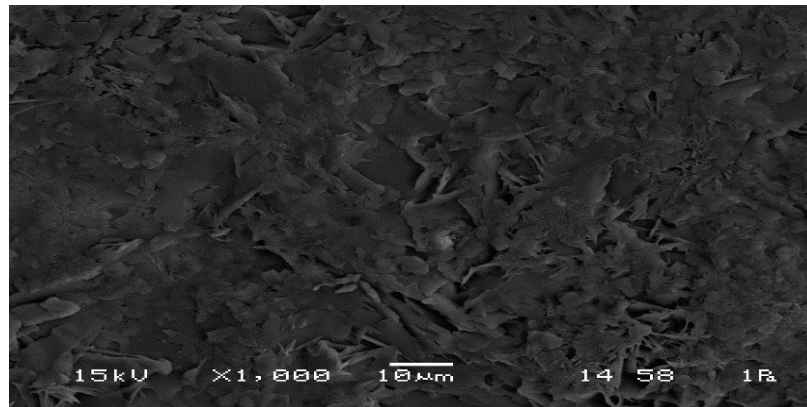
4.3. SEM

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği 1000 defa büyütülerek Poli-vinil klorür (PVC) üzerine Erionyl Red A-3G ile adsorpsiyonu ve adsorpsiyon sonrasındaki taneciklerinin yüzey fiziksel morfolojisini araştırmak için kullanıldı ve SEM görüntüleri sırası ile Şekil 4.16. ve 4.17. arasında gösterilmektedir.



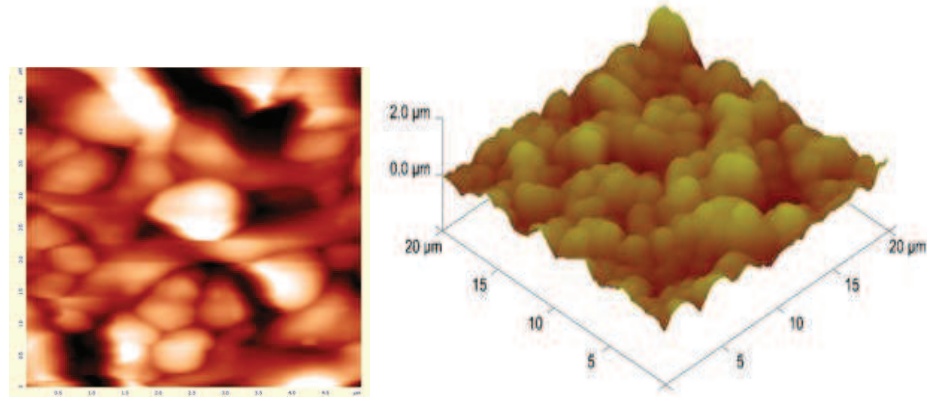
Şekil 4.16. Polivinil klorür (PVC)+2-NPPE+Aliquate 336+TBP'nin saf halinin SEM görüntüsü (10µm)

Polivinil klorür (PVC)'nin boya adsorpsiyonu öncesi görüntüsü Şekil 4.16.'da görüldüğü gibi yüzeyi gözenekli dokular içermektedir.

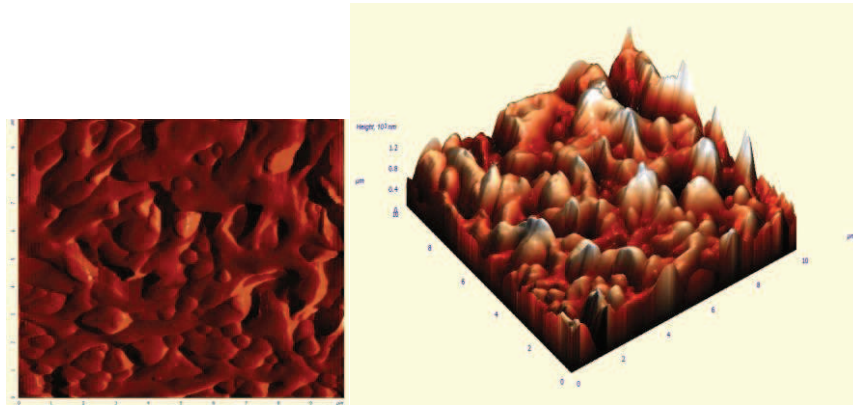


Şekil 4.17. Polivinil klorür (PVC) +2-NPPE+Aliquate 336+TBP+Erionyl A-3G'nin adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü (10 µm)

4.4. AFM Görüntüleri



Şekil 4.18. PVC+2-NPPE+Aliquate 336+TBP–AFM görüntüsü (deney öncesi)



Şekil 4.19. PVC+2-NPPE +Aliquate 336+TBP+Erionyl Red A-3G–AFM görüntüsü (deney sonrası)

Poli-vinil klorür (PVC)+2-NPPE+Aliquate 336+TBP membranının yapısı hakkında bilgi edinebilmek için SEM görüntülerinden EDS analizleri yapılmıştır. Polivinil klorür (PVC)+2-NPPE+Aliquate 336+TBP+Erionyl Red A-3G boyarmaddesi ile elde edilen AFM görüntüleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19.'da verilmiştir.

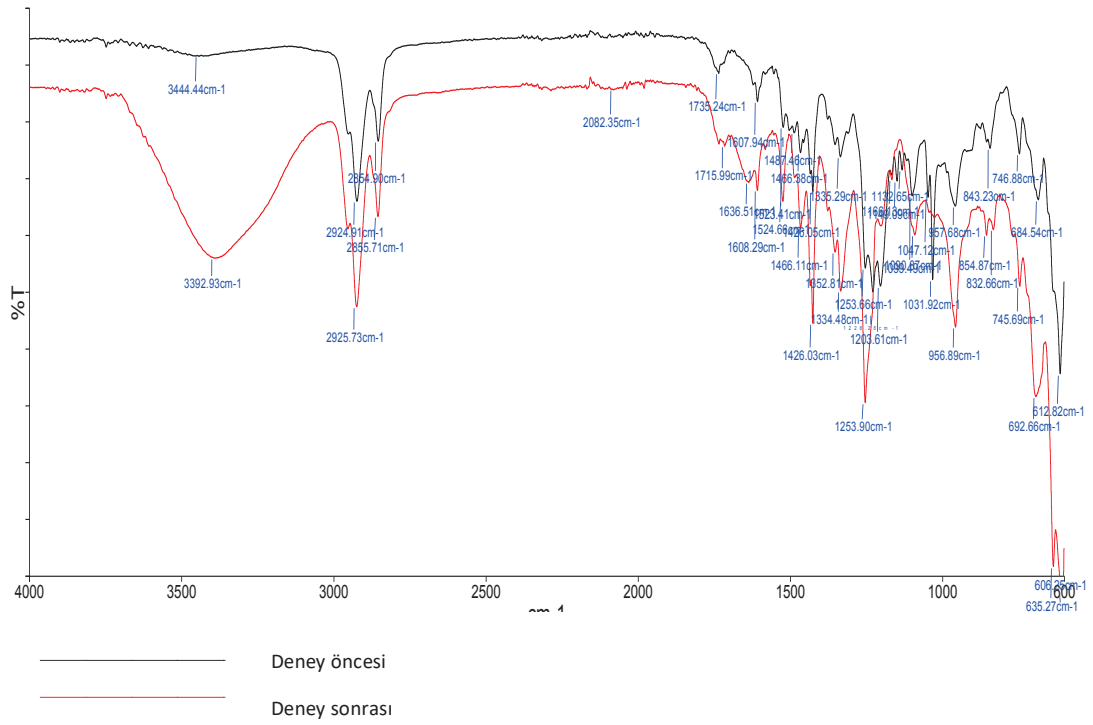
4.5. FT-IR Sonuçları

FT-IR spektrumları 746, 1031, 1047, 1203, 1466, 1607 ve 1835 cm^{-1} bantları mevcut olup iç asimetrik germe bant titreşimidir. Şekil 4.24'te PVC Aliquat 336 2-NPPE'nin boş ve boyar madde ile boyanmış membran olmak üzere IR spektrumları alınmıştır. IR spektrumunda su molekülünün OH gerilme titreşimi nedeniyle 3444 cm^{-1} olarak geniş bant aralığında gözlemlendi. 1600-1400 cm^{-1} 'de gözlenen çoklu pikler ise

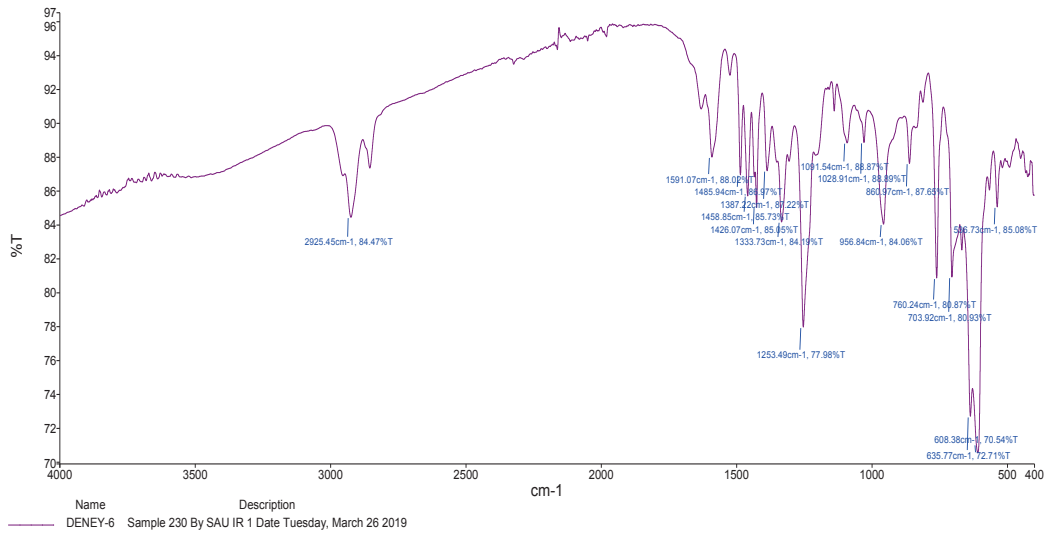
aromatik yapıdaki C=C bağlarını göstermektedir. 1200-1000 cm^{-1} 'deki pikler, yapıdaki eter varlığını (R-O-R) gösterir. 1000-750 cm^{-1} 'deki pikler, pi bağlı karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir. 1835 cm^{-1} 'deki emme bandı, C=O (asetat) germeye karşılık gelir.

Elde edilen sonuçlar, karbonil grubunun germe titreşimine atfedilen 1835 cm^{-1} civarında bulunan emme bantlarını gösterdi. 1835 cm^{-1} 'deki emme bandı, C=O (asetat) germeye karşılık gelir. PVC'nin IR spektrumu, alifatik C-H gruplarının germe modlarına atfedilen 2854 cm^{-1} 'de zayıf bantlar sergiler. Ek olarak, 1465 cm^{-1} 'deki emme bandı, CH₃'ün CH deformasyonundan kaynaklanmaktadır. 1835 cm^{-1} 'deki emme bandı, C=O (asetat) germeye karşılık gelir. C=O gerdirme moduna atfedilen 1031, 1047 ve 1203 cm^{-1} 'de iki emme bandı da gözlenir. Bu Van der Waals ya da PIM'lerin bileşenleri arasında sadece zayıf etkileşimlerin ortaya çıktığını gösterir.

586, 703, 760, 1028, 1091 ve 1387 cm^{-1} 'deki pikler bize boyarmaddenin varlığını göstermektedir. 1400-1000 ve 1000-750 cm^{-1} 'deki pikler, pi bağlı karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) nedeniyle gözlenmiştir. 600-500 cm^{-1} 'deki bant bize yapıdaki halojenli bileşiklerin esneme titreşimini ve C-Cl, varlığını göstermektedir.



Şekil 4.20. PVC'nin Erionyl Red A-3G Adsorpsiyon FTIR spektrumu (1000 dev/dak'da Besleme; Erionyl Red A-3G, Sıyırma cinsi NaOH, PVC Aliquat+TBP 2-NPPE ait boş ve dolu FTIR görüntüsü)



Şekil 4.21. PVC'nin Erionyl Red A-3G Ekstraksiyonunun FTIR spektrumu

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Yapılan analiz sonucunda Erionyl Red A-3G asidik boyar maddesinin PVC Aliquat 336+TBP+2-NPPE üzerine ekstraksiyon kapasitesileri karşılaştırılmıştır. Erionyl Red A-3G asidik boyarmaddesinin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonuna etki eden besleme konsantrasyonu, sıyırma cinsi ve konsantrasyonu, besleme çözeltisi pH'ı, karıştırma hızı ve membran dayanıklılığı gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Ekstraktant Aliquat 336+TBP, Polimer PVC kullanılmıştır.
2. Besleme karıştırma hızı, 800 devir/dakika ile 1650 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim %79 olarak 1000 devir/dakika değerinde elde edilmiştir.
3. Sıyırma karıştırma hızı, 800 devir/dakika ile 1650 devir/dakika arasında değiştirilmiş olup, en yüksek verim %13 olarak 1650 devir/dakika değerinde elde edilmiştir.
4. Sıyırma çözeltisi cinsi, 0,01M NaOH ve 0,01M Na₂CO₃ çözeltileri kullanılmış ve karıştırma hızı 1200 devir/dakika'da en yüksek verim %60 ile, 0,01M NaOH çözeltisi ile elde edilmiştir.
5. Sıyırma konsantrasyonu, 1M; 0,1M; 0,05M ve 0,01M arasında değiştirilmiş olup, karıştırma hızı 1500 devir/dakika'da en yüksek verim 1M NaOH ile 5. saatte Erionyl Red A-3G'nin %96,6'sı membran yüzeyinde tutunmuştur. Fakat 0,1M NaOH ile 24. saatte Erionyl Red A-3G'nin %80'i membran yüzeyinde tutunmuş ve %20 Erionyl Red A-3G sıyırma fazına geçmiştir.
6. Sıyırma çözeltisi olarak NaOH ve salisilik asit karışımı kullanılmıştır. Karıştırma hızı 1000 devir/dakika'da 0,1-0,5-0,8 ve 1M'lık eş derişimler kullanılmış ve en iyi konsantrasyon 0,8M Salisilik asit+0,8M NaOH karışımında en iyi ekstraksiyon verimliliği elde edilmiştir ve %98 olarak gerçekleştirilmiştir.

7. Besleme çözeltisi pH'ı 2,5; 5; 6,5-7 arasında değiştirilmiş olup, karıştırma hızı 800 devir/dakika'da en yüksek verim pH=5 değerinde 25 saatte %70 olarak elde edilmiştir.
8. Besleme konsantrasyonu, 50 ppm-25 ppm ve 5 ppm arasında değiştirilmiş olup, karıştırma hızı 1500 devir/dakika'da en yüksek verim 5ppm'lik besleme ile 24 saatte Erionyl Red A-3G'nin %99'u membran yüzeyinde tutunmuştur.
9. Membran dayanıklılığı 2 gün olarak belirlenmiştir.
10. Membran karışımında yer alan maddelerin membran morfolojisini etkisini görebilmek için ayrı ayrı ATR tekniği ile FT-IR, SEM-EDS görüntüleri ve AFM görüntüleri alındı.
11. SEM görüntülerinde PVC, Aliquat 336+TBP, 2-NPPE gözenekli bir yapıya sahip olmasından dolayı adsorpsiyon işleminde başarı sağladığı görülmüştür.
12. FTIR spektrumundaki yapı fonksiyonel grup yönünden oldukça zengin olduğu görülmüştür. C=O,-CH₃, -OH, C=C, C-O, =C-H varlığı saptanmıştır ve yapının fonksiyonel grup açısından uygun olduğu gözlenmiştir.
13. AFM görüntülerinde; yüzeyin fiziksel özelliklerini ve topografisini yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu olarak görüntülenmesi sağlanmıştır. AFM, üç boyutlu bir yüzey görüntüsü üzerinde incelemeye olanak sağlamıştır, yüzey pürüzlüğü parametrelerini rakamsal olarak 0-10µm bulunmuştur
14. Mevcut deneysel parametrelerin incelenmesinden optimum şartlar aşağıdaki gibi elde edilmiştir:
 - a. Polimer cinsi: PVC
 - b. Besleme konsantrasyonu: 50 ppm (mg/L)
 - c. Plastikleştirici (NPPE) konsantrasyonu: 0,2 mL
 - d. Membran kalınlığı: 25 µm
 - e. Ekstraktant (Aliquat 336+TBP) konsantrasyonu: %25 (w/w)
 - f. Sıyırma Çözeltisi: 0,8M NaOH+0,8M Salisilik asit
 - g. Besleme çözeltisi karıştırma hızı: 1000 devir/dakika
 - h. Sıyırma çözeltisi karıştırma hızı: 1000 devir/dakika
 - i. Ekstraktant cinsi: Aliquat 336
 - j. Besleme çözeltisi pH'ı: 5.0

Sonuçlardan görüldüğü üzere PVC, Aliquat 336+TBP, 2-NPPE içeren membranın örneklerinin Erionyl Red A-3G gideriminde etkili olmasından dolayı sulardaki anyonik boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında çevre dostu, ucuz ve etkili yöntem olarak çalışılabileceği umut verici olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Aguilar, J. C., Miguel, E. R. D. S., Gyves, J. D., Bartsch, R. A. and Kim, M., 2001. Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes, *Talanta*, 54(6), 1195–1204.
- Aguilar, J. C., Sanchez-Castellanos, M., Rodriguez de San Miguel, E. and Gyves, J., 2001: 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.
- Aharoni, S.M., 1983. On entanglements of flexible and rodlike polymers, *J.* 16 (11) 1722–1728.
- Akbal, F., 2005, Adsorption of Basic Dyes From Aqueous Solution onto Pumice Powder, *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 455–458
- Akgün, T., 1999. Adsorpsiyon teknikleriyle tekstil atıksularının renklerinin giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 79s.
- Aksoy, T., “Farklı Kaliks[N]Aren Bağlı Manyetik Nanopartiküllerin Hazırlanması Ve Toksik Bazı Aromatik Amin Ve Azo Boyaların Uzaklaştırılmasında Kullanılması”,Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Haziran 2011, Konya.
- Arıcı, Y., 2000. Tekstil Endüstrisinde reaktif boyar maddelerden kaynaklanan rengin fenton prosesi ile giderilmesi. Yük. Lis. Tezi, İTÜ Çevre Müh. Anabilim Dalı, İstanbul.
- Arous O, Kerdjoudj H. Seta P.Comparison of carrier facilitated silver (II) and Copper (II) ions transport mechanisms, in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *J. Membr. Sci.*, 2004; 241:177-185.
- Avcı, V. 2017. Elma kabuğu (van - muradiye) kullanılarak sulu çözeltilerden tekstil boyar maddelerin adsorpsiyonu. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.

- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. ve Marchant, R., 1996, Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review, *Bioresour. Technol.*, 58 (3), 217-227
- Başak Göze, “Sulu Ortamdan Ağır Metal İyonlarının Ve Boyar Maddelerin Mikropolimerik Malzemeler, Kitin Ve Kitosan Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi,” Hacettepe Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013, Ankara.
- Başer, İ., Y. İnanıcı, 1990. Boyar Madde Kimyası. Marmara Üniversitesi Yayını, Yayın No 482, İstanbul
- Billmeyer, F.W. 1984. *Textbook of Polym. Sci.*, 3rd ed., Wiley, New York.
- Bozkan, H., “Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Aralık-2012, Konya
- Brown, M.A., ve DEVITO, S.C., 1993. Predicting Azo Dye Toxicity. *Critical Reviews in Environmental Sci. Technol.* , 23: 249-324.
- Ceren Demirtaş, Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyar maddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- Chiou, M.-S., Li, H.-Y., 2002. Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads. *J. Hazard. Mater.* 93(2): 233-248
- Constantin, M Asmarandei, I. Harabagiu V., Ghimici, L. Ascenzi, P. Fundueanu, G. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by an ion-exchanger based on pullulan microspheres, *Carbohydr. Polym.* 91 (2013) 74–84.
- Correia, V.M., Stephenson, T. ve Judd, S.J. 1994. Characterisation of Textile Wastewaters-A Review. *Environ. Technol.*, 15, 917-929.
- Çelebi, M., Özdoğan, Ceylan, R. Ö. Kaya, M. Basic Yellow 28 boyasını polimerik adsorban ile giderilmesi, *JOTCSA*, 2(3), 2015.
- Daas, A. Hamdaoui, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 973–981.
- Daas, A. Hamdaoui, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 973–981.

- Dâas, A. Hamdaoui, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 973–98
- Danesi, P.R., Separation of metal species by supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.*, 19 (1984) 857.
- Das, C. Rungta, M. G. Arya, S. DasGupta, S. De, Removal of dyes and their mixtures from aqueous solution using liquid emulsion membrane, *J. Hazard. Mater.* 159 (2008) 365–371.
- Ekinci, İ. 2007. Bir tekstil boyası olan poly R-478'in streptomisetler ile renk giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Ana Bilim Dalı, Mersin.
- Ergene, A. Ada, K. Tan, S. Katırcıoğlu, H. Removal of remazol brilliant blue R dye from aqueous solutions by adsorption onto immobilized scenedesmus quadricauda: Equilibrium and kinetic modeling studies, *Desalination*, 249 (2009) 1308–1314.
- Flory, P.J., 1953. *Princip. Polym. Chem.*, Cornell University Press, Ithaca.
- Gardner, J.S. Walker, J.O. and Lamb, J.D., 2004. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes, *J. Membr. Sci.* 229 (1/2) 87–93.
- Gyves, J. and Miguel, E. R. D. S, 1999. Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) 2182–2202.
- Halis, Ö., Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Samsun
- Hamdaoui, O., 2009, Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed bed columns: Modeling, *J Hazard Mater*, 161, 737–746.
- Hatice Bozkan, “Azo Boyalarının Zeytin Atığı (Pirina) Kullanılarak Adsorpsiyon Metodu İle Giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Aralık-2012, Konya
- Hatice Hande Mert ve Sinan Şen, Synthesis and characterization of polyhipe composites containing halloysite nanotubes, *e-Polymers* 2016; 16(6): 419–428.
- Hu, H. Yang, M. Dang, J. Treatment of strong acid dye wastewater by solvent extraction, *Sep. Purif. Technol.* 42 (2005) 129–136.

- Kapdan, I., Kargı, F., 1998. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin adsorpsiyonlu biyolojik arıtım ile giderimi. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 24:161-169.
- Kapdan, I., Kargı, F., 1998. Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 24:161-169.
- Kebiche-Senhadji, O. Tingry, S. Seta, P. Benamor, M. Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier, *Desalination* 258 (2010) 59–65.
- Keskinler, B., Çakıcı, A. ve Yıldız, E., 1994, Çevre Mühendisliği Temel İşlemler ve Prosesler Ders Notları, Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Ders Notları, Erzurum, Sayı No:35, p:148-175.
- Kocaer O., Alkan U., Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt 7, Sayı 1, 2002.*
- Kocaer, F.O., Alkan, U., 2002, Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55.*
- Kozłowski CA, Kozłowska J, Pelloński W, Walkowiak W. Separation of Cobalt 60, Strontium 90, and Cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organo phosphorous acids. *Desalination* 2006; 198: 149- 156.
- Lin, S.H., Peng, C.F., 1994. Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, *Water Res.*, 28, No:2, 277-282.
- Lin, S. H., Chen, M. L., (1997). Treatment of textile wastewater by electrochemical methods for reuse, *Water Res.*, 31, 868–876.
- Lin. S., Peng, C. F. “Treatment of Textile Wastewaters by Electrochemical Method”, *Wat. Res.*, 28 (2), 227-282, 1994.
- Liu, C.H. Wu, J.S. Chiu, H.C. Suen, S.Y. Chu, K.H. Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes, as adsorbers, *Water Res.* 41 (2007) 1491–1500.
- Luo, X. Zhan, Y. Huang, Y. Yang L., Tu, X. Luo, S. Removal of water-soluble acid dyes from water environment using a novel magnetic molecularly imprinted polymer, *J. Hazard. Mater.* 187 (2011) 274–282.

- Manu, B., Chaudhari S., 2002. Anaerobic Decolorisation of Simulated Textile Wastewater Containing Azo Dyes. *Bioresour Technol.*, 82, 225-231.
- Mckay, G., 1979. Waste Colour Removal From Textile Effluents. *Am. Dyes. Rep.* 68: 29-36.
- Mert, H. H. ve Şen S., Synthesis and characterization of polyHIPE composites containing halloysite nanotubes, *e-Polymers* 2016; 16(6): 419–428.
- Misra, G. and Tripathy, M., A Critical Review of the Treatments for Decolourization of Textile Effluent, *Colourage*, 40 (1993) 35-38.
- Mittal A., Jhare, D. Mittal, J. Adsorption of hazardous dye eosin yellow from aqueous solution onto waste material de-oiled soya: Isotherm, kinetics and bulk removal, *J. Mol. Liq.* 179 (2013) 133–140.
- Morais, L.C., Freitas, O.M., Gonçalves, E.P., Vasconcelos, L.T., Gonzalez Beça, C.G., 1999. Reactive Dyes Removal From Wastewaters By Adsorption On Eucalyptus Bark: Variables That Define The Process. *Water Res.* 33: 979–988.
- Muthuraman G, Palanivelub K, Teng TT. Transport of cationic dye by supported liquid membrane using D₂EHPA as the carrier. *Color. Technol.* 2010; 126: 97–102.
- Muthuraman G., Teng,T.T. Leh,C.P. Norli,I. Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009)a 363–369.
- Muthuraman, G. Palanivelu, K. Transport of textile dye in vegetable oils based supported liquid membrane, *Dyes and Pigments* 70 (2006) 99-104.
- Muthuraman, G. Teng, T.T. Extraction and recovery of rhodamine B, methyl violet and methylene blue from industrial wastewater using D₂EHPA as an extractant, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009)b 841–846.
- Muthuraman, G. Teng, T.T. Extraction and recovery of rhodamine B, methyl violet and methylene blue from industrial wastewater using D₂EHPA as an extractant, *J. Ind. Eng. Chem.* 15 (2009) 841–846.
- 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), *J. Memb.Sci.*, 281:7–41, 2006.

- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J, M, Cattrall, R.W. and Kolev, S.D., 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes(PIMs), *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41.
- Nigam, P., Armour, G., Banat, I.M., Singh, D., Marchant, R., 2000. Physical Removal Of Textile Dyes And Solid State Fermentation Of Dyeadsorbed Agricultural Residues. *Bioresour. Technol.* 72: 219-226.
- Ölmez, T., Kabdaşlı, I., Tünay, O., 2003. Tekstil Endüstrisi Reaktif Boya Banyolarında Ozon İle Renk Giderimine Etki Eden Faktörlerin Belirlenmesi. *Su Kirliliği Kontrolü Dergisi*, Cilt 13, Sayı 1, sh. 19-24.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., 2007, Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19, *J. Hazard. Mater.*, 140 , 173–179.
- Özdemir, F., A. 2008. Atık sulardan boya giderimi için yeni bir yöntem, Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.
- Özdoğan, R. Çelebi, M. Ceylan, Ö. aya, M. KBasic Yellow 28 boyasını polimerik adsorban ile giderilmesi, *JOTCSA*, 2(3), 2015.
- Palanivelu K., Muthuraman G., Selective extraction and separation of textile anionic dye from aqueous solution by tetrabutyl ammonium bromide, *Dyes Pigm.* 64 (2005) 251–257.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent, a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- Sachdeva, S. Kumar, A., Preparation of nanoporous composite carbon membrane for separation of rhodamine B dye, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 2–10.
- Salazar-Alvarez, G., Bautista-Flores, A. N., San Miguel, E. R., Muhammed, M. and Gyves, J., 2005. 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.
- Salima, A. Ounissa*, K-S. Lynda, M. and Mohamed, B., Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs), *Procedia Eng.* 33 (2012) 38–46.

- Salima, A., Ounissa, K.S., Fadila, H., Mohamed, B., (2016), Equilibrium and kinetic modeling of acid dye removal from aqueous solution by polymer inclusion membrane (PIMs), *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 3708–3719
- Sastre, A., Kumar, A., Shukla, J.P and Singh, R.K., 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview, *Sep. Purif. Meth.* 27 (2) 213-298.
- Seventekin, N., 1988. Boyar madde Kimyasına Giriş. E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çoğaltma Yayın, Bornova, 129.
- Shanthana Lakshmi, Sergio Santoro, D. Elisa Avruscio, Antonio Tagarelli and Alberto Figoli, “Preparation of Polymer Inclusion Membranes (PIMs) with Ionic Liquid and its Application in Dye Adsorption Process Supported by Statistical Analysis”, *International Journal of Membrane Science and Technology*, 2015, 2, 65-77.
- Sponza, D., Işık, M., Atalay, H., 2000. İndigo Boyar Maddelerinin Anaerobik Artılabilirliklerinin İncelenmesi. DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt: 2, Sayı: 3, 23-34.
- Ulewicz, M., Walkowiak, W., Gega, J. and Pospiech, B., 2003. Zinc(II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D₂EHPA, *ARS Sep. Acta*, 2, 47–55.
- Url-1 (<http://pubs.usgs.gov>) Erişim Tarihi: 05.01.2019.
- Url-2 (<http://www.ci.sustin.tx.us>) Erişim Tarihi: 17.01.2019.
- Url-3 (<http://merkezlab.nku.edu.tr>). Erişim Tarihi: 17.01.2017.
- Url-4 (<https://muratsahinli.files.wordpress.com>). Erişim Tarihi: 13.05.2018.
- Url-5 (<http://www.huntsman.com>). Erişim Tarihi: 13.05.2018.
- Wu, J.S. Liu, C.H. Chu, K.H. Suen,. S.Y. Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 239–245.
- Xu, J. Y., Wang, L. J., Shen, W., Paimin, P. and Wang, X. G., 2004. The influence of the interior structure of Aliquat 336/PVC membranes to their extraction behavior, *Sep. Sci. Technol.*, 39(15), 3527–3539.

- Yağız, A., 2016. Elma Kabuğu Kullanarak Sulu Çözeltilerden Tekstil boyar maddelerin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ordu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Ordu
- Yıldız, Y., 2014. Polimer İçerikli Membranlar ile Kobalt ve Nikelin Ayrılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı, Sakarya
- Yılmaz I, Akcaoz H, Ozkan B (2005) An analysis of energy use and input costs for cotton production in Turkey. *Renew. Energy* 30: 145-155.
- Zollinger, H.,. 1991a. *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*. 496 pp.
- Zollinger H., 1991b. *Colour Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, VCH New York, 92-102.

ÖZGEÇMİŞ

Özlem DEMİRBAŞ TEMEL, 20.02.1992'de Gebze'de doğdu. İlköğretimini Darıca'da Nene Hatun ilköğretim okulunda ve lise eğitimini Darıca Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2010 yılında Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. 2011 yılında ise yatay geçiş yaparak Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'ne yerleşti ve burada 2014 yılında lisans eğitimini tamamladı. 2016 yılında Darıca Denizyıldızları Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi'nde Kimya Öğretmenliği yaptı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır