

**T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZI DİTİYOFOSFONATLAR KULLANILARAK POLİMER  
İÇERİKLİ VE DESTEKLİ SIVI MEMBRANLARIN  
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Şirin YALIMLI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Esengül KIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA-2013**

© 2013 [Şirin YALIMLI]

## TEZ ONAYI

Şirin YALIMLI tarafından hazırlanan "Bazı Ditiyofosfonatlar Kullanılarak Polimer İçerikli ve Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Prof. Dr. Esengül KIR**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Ayla UYSAL**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Enstitü Müdürü**

**Doç. Dr. Ahmet ŞAHİNER**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Şirin YALIMLI**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Ağır metallerden nikel iyonunun özellikleri.....	2
1.1.2. Nikelin insan sağlığına etkileri.....	3
1.2. Membranların Tanımı ve Ayırmada Kullanılması.....	4
1.3. Membran Teknolojisi.....	5
1.4. Membran Türleri.....	7
1.4.1. İyon değiştirici membranlar.....	7
1.4.2. Sıvı membranlar.....	9
1.4.2.1. Hacimli sıvı membranlar (HSM).....	9
1.4.2.2. Emülsiyon sıvı membranlar(ELM).....	10
1.4.2.3. Destekli sıvı membranlar (DSM).....	10
1.4.2.4. Destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizmaları.....	10
1.4.3. Düz levhalı destekli sıvı membranlar.....	12
1.4.4. Boşluklu fiber destekli sıvı membranlar.....	13
1.4.5. Destekli sıvı membranlar için kullanılan destek tabakaları ve çözücüler.....	14
1.4.6. Destekli sıvı membranların avantajları ve dezavantajları.....	14
1.4.7. Kompozit membranlar.....	15
1.4.8. Polimer içerikli membranlar için kullanılan taşıyıcılar.....	16
1.4.9. Polimer içerikli membranlar için kullanılan plastikleştiriciler.....	17
1.5. Diyaliz.....	18
1.5.1. Donnan diyaliz.....	19
1.5.2. Donnan potansiyeli (faz sınır potansiyeli).....	20
1.5.3. Donnan diyaliz mekanizması.....	21
1.6. Akış Eşitlikleri.....	23
1.6.1. Fick kanunu.....	24
1.7. Ditiyofosfonik Asitler.....	25
1.7.1. Ditiyofosfonik asitlerin kullanım alanları.....	26
1.8. İndüksiyonla Birleştirilmiş Plazma (ICP).....	27
1.8.1. ICP-Optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES).....	27
1.8.2. Numunelerin ICP-OES'ye verilmesi.....	28
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	39
3.1.1. Fourier transform infrared spektrometresi.....	39
3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	39
3.1.3. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES).....	39

3.1.4. Atomik güç mikroskobu (AFM).....	39
3.1.5. Donnan diyaliz ünitesi.....	40
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Destek Tabakaları.....	40
3.2.1. Deneylerde kullanılan polimer içerikli membranlara ait özellikler...	40
3.2.2. Deneylerde kullanılan destek tabakasına ait özellikler.....	41
3.2.3. Deneylerde kullanılan taşıyıcılar.....	41
3.3. Yöntem.....	44
3.3.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen polimerlerden polimer içerikli membranların hazırlanması.....	44
3.3.2. Membran kalınlığı.....	45
3.3.3. Donnan diyaliz deneyleri.....	45
3.3.3.1. Optimum pH tayini.....	45
3.3.3.2. Optimum süre tayini.....	46
3.3.3.3. Besleme faz konsantrasyon çalışması.....	46
3.3.3.4. Alıcı faz değişimi ve alıcı faz konsantrasyon çalışması.....	46
3.3.4. Destekli sıvı membranların hazırlanması.....	47
3.3.5. Destekli sıvı membranların taşınma mekanizması.....	48
3.3.6. Membran kalınlığı.....	48
3.3.7. Donnan diyaliz deneyleri.....	49
3.3.7.1. Optimum taşıyıcı konsantrasyon tayini.....	49
3.3.7.2. Optimum süre tayini.....	49
3.3.7.3. Optimum kararlılık deneyleri.....	50
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Polimer İçerikli Membranlar.....	51
4.2. Hazırlanan Membranlarla Nikel Konsantrasyon Değişimi.....	52
4.3. Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	53
4.3.1. Optimum pH.....	53
4.3.2. Optimum süre tayini.....	54
4.4. Polimer İçerikli Membranların Karakterizasyonu.....	55
4.5. Polimer İçerikli Membranların Donnan Diyaliz Deneyleri.....	65
4.5.1. Besleme fazı konsantrasyon değişimi.....	65
4.5.2. Alıcı faz konsantrasyon ve alıcı faz türü değişimi.....	66
4.6. Destekli Sıvı Membralar.....	68
4.7. Optimum Koşulların Belirlenmesi.....	69
4.7.1. Optimum taşıyıcı konsantrasyonu.....	69
4.7.2. Optimum kararlılık deneyleri.....	70
4.8. Kullanılan Taşıyıcılarla Nikel Konsantrasyon Değişimi.....	71
4.9. Destekli Sıvı Membranların Karakterizasyonu.....	76
4.9.1. PVDF destek tabakası ile hazırlanan destekli sıvı membranların karakterizasyonu.....	76
4.10. Destekli Sıvı Membranların Donnan Diyaliz Deneyleri.....	83
4.10.1. Besleme fazı konsantrasyon değişimi.....	83
4.10.2. Alıcı faz konsantrasyon değişimi.....	84
4.10.3. Besleme fazına ilave edilen iyonun etkisi.....	85
5. SONUÇ.....	89
KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	98

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **BAZI DİTİYOFOSFONATLAR KULLANILARAK POLİMER İÇERİKLİ VE DESTEKLİ SIVI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**Şirin YALIMLI**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Esengül KIR**

Bu tez çalışmasının amacı, taşıyıcı olarak -P=O fonksiyonel grubuna sahip taşıyıcılar kullanılarak polimer içerikli ve destekli sıvı membranların hazırlanması ve hazırlanan membranların ayırmalarda kullanılmasıdır. Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında, -P=O fonksiyonel grubuna sahip taşıyıcılar kullanılarak polimer içerikli ve destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar, ayrı ayrı incelenmiştir. Başlangıçta polimer içerikli membranların hazırlanmasında farklı çözücüler, plastikleştiriciler ve polimerler denenmiştir. Polimer olarak polivinilidenflorür (PVDF), polisülfon ve selüloz triasetat (CTA); polimer çözücüsü olarak kloroform, 1-metil-2prolidon ve  $\eta$ - $\eta$  dimetil formamid; plastikleştirici olarak 2-Nitrofenil oktil eter (O-NPOE) ve 2-Nitrofenil pentil eter (2-NPPE) kullanılmıştır. Plastikleştiriciler içinde en iyi sonuç O-NPOE için polimerler için ise CTA-kloroform'da elde edilmiştir. Destekli sıvı membranların hazırlanması ve taşıyıcıların çözünmesi işleminde organik çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Destekli sıvı membranlar hazırlandıktan sonra deneyler, en iyi optimum koşulları bulmak için optimum taşıyıcı konsantrasyonu tayini ve optimum kararlılığın belirlenmesi gibi parametrelerde yapılmıştır.

Polimer içerikli membran deneylerinin ikinci aşamasında, donnan diyaliz deneyleri en iyi optimum koşulları bulmak için, optimum pH tayini, optimum süre tayini ve kullanılan taşıyıcılarla nikel konsantrasyon değişimi gibi çeşitli parametrelerde yapılmıştır. Daha sonraki deneyler bu optimum koşullar doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Destekli sıvı membran deneylerinin ikinci aşaması; kullanılan taşıyıcılarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla yapılan donnan diyaliz deneylerini kapsamaktadır.

Polimer içerikli membran deneylerinin üçüncü aşamasında, ilk iki aşamada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, besleme fazı konsantrasyon değişimi, alıcı faz konsantrasyon ve alıcı faz türü değişimi gibi farklı parametrelerde deneyler yapılmıştır. Yapılan bu donnan diyaliz çalışmalarının sonucu olarak, Ni(II) iyonunun geri kazanma faktörü değerleri (RF) hesaplanmıştır. En yüksek RF değerleri besleme fazı konsantrasyonunun  $1 \times 10^{-1}$  M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O olduğu, alıcı faz konsantrasyonunun

1M HCl olduğu durumda elde edilmiştir. Aynı zamanda polimer içerikli membranların yüzey morfolojisindeki değişmeler SEM, AFM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Destekli sıvı membran deneylerinin üçüncü aşamasında ise, ilk iki aşamada elde edilen sonuçlar doğrultusunda, besleme fazı konsantrasyon değişimi, alıcı faz konsantrasyon değişimi, besleme fazına ilave edilen farklı iyonların etkisi gibi farklı parametrelerde deneyler yapılmıştır. Yapılan bu donnan diyaliz çalışmalarının sonucu olarak, Ni(II) iyonunun RF değerleri, akış değerleri (J) ve geçirgenlik katsayısı değerleri (P) hesaplanmıştır. En yüksek RF değerleri besleme fazı konsantrasyonunun  $1 \times 10^{-1}$  M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O olduğu, alıcı faz konsantrasyonunun  $1 \times 10^{-2}$  M HCl olduğu ve besleme fazında farklı değerlikteki iyonlar olmadığı durumda elde edilmiştir. Aynı zamanda destekli sıvı membranların yüzey morfolojisindeki değişmeler SEM, AFM ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

Sonuç olarak, -P=O fonksiyonel grubuna sahip ditiyofosfonatların polimer içerikli ve destekli sıvı membranlarda taşıyıcı olarak kullanılabilirdiği ve taşıma deneylerinin başarılı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda destekli sıvı membranların kararlılığı tekrarlanan deneylerle doğrulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer içerikli membran, destekli sıvı membran, Ni(II), ditiyofosfonatlar, donnan diyaliz.

**2013, 98 sayfa**

## **ABSTRACT**

### **M.Sc. Thesis**

## **CHARACTERIZATION AND PREPARATION OF POLYMER INCLUSION AND SUPPORTED LIQUID MEMBRANES USING SOME DITHIOPHOSPHONATES**

**Şirin YALIMLI**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Esengül KIR**

The main goal of this thesis was to prepare polymer inclusion and supported liquid membranes using carriers which has -P=O functional group and to use these membranes in separations. For this purpose, in the first stage of the study, polymer inclusion and supported liquid membranes were prepared using dithiophosphonates which has -P=O functional group. Prepared membranes were investigated separately. Initially; different solvents, plasticizers and polymers were examined for polymer inclusion membranes. Polyvinylidene fluoride (PVDF), polysulfone and cellulose triacetate (CTA) were used as polymer. Chloroform, 1-methyl-2-prolidon and  $\eta$ - $\eta$  dimethyl formamide were used as polymer solvent. 2-nitrophenyl octyl ether (O-NPOE) and 2-nitrophenyl pentyl ether were used as plasticizer. O-NPOE and CTA-chloroform showed best performance among various plasticizers and polymers, respectively. Methanol was used for preparing of supported liquid membranes and dissolution of carries as organic solvent. Experiments were performed to find the best optimum conditions at various parameters such as optimum carrier concentration and optimum stability after the preparation of supported liquid membranes.

In the second stage of the experiments of polymer inclusion membrane, donnan dialysis experiments were performed to find the best optimum conditions at various parameters such as optimum pH, time and change of nickel concentration with carriers. Subsequent experiments were carried out in accordance with the optimum conditions. In the second stage of the experiments of supported liquid membrane, donnan dialysis experiments were covered change nickel concentration using carriers.

In the third stage of the experiments of polymer inclusion membrane, accordance with the obtained results of the first second stages, the effects of feed phase concentration, strip phase concentration and strip phase type were examined with different parameters. As a result of these donnan dialysis experiments, recovery factor values (RF) of Ni(II) ion were calculated. The highest RF values were obtained when the feed phase concentration of  $1,0 \times 10^{-1}$  M NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, the strip phase concentration of 1 M HCl. Besides, the surface morphology changes of the polymer inclusion membranes were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and FTIR. In the third stage of the

experiments of supported liquid membrane, accordance with the obtained results of the first second stages, the effects of feed phase concentration, strip phase concentration and presence of different ion of the feed phase were examined with different parameters. As a result of these donnan dialysis experiments, RF values flux values (J) and permeability coefficient values (P) of Ni(II) ion were calculated. The highest RF values were obtained when the feed phase concentration of  $1.0 \times 10^{-1}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , the strip phase concentration of  $1.0 \times 10^{-2}$  M HCl and different valence ion was absent in the feed phase. In addition, the surface morphology changes of the supported liquid membranes were characterized by SEM, AFM and FTIR.

As a result, it was observed that a carrier can be used as dithiophosphonates which has  $-\text{P}=\text{O}$  functional group for polymer inclusion and supported liquid membranes and transport experiments were successfully realized. The stability of supported liquid membranes was also confirmed with replicate experiments.

**Keywords:** Polymer inclusion membrane, supported liquid membrane, Ni(II), dithiophosphonates, donnan dialysis.

**2013, 98 pages.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca beni yönlendiren, çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, beni hep güler yüzle ve sabırla karşılayıp bana her konuda destek olan değerli hocam Prof. Dr. Esengül KIR'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYDIN'a ve Arş. Gör. Dr. Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU'na teşekkür ederim.

3305-YL2-12 no'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmamın deneysel bölümünde gerekli testlerin yapılmasına olanak sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi Deneysel ve Gözlemsel Araştırma ve Uygulama Merkezine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan annem, babam ve kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Şirin YALIMLI  
ISPARTA, 2013

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Membran arıtımının şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.2. Simetrik ve asimetrik membranlar.....	6
Şekil 1.3. Sıvı membran sistemi.....	9
Şekil 1.4. Destekli sıvı membranlarda ko-transport mekanizması.....	11
Şekil 1.5. Destekli sıvı membranlarda karşı transport mekanizması.....	12
Şekil 1.6. Düz levhalı destekli sıvı membran sistemi.....	13
Şekil 1.7. Boşluklu fiber destekli sıvı membran konfigürasyonu.....	14
Şekil 1.8. Kompozit membran modeli.....	15
Şekil 1.9. PİM'lerde kullanılan plastikleştiricilerin açık formülleri.....	18
Şekil 1.10. Donnan diyaliz ünitesi.....	21
Şekil 1.11. 1. Basamak; Besleme çözeltisindeki metal membrana doğru hareketi.....	22
Şekil 1.12. 2. Basamak; Besleme çözeltisindeki metalin (katyon) membrandaki sabit yüklü gruba bağlanması.....	22
Şekil 1.13. 3. Basamak; Donnan potansiyel etkisi ile katyonun membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçmesi.....	23
Şekil 1.14. Katyon değiştirici membrandan iyonların geçişinin genel gösterimi.....	23
Şekil 1.15. Tiyofosfonik asitlerin açık formülleri.....	25
Şekil 1.16. Ditiyofosfonik asitlerin sentez reaksiyonu.....	26
Şekil 1.17. Glikoz ve deoksiglukoz türevleri ile örneklenen şeker fosforotiyolatların yapıları.....	27
Şekil 1.18. Numunelerin ICP-OES'ye verilmesi.....	28
Şekil 2.1. Cyanex-301 'in monomerik ve dimerik formu.....	32
Şekil 2.2. İki membranlı üç bölmeli donnan diyaliz ünitesinin şematik gösterimi.....	36
Şekil 3.1. Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlarla taşınma mekanizması.....	48
Şekil 4.1. Ni(II) iyonu konsantrasyonunun besleme fazı pH'nın etkisi....	54
Şekil 4.2. A3.1-PİM ile süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	54
Şekil 4.3. Boş-PİM'in SEM görüntüsü.....	55
Şekil 4.4. A1.1-PİM'in SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.5. A2-PİM'in SEM görüntüsü.....	56
Şekil 4.6. A3.1-PİM'in SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.7. A4-PİM'in SEM görüntüsü.....	57
Şekil 4.8. BOŞ-PİM'in AFM görüntüsü.....	58
Şekil 4.9. A1.1-PİM'in AFM görüntüsü.....	59
Şekil 4.10. A2-PİM'in AFM görüntüsü.....	59
Şekil 4.11. A3.1-PİM'in AFM görüntüsü.....	60
Şekil 4.12. A4-PİM'in AFM görüntüsü.....	60
Şekil 4.13. A1.1-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.14. A2-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu.....	63
Şekil 4.15. A3.1-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu.....	64
Şekil 4.16. A4-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu.....	65
Şekil 4.17. A3.1-PİM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	66

Şekil 4.18. A3.1-PİM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında ve türünde alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	67
Şekil 4.19. A3-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun taşıyıcı konsantrasyonlarına göre değişimi.....	70
Şekil 4.20. Optimum kararlılık deneyleri sonucu alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	71
Şekil 4.21. A1-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	71
Şekil 4.22. A2-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 4.23. A3-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 4.24. A4-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 4.25. A1-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi.....	73
Şekil 4.26. A2-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi.....	74
Şekil 4.27. A3-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi.....	74
Şekil 4.28. A4-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi.....	75
Şekil 4.29. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü...	77
Şekil 4.30. A3-DSM'nin deney öncesi SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.31. A3-DSM'nin deney sonrası SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.32. Orijinal PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü.....	78
Şekil 4.33. Deney öncesi A3-DSM'in AFM görüntüsü.....	79
Şekil 4.34. Deney sonrası A3-DSM'nin AFM görüntüsü.....	79
Şekil 4.35. Deney öncesi A4-DSM'nin AFM görüntüsü.....	80
Şekil 4.36. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A3-DSM'nin deney öncesi FTIR spektrumu.....	81
Şekil 4.37. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A3-DSM'nin deney sonrası FTIR spektrumu.....	81
Şekil 4.38. A3-DSM'nin deney öncesi ve deney sonrası FTIR spektrumu...	82
Şekil 4.39. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A4-DSM'nin deney öncesi FTIR spektrumu.....	82
Şekil 4.40. Besleme fazı konsantrasyon çalışması ile 24. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	83
Şekil 4.41. A3-DSM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	85
Şekil 4.42. Alıcı faza taşınan Ni(II) ve Cr(III) iyonların konsantrasyon değerleri.....	86
Şekil 4.43. Besleme fazında bulunan NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O çözeltisinin alıcı fazdaki Ni(II) iyonun konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.....	86
Şekil 4.44. Besleme fazında bulunan Ni(II) ve Cr(III) iyonların alıcı fazdaki konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi.....	87
Şekil 4.45. Besleme fazında Cr(II) iyonunun bulunduğu durumda alıcı faza taşınan Ni(II) iyonun konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi....	87

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	3
Çizelge 1.2. Katyon ve anyon değiştirici membranlarda kullanılan iyon değişim grupları.....	8
Çizelge 1.3. PİM'lerde kullanılan taşıyıcı türleri ve organik çözücüler	17
Çizelge 2.1. Anyon değiştirici membranların özellikleri.....	35
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri...	40
Çizelge 3.2. Orijinal PVDF destek tabakasının karakterizasyonu.....	41
Çizelge 3.3. A1 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri.....	42
Çizelge 3.4. A2 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri.....	42
Çizelge 3.5. A3 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri.....	43
Çizelge 3.6. A4 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri.....	43
Çizelge 3.7. Hazırlanan polimer içerikli membranlar.....	44
Çizelge 3.8. Hazırlanan polimer içerikli membranların kalınlıkları.....	45
Çizelge 3.9. Hazırlanan destekli sıvı membranlar.....	47
Çizelge 3.10. Hazırlanan destekli sıvı membranların kalınlıkları.....	49
Çizelge 4.1. Polimer içerikli membranlar kullanılarak yapılan donnan diyaliz deneylerinde 5. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	53
Çizelge 4.2. A3.1-PİM ile optimum süre çalışması sonucu elde edilen zamana karşı RF değerleri.....	55
Çizelge 4.3. Polimer içerikli membranların Roughness değerleri.....	61
Çizelge 4.4. A3.1-PİM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında ve türünde 5. saat sonunda alıcı fazdaki RF değerleri.....	67
Çizelge 4.5. Destekli sıvı membranların Ni(II) iyonu için elde edilen akış, geçirgenlik katsayısı ve RF değerleri.....	75
Çizelge 4.6. Destekli sıvı membranların Roughness değerleri.....	80
Çizelge 4.7. A3-DSM ile besleme fazı konsantrasyon çalışması sonucu elde edilen RF değerleri.....	84
Çizelge 4.8. Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının akış değerleri ve geçirgenlik katsayı değerleri.....	88

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	: Atomik güç mikroskobu
CTA	: Selüloz triasetat
D2EHPA	: Bis-2-etilheksil fosforik asid
DEHPA	: Di(2-etilheksil)fosforikasit
DEHTPA	: Di(2-etilheksil) tiyofosforik asit
DNSA	: Dinonil naftalin sülfonik asid
DNDSA	: Dinonil naftalin disülfonik asid
DSM	: Destekli sıvı membran
EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
ESM	: Emülsiyon sıvı membranlar
FTIR	: Fourier transform infrared spektrometresi
HSM	: Hacimli sıvı membranlar
ICP	: İndüksiyonla birleştirilmiş plazma
ICP-OES	: ICP-Optik emisyon spektroskopisi
J	: Akış hızı
KDM	: Katyon değiştirici membran
NPOE	: 2-nitrofenil oktil eter
NPPE	: 2-nitrofenil pentil eter
P	: Geçirgenlik katsayısı
PİM	: Polimer içerikli membran
PTFE	: Politetrafloretilen
PVC	: Poli(vinil klorür)
PVDF	: Poliviniliden diflorür
RF	: Geri kazanma faktörü
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TBEP	: Tris (2-bütoksietil) fosfat
TBP	: Tri-n-bütül fosfat
TEA	: Trietanol amin

## 1.GİRİŞ

Membran ayırma işlemleri kimya, ilaç, biyoteknoloji ve gıda endüstrisi için geleneksel işlemlere alternatif olarak öne çıkmaktadır. Birçok durumda, düşük enerji tüketimi, işlem adımlarının sayısının azalması, ayırmada yüksek verimlilik ve son ürün kalitesinde önemli yere sahiptir (Strathmann, 1990). Membran prosesleri destilasyon gibi geleneksel ayırma prosesleriyle yarışabilen ya da onlarla birlikte kullanılabilen ayırma prosesleridir.

Membran üretiminin amacı, yüksek kararlılık ve seçicilikleriyle yüksek süzüntü sağlayabilen bir materyal üretimi yapmaktır. Yüksek dereceli seçiciliğe, küçük gözeneklere sahip bir membran kullanımıyla ulaşılabilir ve bu tür membranlarda düşük geçirgenlik görülür. Gözenekler arttıkça geçirgenlikte artmaktadır (Stephenson vd., 2000).

Hızlı nüfus artışı, sanayileşme ve tarım faaliyetleri, kaynakların tükenmesine ve 21. yüzyılın en önemli sorunlarından biri olan çevre sorunlarını artırmaktadır. Sanayileşme ve endüstrileşmeyle birlikte kaynak tüketimi de hızla artmaktadır. Su kaynaklarının giderek tükenmesi su temini problemini de beraberinde getirmektedir.

Kaynakları korumak için, atık sulardaki kirletici oranlarının standartlara uygun hale getirildikten sonra tüketilmesi gerekmektedir. Endüstriyel gelişimin artmasıyla beraber metaller hava, su ve toprakta birikmeye başlamıştır. Atık sulardan ağır metal iyonu uzaklaştırılması teknolojik araştırmaların başında gelir (Hatay, 2006). Bu yüzden sulu ortamdaki ağır metallerin toksik etkilerinin azaltılması ve ağır metallerin geri kazanımında farklı özelliklere sahip materyallerin geliştirilmesi gerekmektedir.

## **1.1. Ağır Metaller Hakkında Genel Bilgiler**

Ağır metaller, fiziksel özellik açısından yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha fazla olan metallerdir. Nikel, krom, kadmiyum, arsenik, kobalt olmak üzere 60'dan fazla metal bu gruba girer. Doğal çevrimlerinden daha çok insan aktiviteleri biyosferi etkiler. Hızlı sanayileşme, fabrika bacalarından çıkan hava kirleticileri ve her geçen gün artan trafik yoğunluğu ağır metallerin çevredeki yoğunluğunu artırmaktadır. Ayrıca toprak ve bitki verimliliğini de olumsuz etkilemektedir. Ağır metaller bitki dokularında aşırı biriktiğinde bitkilerin büyüme proseslerini değişime sokarak büyük bir potansiyel tehlike yaratmaktadır. Bu bitkilerle beslenen hayvan ve insanlara toksik etkiler yapabilmektedir. Hava, su ve besinlerle organizmaya alınan toksik etkiye sahip metaller, organizmanın yapısal fonksiyonları değiştirip inhibe edebilmektedir.


Hemen hemen bütün metaller; su içinde yaşayan organizmaların yanı sıra, maruziyet seviyesi yüksekse insanlar içinde toksik etki göstermektedir. Bu nedenle insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı metal iyonları çeşitli yöntemlerle su ve atık sulardan giderilmelidir (İlhan vd., 2004). Bu metallerin bazıları biyolojik yaşamda gerekli olup yeterli konsantrasyonlarda sulu ortamda olmaları istenmektedir. Fakat canlı organizmada zaman içinde birikme eğiliminde olduklarından canlı yaşamı için oldukça tehlikeli olabilmektedir.

Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde kullanılan geleneksel yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileri şeklinde sıralanabilir (Hussein vd., 2004, Liu vd., 2004). Membran teknolojisinin diğer arıtım tekniklerine göre en önemli üstünlüğü; sıcaklığa, kimyasal değişikliğe ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır.

### **1.1.1. Ağır metallerden nikel iyonunun özellikleri**

1751' de Cronsted tarafından bulunan ve adlandırılan nikel, yer kabuğunu meydana getiren maddeler içinde %0,016 kadardır. En önemli kaynağı, kükürt ihtiva eden cevherlerdir. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri, Çizelge 1.1.'de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Nikelin kimyasal ve fiziksel özellikleri

<b>Atomik numarası</b>	28
<b>Atomik kütlesi</b>	58,71 g/mol
<b>Yoğunluğu</b>	8.908 g/mL
<b>Erime noktası</b>	1455 °C (1728K)
<b>Kaynama noktası</b>	2913°C (3186K)
<b>Molar hacmi</b>	6.59 mL/mol
<b>Isı iletkenliği(300K)</b>	0.907 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Özgül ısı</b>	0.440 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
<b>Buharlaşma Entalpisi</b>	378 kJ mol <sup>-1</sup>
<b>Elektron ilgisi</b>	112 kJmol <sup>-1</sup>
<b>Elektronegatiflik</b>	1.91
<b>Atomik Yarıçapı</b>	135 pm
<b>Görünüş</b>	

Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur. Önemli nikel mineralleri arasında nikelin (NiAs), kloantit (NiAs<sub>2</sub>), pendlandit (Fe, Ni)S, millerit (NiS), annabergit Ni<sub>3</sub> (AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O sayılabilir.

### 1.1.2. Nikelin insan sağlığına etkileri

İnsanlar solunum yoluyla, ağız yoluyla, içme suyuyla, bazı gıdaların tüketimiyle ya da sigara içilmesiyle nikel maruz kalmaktadır. Nikelin deriye teması ile akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır (Kapsrzak vd., 2003). Nikelin solunum yoluyla alınmasıyla mide bulantısı, kusma, baş ağrısı, baş dönmesi, yorgunluk ve uykusuzluk gibi belirtiler gözlenmektedir.

Son yapılan epidemiyolojik veriler, NiS ve NiO gibi suda çözünmeyen nikel bileşiklerinin akciğer ve burun kanseri riskini artırdığını göstermiştir. Deneysel

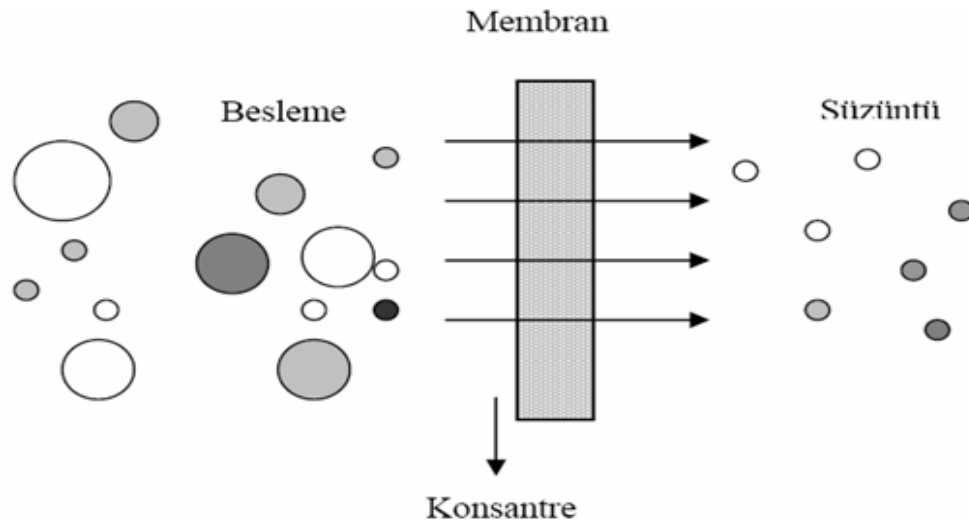
hayvanları üzerinde yapılan çalışmada, suda çözünmeyen nikel bileşikleri güçlü kanserojen etkiye sahiptir. Nikel bileşikleri insan ve kemirgen hayvanlarda güçlü kanserojen olmasına rağmen zayıf mutajenik olduğu saptanmıştır (Cangul vd., 2002). Çalışmalar suda çözünmeyen nikel bileşikleri, suda çözünen nikel bileşiklerinden daha güçlü kanserojen etki yaptığını göstermektedir (Costa vd., 2005)

Nikel, alerjik temas egzamasına en sık neden olan etkidir. Günlük hayatta kullanılan pek çok metal üründe dayanıklı kaplama malzemesi olarak da nikel kullanıldığından, alerjik duyarlılığı olan kişiler için önemli bir sorun oluşturmaktadır. Nikelin deriyle teması sonucu kabarıklık, kızarıklık, leke ve iltihaplar oluşmaya başlar. Yüksek dozlarda nikelin ağız yoluyla alınmasıyla nikel egzaması daha da kötüleşmektedir.

## 1.2. Membranların Tanımı ve Ayırmada Kullanılması

Membran, iki faz arasında sürekli seçicilik yapan, ayırdıkları fazlar arasında moleküler ve iyonik taneciklerin hareketine seçimli olarak engel olan yarı geçirgen yapılardır. Membran, iki faz arasında bir ara faz olarak da ifade edilebilir. İfade edilen tanımlara göre membranlar katı, sıvı ve gaz olabilir.

Besleme, süzüntü (permeat) ve konsantre (retentant) kısımlar olmak üzere membran ayırma proseslerinde 3 faz vardır (Kaleli 2006) ( Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Membran arıtımının şematik gösterimi

Ayırma işlemi, membran tarafından besleme fazındaki bir bileşenin belli oranda tutulmasıdır. Membrandan geçen kısma süzüntü, geçemeyen kısma ise konsantre denilmektedir.

### **1.3. Membran Teknolojisi**

Membran teknolojisi günümüzde, diğer ayırma yöntemlerine göre uygulama kolaylığı ve ekonomikliğı bakımından kullanım alanları gittikçe artmaktadır. Membran prosesleri farklı endüstri alanlarına adapte edilmiştir. Bu endüstri alanları: Otomotiv, ambalaj üretimi, eczacılık, kimya sanayi, petrol endüstrisi, hidrometalurji elektrodializ, çevre, gıda teknolojisi, pervaporasyon, ekstraksiyon, diyaliz, ultrafiltrasyon, tekstil, genetik ve elektronik endüstrisi gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Membran, fazlar arasındaki kütle değişimini kontrol eder. Membran ayırma prosesinde bir faz gibi hareket eder. Bu yüzden ayırma prosesinde karışımdaki bileşenlerden birisinin diğerine tercihen değişimine izin verilmesi membranın diğer bileşenlere karşı seçici davrandığını göstermektedir. Bunun sonucunda bir faz artarken diğer fazda hızla azalır. Membran üzerinden hareketine bir veya iki yürütücü kuvvet (itici güç) sebep olur. Bu yürütücü kuvvetler, kimyasal potansiyel, elektrik potansiyel, konsantrasyon ya da basınç değişiminden kaynaklanır.

Membranlar özelliklerine göre iki sınıfa ayrılır:

1. Doğal membranlar
2. Sentetik membranlar

Doğal membranlar canlı ve cansız türde bulunurlar ve incelenmeleri daha çok biyokimya kapsamına girer. Sentetik membranlar ise organik veya inorganik maddelerden yapılan membranlardır.

Membranlar:

1. İçten membran fazın homojenliğine göre;
  - a) Homojen membranlar
  - b) Heterojen membranlar olarak sınıflandırılır.

Homojen membranlar, yoğun membranlar olarak da tanımlanmaktadır. Paralel ve düşey bir yüzey yapısına sahiptir. Yüzeyinde hiçbir destek maddesi bulunmaz. Heterojen membranlar ise; yüzeyde destekli bir grup vardır.

2. Simetrik ve asimetric oluşuna göre;

a) Simetrik membranlar

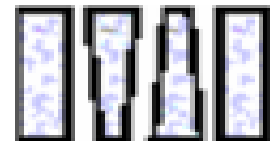
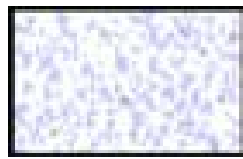
b) Asimetrik membranlar olarak sınıflandırılır.

Membranın simetrik ve asimetric olması, membranın her iki yüzeyindeki fonksiyonel grupların aynı ya da farklı olmasına göre değişmektedir. Poroz bir membranın her iki tarafına aynı grup bağlanırsa simetrik membran, farklı bir grup bağlanırsa asimetric membrandır (Osada ve Nakogava, 1992).

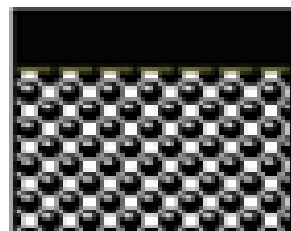
Simetrik membranlar çok katmanlıdır. Bu membranların kalınlıkları 10 ile 200 µm arasında değişmektedir. Membran kalınlığı arttıkça akı azalmaktadır.

Asimetrik membranların yapısında; ayırıcı aktif tabaka ve gözenekli destek tabakası bulunur. Taşınım özellikleriyle yakından ilgili olan ayırıcı tabaka 0,1-1 µm kalınlığındadır Destek tabakasının ise ayırma üzerinde bir etkisi olmayıp membran mukavemetini sağlamaktadır ve yaklaşık 200-500 µm kalınlığındadır (Evcin, 1996). Şekil 1.2' de simetrik ve asimetric membranların şematik gösterimi yer almaktadır.

### Simetrik membranlar



### Asimetrik membran



→ Yoğun üst tabaka

→ Gözenekli destek tabaka

Şekil 1.2. Simetrik ve asimetric membranlar

## 1.4. Membran türleri

### 1.4.1. İyon değiştirici membranlar

İyon değiştirici membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikro gözeneklere sahiptir ve gözenek duvarları pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Bu tip membranlar, kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerine göre iki çözelti arasında ayırmayı sağlayan bir faz olarak hareket etmektedirler.

Taşıma işlemlerinde membranın yükü önemli bir rol oynamakta ve yüklü moleküller membranın seçiciliğini etkilediği söylenmektedir. Bu tür membranlarda seçicilik, aynı yüklü iyonların itilerek membrandan geçmesinin zorlanması, zıt yüklü iyonların da çekilerek membranın diğer tarafına geçmesi şeklinde sağlanmaktadır.

İyon değiştirici membranlar katyon değiştirici membranlar ve anyon değiştirici membranlar olmak üzere ikiye ayrılır. Hazırlanan iyon değiştirici membranların türü polimer matrisinin sabit yüküne, fonksiyonel grubun türüne ve derişimine bağlı olarak belirlenir.

Katyon değiştirici membran hazırlamak için sülfonik asit ( $-SO_3^-$ ) grupları ile karboksilik asit ( $-COO^-$ ) grupları, anyon değitirici membran hazırlamak için fosfonyum, sülfonyum grupları kullanılır. Çizelge 1.2'de katyon ve anyon değiştirici membran hazırlamada kullanılabilecek iyonik gruplar verilmiştir. (Karabacakolu'ndan, 2001)

Çizelge 1.2. Katyon ve anyon değiştirici membranlarda kullanılan iyon değişim grupları

Katyon Değişim Membranları			Anyon Değişim Membranları		
İşlevsel grup	Yapı	Özellikler	İşlevsel grup	Yapı	Özellikler
Sülfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\    \\ -\text{S}-\text{O} \\    \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Quaterner amin	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\   \\ -\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	kuvvetli bazik
Karboksilli asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\    \\ -\text{C} \\   \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Tersiyer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\   \\ -\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfonik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\    \\ -\text{P}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$	kuvvetli asit	Sekonder amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\   \\ -\text{N}-\text{R} \\   \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Fosfinik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\    \\ -\text{P}-\text{O} \\   \\ \text{H} \end{array}$	zayıf asit	Primer amin	$\begin{array}{c} \text{H}^+ \\   \\ -\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	zayıf bazik
Arsenik asit	$\begin{array}{c} \text{O}^{2-} \\    \\ -\text{As}-\text{O} \\   \\ \text{O} \end{array}$	zayıf asit	Quaterner fosfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\   \\ -\text{P}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik
			Tersiyer sülfonyum	$\begin{array}{c} \text{R}^+ \\   \\ -\text{S} \\   \\ \text{R} \end{array}$	zayıf bazik

Membran bir elektrolit çözeltisi ile temas halinde ise, membran karşıt iyonların büyük bir miktarını ihtiva etmekte bunun aksine daha az benzer iyonları içermektedir. Karşıt iyonlar membrandan geçerken zorluk çekmezler. Aynı yükteki iyonlar etkili bir biçimde membran tarafından dışlanır ve geçmeleri zorlaşır. Buna ‘donnan dışlaması’ adı verilir. Böyle bir membran karşıt iyonlar için seçimlilik gösterir. Seçimlilik sadece geçirgenlikteki farklılıklara değil aynı zamanda iki çözelti arasında oluşan elektriksel potansiyel farklılığına da etki etmektedir. Bununla birlikte çözeltinin konsantrasyonunun arttığı zaman donnan dışlaması daha az etkili olur ve sonuç olarakta seçimlilik azalır.

İyon değiştirici membranlarda bulunması gereken özellikler,

-Mekaniksel ve şekil kararlılığı

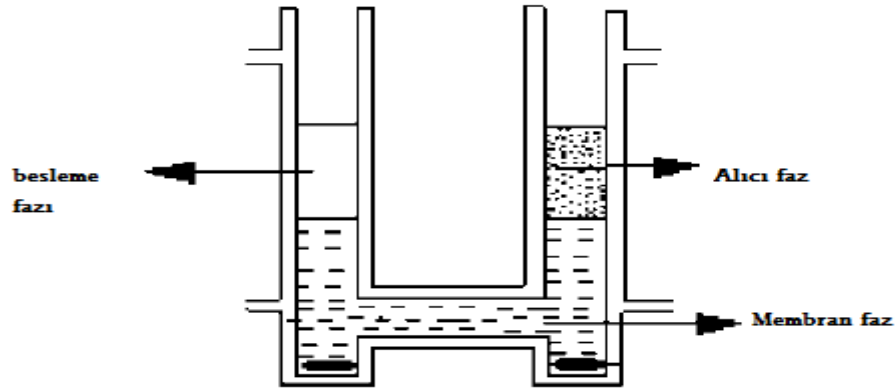
-Yüksek seçici geçirgenlik

-İyi işlem karakteristikleri

-Yüksek kimyasal kararlılık şeklinde dir. (Karabacakoğlu, 2001).

### 1.4.2. Sıvı membranlar

Sıvı membran prosesi, iki faz arasında yarı geçirgen bir faz olarak davranır. Bu tür membranlar ekstraksiyon ve ayırma işlemlerini tek kademede birleştirmektedir. Bu işlemler konvansiyonel proseslerde iki ayrı kademede yürütülmektedir (Chakraborty vd., 2003). Sıvı membranlar, analitik, organik, inorganik kimyada, kimya mühendisliğinde, biyoteknolojide ve biyomedikal alanlarda geniş kullanım alanına sahiptir (Bartsch and Way, 1996). Sıvı membranda taşıyıcı olarak organik çözücü içinde çözünen organik ve inorganik ligandlar kullanılır. Ligandlara örnek olarak; kaliksarenler, taçeterler, oksimler, ditiyofosfonatlar ve Schiff bazları verilebilir. Sıvı membran sistemi Şekil 1.3'de gösterilmiştir (Alpoğuz vd., 2006).



Şekil 1.3. Sıvı membran sistemi

Sıvı membranların üç farklı türü bulunmaktadır. Bunlar;

- 1- Hacimli sıvı membranlar
- 2- Emülsiyon sıvı membranlar
- 3- Destekli sıvı membranlardır.

#### 1.4.2.1. Hacimli sıvı membranlar (HSM)

Hacimli sıvı membranlar, iki sulu faz ve bu fazları birbirinden ayıran organik çözücüde çözülmüş taşıyıcı içeren fazdan oluşmaktadır. HSM sisteminin dezavantajları ise kararlılığı oldukça düşük ve büyük miktarlarda organik çözücü ve

taşıyıcıya gereksinim vardır. Hacimli sıvı membran uygulamalarında U-tüpü, sıklıkla kullanılan şeklidir.

#### **1.4.2.2. Emülsiyon sıvı membranlar (ESM)**

1968 yılında Li tarafından icat edilen emülsiyon sıvı membranlar (ESM) genelde; dış, membran ve iç olmak üzere üç fazdan meydana gelir. Ekstrakte edilecek madde dış faz (besleme fazı)'da bulunur. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazı birbirinden ayırır. İç faz (alıcı faz) ise dış fazdan alınmış olan maddeyi içerir. Bir ESM sistemi, iki birbirine karışmaz faz arasında bir emülsiyon oluşturulması ve ekstraksiyon için bu emülsiyonun üçüncü bir faza (sürekli faz) yayılmasıyla hazırlanır.

#### **1.4.2.3. Destekli sıvı membranlar (DSM)**

Destekli sıvı membranlar, sıvı membran faz, gözenekli bir desteğin gözenekleri içine yerleştirilmiş mikro gözenekli bir sıvıdan oluşmaktadır. Organik sıvı, mikro gözenekli destek ile temas ettiği zaman gözenekleri ıslatarak destekli sıvı membranlar oluşur. Membran, iki bölmeli bir difüzyon hücresine konularak monte edilir ve akış çalışması yapılır. Akış sisteminde yarı geçirgen bir membran olarak davranır (Ho ve Poddar, 2001).

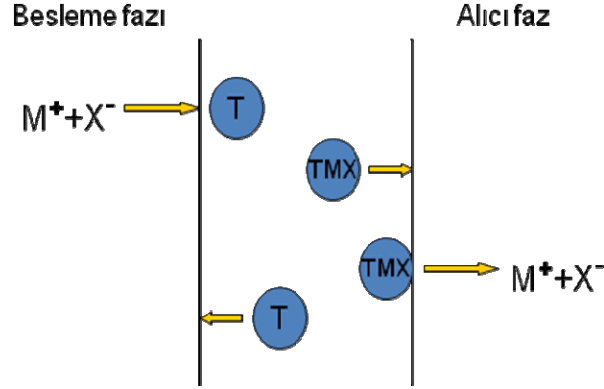
Bu tip membranlarda, destek olarak polimerler kullanılır. Polisülfon, poliamid, poli(viniliden diflorür) (PVDF) ve selüloz asetatlar en çok kullanılan polimerlerdir. Taşıyıcı olarak da organik ve inorganik ligandlar kullanılır. Kaliksenenler, taçeterler, oksimler, ditiyofosfonatlar ve Schiff bazları örnek olarak verilebilir.

#### **1.4.2.4. Destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizmaları**

Membrandaki taşıyıcı molekül besleme fazındaki metal iyon türleri ile kompleks oluşturup besleme fazından bu iyon türünü alır. Oluşan kompleks, membranın diğer tarafına difüze olur ve dekompleksleşme meydana gelir ve metal iyon türleri alıcı faza bırakılır. Taşıyıcı bir başka döngüde kullanılmak üzere membrandan geri difüze olur.

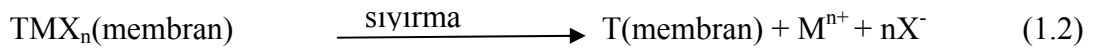
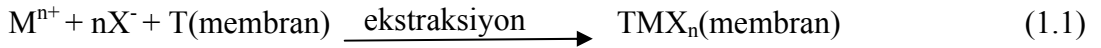
### -Ko-transport

Metal iyonları ve karşıt yüklü iyonlar membran boyunca besleme fazından alıcı faza Şekil 1.4.'te gösterildiği gibi taşınmaktadır.



Şekil 1.4. Destekli sıvı membranlarda ko-transport mekanizması

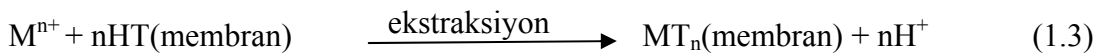
Eğer taşıyıcı (T) nötral ise, besleme ve alıcı fazın dağılma katsayıları farklıdır. Bu durum genellikle besleme ve alıcı fazlar arasında karşıt iyonların ( $X^-$ ) konsantrasyon farkı korunarak sağlanır. Metal iyonu ve karşıt iyon membrandaki taşıyıcı ile kompleks oluşturur. Bu kompleks, membranın diğer tarafına difüze olur ve metal iyonu ve karşıt iyon alıcı faza taşınır. Birleştirilmiş transportun mekanizması şu şekilde gerçekleşir:



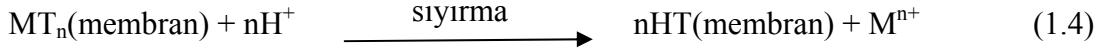
Serbest kalan taşıyıcı molekülü besleme-DSM ara fazına difüze olarak diğer metal iyonlarını ve karşıt iyonlarını alır. Bu proses, denge sağlanana kadar devam eder.

### -Karşı transport

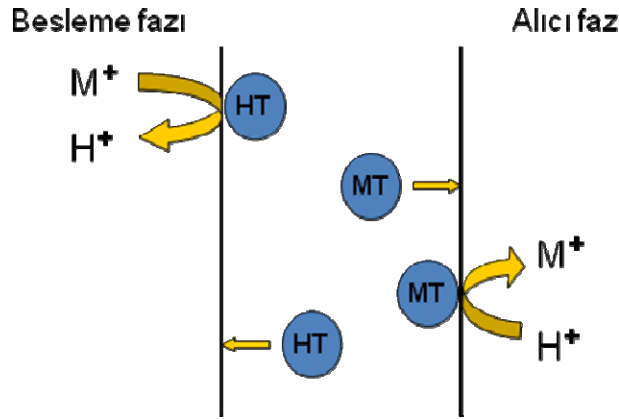
Asidik bir taşıyıcıda, HT bir proton kaybederek besleme-DSM ara yüzeyinde metal iyonu ile MT kompleksini oluşturur.



Bu kompleks, DSM-alıcı ara yüzüne difüze olur ve metal katyonu alıcı faza bırakılırken alıcı fazdaki proton da buradan alınır. Rejenere olmuş taşıyıcı (HT), besleme-DSM ara yüzüne difüze olur ve diğer metal iyonlarını alarak proses devam eder.



Karşı transport DSM sisteminde itici güç besleme ve alıcı fazlar arasındaki pH farkıdır. Etkili bir taşınma için yüksek besleme ve düşük alıcı faz dağılma katsayısı gereklidir. Bu farklılık besleme ve alıcı faz arasındaki pH gradienti ile sürdürülür. Karşı transport mekanizması Şekil 1.5.'de gösterilmiştir (Bartsch ve Way, 1996).



Şekil 1.5. Destekli sıvı membranlarda karşı transport mekanizması

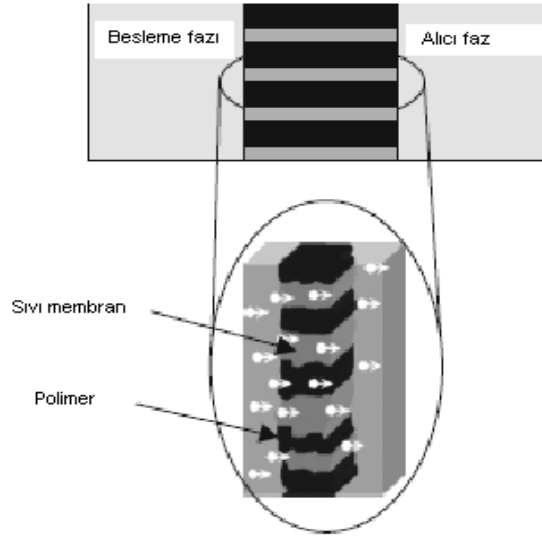
İki tür destekli sıvı membran vardır. Bunlar;

- Düz levhalı destekli sıvı membran
- Boşluklu fiber destekli sıvı membranlardır.

### 1.4.3. Düz levhalı destekli sıvı membranlar

Düz levhalı destekli sıvı membran, besleme ve alıcı fazlar arasındaki sette, organik sıvı ve taşıyıcı ile doldurulan gözenekli bir yapıya sahip polimerik membrandan ibarettir. Basit oluşundan, az miktarda çözücü ve taşıyıcı madde gerektirdiğinden ve iyi tanımlanmış difüzyon tabakasından dolayı mekanistik çalışmalar için elverişli bir sistemdir (Chrisstoffels vd., 1995). Bu membranların şematik gösterimi Şekil 1.6.'da

verilmiştir. Düz levhalı destekli sıvı membranlar, laboratuvar ölçekli kullanılmaktadır.

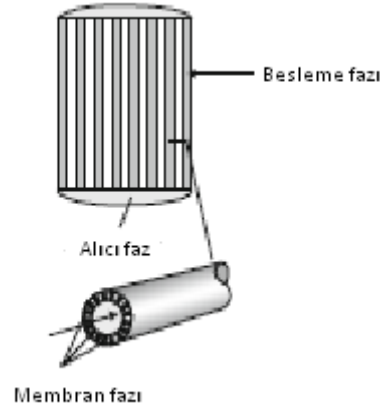


Şekil 1.6. Düz levhalı destekli sıvı membran sistemi

#### 1.4.4. Boşluklu fiber destekli sıvı membranlar

Bu tür membranlar silindirik bir geometriye sahiptir. Organik taşıyıcı çözeltisinin durağanlaştırıldığı birkaç yüz boşluklu fiberden oluşmaktadır. Bu sistem, iki setten oluşan mikro gözenekli fiber membranlar içermektedir. Bu setlerden bir tanesi besleme fazını taşıırken diğeri alıcı fazı taşımaktadır. Organik sıvı, bu iki setten oluşan fiberlerin arasında bulunmaktadır ve sulu fazın basıncı organik fazın basıncından yüksek tutulur.

Boşluklu fiber destekli sıvı membran sistemlerinde membran sıvısı bir rezervuar ile birleştirilmiş olup, herhangi bir kayıp durumunda sisteme eksilen miktar geri verilmektedir. Böylelikle uzun süreli stabilite sağlanmış olmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör, 2006). Şekil 1.7.'de boşluklu fiber destekli sıvı membran konfigürasyonu görülmektedir.



Şekil 1.7. Boşluklu fiber destekli sıvı membran konfigürasyonu

#### 1.4.5. Destekli sıvı membranlar için kullanılan destek tabakaları ve çözücüler

Taşıma ve ayırma verimliliği için kullanılan membran önem taşımaktadır. DSM'lerde, polipropilen (PP), poli(viniliden diflorür) (PVDF), politetrafloretilen (PTFE), selüloz asetat (SA), poli(vinil klorür) (PVC) ve silikon destek tabaları kullanılmaktadır. İyi bir polimerik desteğin sahip olması gereken özellikler; yüksek geçirgenlik, küçük gözenek çapı, iyi mekanik güç ve incelik, kimyasal direnç, hidrofobik özellik ve düşük maliyettir. (Bartsch ve Way, 1996).

Destekli sıvı membranlar için uygun çözücü özellikleri sıvı membranlar ile aynıdır. Dodekan, heptan, toluen, kerosen, 2-nitrofenil oktil eter, difenil metan gibi organik çözücüler destekli sıvı membran sistemlerinde çözücü olarak kullanılmaktadır.

#### 1.4.6. Destekli sıvı membranların avantajları ve dezavantajları

Destekli sıvı membranlar, diğer ayırma teknikleri ile kıyaslandığında bazı avantajlara sahiptir. Destekli sıvı membranların avantajları arasında,

- Düşük enerji ihtiyacı
- Tek basamaklı kütle transferi
- Yüksek ayırma
- Elementlerin ön-deriştirilmesi
- Eşzamanlı ayırma
- Düşük miktarlarda organik sıvı ve taşıyıcı gereksinimi

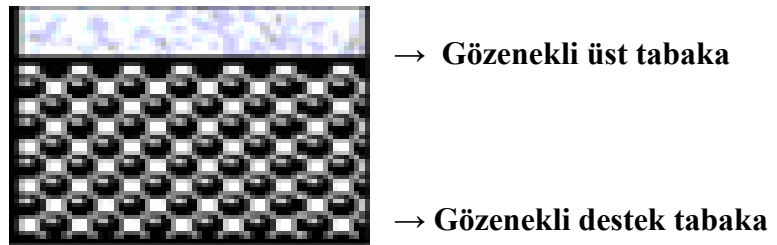
- Yüksek konsantrasyonlarda çalışabilme sayılabilir.

Destekli sıvı membranların bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan en önemlisi, taşıma sırasında membran çözücü kaybıyla sonuçlanan sıvı membran kararlılığının azalmasıdır. Çözücü kaybı, çözücünün buharlaşma ve çözünmesinden dolayı membran gözeneklerinden ayrılmasıyla gerçekleşir. Ayrıca kendi içinde yan reaksiyonlar nedeniyle taşıyıcının da kaybı söz konusu olabilir. Fakat uygun destek tabakasının ve çözücünün seçilmesiyle membran kararsızlığı azaltılabilir (Bartsch ve Way, 2006).

#### 1.4.7. Kompozit membranlar

Kompozit membranlar, destek tabakası ve ayırıcı aktif tabakanın farklı malzemelerden yapıldığı asimetrik membranlardır (Evcin, 1996).

Kompozit bir membranda tabakalar, genellikle farklı polimerlerden yapılır. Ayırma özellikleri yüzey tabakasında belirlenir, alt tabaka ise mekanik destek işlevi görür. Şekil 1.8.'de kompozit membran modeli gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Kompozit membran modeli

Bu gruba giren membranlar, farklı yöntemler kullanılarak hazırlanabilmektedir.

**1.yöntem:** Polisülfon, poliamid ve PVDF gibi polimerler ile laboratuvar ortamında farklı dopantlarla sentezlenen ve bu dopantların yapısına bağlı olarak (+), (-) veya nötr hale gelen polianilin, politiyofen, polipirol gibi polimerler organik bir çözücü içerisinde homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır, sonra bir petri kabına dökülüp çözücüsü oda sıcaklığında buharlaşana kadar bekletilir.

**2. yöntem:** Membran destek tabakası olarak kullanılan polimerler üzerine farklı dopantlarla hazırlanmış ve organik çözücü içerisinde çözünmüş polimerler dökülür. Çözücü uzaklaştıktan sonra membran deneylere hazır hale gelir.

**3. yöntem:** Hazır satılan ticari anyon ve katyon değiştirici membranlar üzerine laboratuvar ortamında hazırlanan polimerler dökülür ve çözücü uzaklaştıktan sonra membranlar deneylere hazır hale gelir.

**4. yöntem:** Bu yöntemde membran destek tabakaları ve ticari membranlar kullanılabilir. Bu yöntemde fonksiyonel gruplara sahip polimerler sentezlenirken membranlar polimerizasyon kabı içine konulur. Yeni oluşan polimer, membran destek tabakası gözeneklerine birikir ve bu şekilde kompozit membran meydana gelir. G.S. Gohil ve diğerlerinin 2006'da yapmış oldukları çalışmada bu yöntem kullanılmıştır.

**5. yöntem:** Polimer içerikli membranlar; plastikleştirici bir sıvı, bir taşıyıcı ve bir polimerden oluşmaktadır. Son zamanlarda, sıvı membran sisteminin bir türü olan polimer içerikli membranlar (PİM) geliştirilmektedir. PİM'ler, selüloz triasetat (CTA) kullanılarak, organik bir çözeltinin ince, sağlam bir film formuna dönüştürülmesi ile elde edilmektedir. Organik çözelti, CTA'nın yanı sıra bir iyon taşıyıcı ve plastikleştirici (genellikle o-nitrofenil alkileterler) içermektedir. Son yıllarda yapılan birçok araştırmada çoğu metal iyonlarının besleme fazından alıcı faza taşınması çalışmalarında, CTA ve polivinil klorür (PVC) içeren membranlardan yararlanıldığı görülmektedir. Selüloz asetat türevleri olan selüloz asetat propionat (CAP) ve selüloz tributirat (CTB) da kullanılmaya başlanmıştır.

#### **1.4.8. Polimer içerikli membranlar için kullanılan taşıyıcılar**

Metal iyonu ve taşıyıcı arasında oluşan kompleks veya iyon çifti membran içinde çözünür ve membrandan metal iyon taşınmasını kolaylaştırır. PİM araştırmalarında kullanılan taşıyıcı türleri ve organik çözücüler Çizelge 1.3.'de görülmektedir (Nghiem vd., 2006).

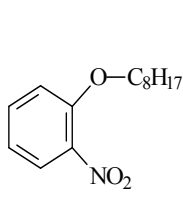
Çizelge 1.3. PİM'lerde kullanılan taşıyıcı türleri ve organik çözücüler

Taşıyıcı Tipleri	Örnekler	Hedef İyonlar
Temel kuaterner aminleri	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), amino asitler, laktik asit
Tersiyer aminler	TOA, diğer tri-alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Pridin ve türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Hidroksikinolin	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
β-diketonlar	Benzoilaseton, dibenzoilaseton, benzoiltrifloraseton	Sc(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Lu(III)
Alkil fosforik asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)

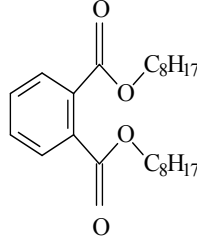
#### 1.4.9. Polimer içerikli membranlar için kullanılan plastikleştiriciler

Membranın yumuşaklığını, esnekliğini ve ayrıca metal türlerin akışını artırmak için plastikleştiriciler sık olarak kullanılmaktadır. Ticari olarak çok sayıda plastikleştirici olmasına rağmen bunların sadece birkaçı PİM uygulamalarında kullanılmaktadır (Şekil 1.9.) (Nghiem vd., 2006). Bunlar arasında 2-Nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ve 2-Nitrofenil pentil eter (2-NPPE), PİM çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır.

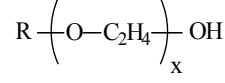
Bu bileşiklerin yapısı;



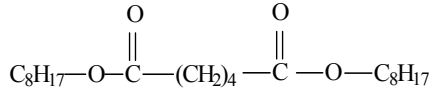
2-Nitrofenil oktil eter (2-NPOE)  
(1-nitro-2-oktiloksibenzen)



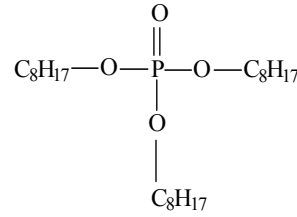
Dioktil ftalat  
(DOP)



Polioksietilen n-alkil eter  
(POEs) (R=C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)



Bis(2-etilhekzil) adipat (DOA)  
(Dioktil adipat)



Tris(2-etilhekzil) fosfat  
(T2EHP)

Şekil 1.9. PİM'lerde kullanılan plastikleştiricilerin açık formülleri

Polimer içerikli membranlar, destekli sıvı membranlara göre bazı avantajlara sahiptir. Bunlar; uzun süre kararlılık, taşınımın daha hızlı olması, yüksek seçicilik ve kolay hazırlanabilmesidir (Kim vd., 2001; Schow vd., 1996).

### 1.5. Diyaliz

Diyaliz, membranla ayrılmış çözeltilerin, çözünen maddelerin aktivitelerindeki farklılığın etkisi altında, bir membranda elektrolitin taşınmasıdır. Diyalizde elektrolit, membran matriksi içinde difüzyon taşımadaki farklılık nedeniyle ayrılır. Membrandan geçen elektrolitler gibi küçük moleküller ve asitler de difüzlenir. Böylece, difüzlenmeyen büyük moleküller çözeltiden ayrılmış olur. Madde transferi, çözelti ve membranın fazları arasındaki kimyasal potansiyel farkından kaynaklanır. Bu potansiyel, membranın iki yüzeyinde bulunan sıvılardaki konsantrasyon farklılığından meydana gelir. Diyaliz proseslerinde membrana karşı büyük bir konsantrasyon farkını devam ettirmek için bir ters akım sistemi uygulanır (Osada, 1992).

Diyalizde ilk önce doğal membranlar kullanılmıştır. Yeni diyaliz membranlarının gelişmesi ile bir ünit operasyonu endüstriyel uygulamalar için ilgi çekmiştir. Yeni sentetik membranlar, yüksek iyon değişim kapasiteleri olan, mekanik olarak dirençli ve aside karşı dayanıklı membranlardır. Difüzyon diyalizi, bir membranın bir çözeltideki belli bir kimyasal türü öteki yüzeyine geçirerek diğerinden ayırmasıdır. Bunu sağlayan güç, membranın kesiti boyunca oluşan kimyasal potansiyel farkıdır. Normal diyaliz ve donnan diyaliz olmak üzere iki tip diyaliz vardır.

Normal diyalizde, konsantrasyon farkı nedeni ile çok küçük boyutlu çözünen maddeler non-iyonik membranın öteki tarafına geçerler. Donnan diyalizde ise iyon değiştirici membranlar kullanılır. Dışarıdan bir elektrik akımı uygulanmadığı halde, membrana takılı iyon değiştirici grupların oluşturduğu Donnan potansiyeli, konsantre çözeltideki belli iyonların öteki yüzeye taşınmasını sağlar (Osada, 1992).

### 1.5.1. Donnan diyaliz

Donnan diyaliz, teorisi ve ilkeleri bakımından diğer klasik diyaliz tekniklerinden farklı olan membrana dayalı bir denge prosesidir (Hwang vd., 1975; Picincu vd., 1998; Wallace, 1967). Donnan diyalizde iyon değiştirici membranlar olan anyon ya da katyon seçici membranlar iyon transferinde kullanılmaktadır. Yüklü iyonlar 'Donnan Denge' şartları sağlanana kadar membranın karşı tarafına geçerler.

Geçirgen türler için donnan denge sabiti eşitlik 1.5'de verilmiştir.

$$K = \left( \frac{a_{il}}{a_{ir}} \right)^{1/z_i} \quad (1.5)$$

Burada;  $a_i$  aktiviteyi,  $z_i$  iyon değerliğini, l ve r ise membranın her iki yanındaki çözeltileri, K da donnan denge sabitini göstermektedir.

Bu eşitlik, membrandan geçen her hareketli iyonla uygulanabilir. Sonuç olarak; K sabiti, geçirgen olan iyonik türlerin ve verilen belli bir yükteki bütün iyonların denge şartları sağlanana kadar transportunu göstermektedir (Ho vd., 1992).

### 1.5.2. Donnan potansiyeli (faz sınır potansiyeli)

Kural olarak, birbiri ile temasta olan iki faz arasında elektriksel potansiyel farklıdır. Bu elektriksel potansiyel farklılığına faz sınır potansiyeli denir. Faz sınır potansiyeli, bir iyon değiştirici ve bir çözelti arasında olduğu zaman “Donnan Potansiyeli” adını alır. Donnan potansiyeli, hareketli iyonların dengede eşit olmayan dağılımından kaynaklanmaktadır. Bir iyon değiştirici içinde elektronötralite, değiştiricinin sabit yükleri ile elektriksel olarak karşıt iyonlar ve ortak iyonların aşırısı ile dengeyi gerektirmektedir. Karşıt iyonlar dışarı difüzlenmediği için bir yük transferi meydana gelir. Bu da elektriksel potansiyel farklılığına sebep olmaktadır. Donnan potansiyeli olan bu potansiyel karşıt iyonları çeker.

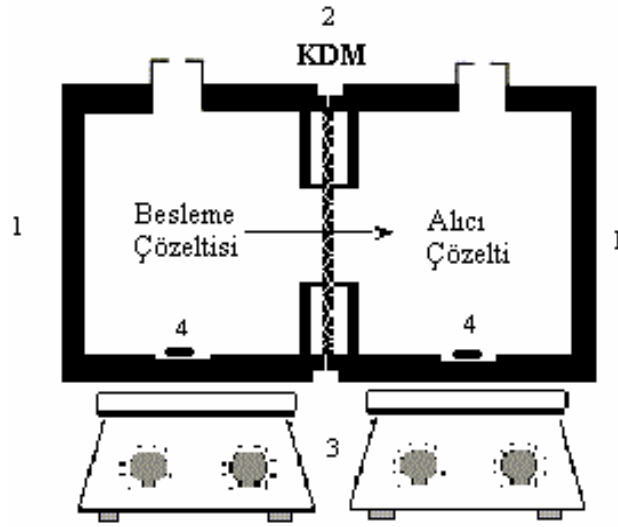
Donnan potansiyeli bir denge olayıdır. Dengede olmayan sistemlerde iyonların karşı tarafa akışı yüzeyler arasında meydana gelir ve bu durum yüzeyler arasında denge sağlanana kadar devam eder. Ayrıca yüzeyler arasında difüzyon olayı gözlenmez. Difüzyona karşı direnç vardır.

Donnan potansiyelinden başka membran ve konsantrasyon potansiyeli de vardır. Membran potansiyelinde, geçirgen ya da yarı geçirgen membran tarafından ayrılan iki elektrolit çözeltisi arasında elektriksel bir potansiyel farklılık vardır. Bu elektriksel potansiyel farklılık “membran potansiyeli” olarak adlandırılır ve çözeltilerin içine uygun elektrotların daldırılması ile ölçülebilir.

Konsantrasyon potansiyelinde ise; konsantrasyon hücrelerinde farklı konsantrasyonlarda aynı elektrolit çözeltisini içeren iki çözelti arasında bir membran vardır. Böyle bir sistemdeki membran potansiyeli, “konsantrasyon potansiyeli” olarak adlandırılır. Burada kural olarak membran karşıt iyon için geçirgendir. Böylece karşıt iyon, ortak iyondan daha hızlı membrandan difüzlenme eğilimine sahip olur. Aşırı karşıt iyon difüzyonu ile net elektrik yükü de transfer olur (Helfferich, 1962).

### 1.5.3. Donnan diyaliz mekanizması

Oldukça basit bir mekanizmadır. Bir donnan diyaliz ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen bir membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilmiştir. Membran, sabit bir yüke ve hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltileri dediğimiz ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözeltileri, sağ tarafında da alıcı çözeltileri dediğimiz ayırmak istediğimiz iyonların geçtiği bir çözeltileri bulunmaktadır. Donnan diyaliz ünitesi Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.



1. Teflon hücre, 2. Katyon değiştirici membran (KDM), 3. Magnetik karıştırıcı,  
4. Magnetik balık

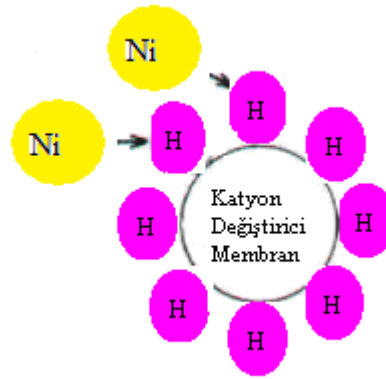
Şekil 1.10. Donnan diyaliz ünitesi

Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek, besleme fazındaki katyon, sabit negatif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada, membran yüzeyi ve çözeltileri arasında hem farklı değerlikteki iyonların olmasından hem de konsantrasyon etkisinden dolayı bir potansiyel farkı oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşıma ve potansiyel farklılık devam etmektedir. Besleme ve alıcı fazları arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Donnan denge şartları

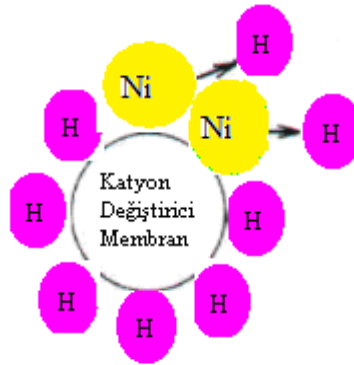
sağlanana kadar bu taşıma ve potansiyel farkı devam etmektedir. Besleme ve alıcı çözeltileri arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste, katyonlar negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden, anyonların da pozitif yüklü anyon değiştirici membran içinden kolaylıkla taşındığı açıklanmıştır (Durmaz, 2002).

Donnan diyaliz prosesindeki taşıma işleminin mekanizmasını bir örnekle açıklayacak olursak; SA<sub>3</sub>S homojen katyon değiştirici bir membran polisülfon yapıdadır ve -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> şeklindedir. 1 M HCl içinde bekletildiği zaman SO<sub>3</sub>H şeklini alır. Yani katyon değiştirici membran olur.

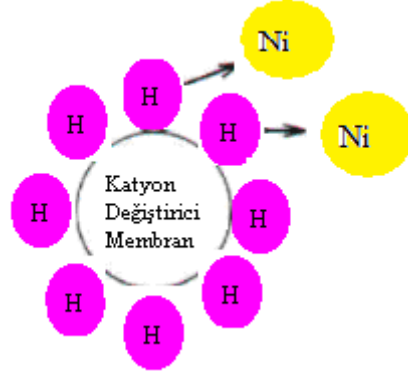
Aşağıdaki şekillerde ayırma işlemi sırasında meydana gelen olaylar sırası ile belirtilmiştir.



Şekil 1.11. 1. Basamak; Besleme çözeltilesindeki metal membrana doğru hareketi

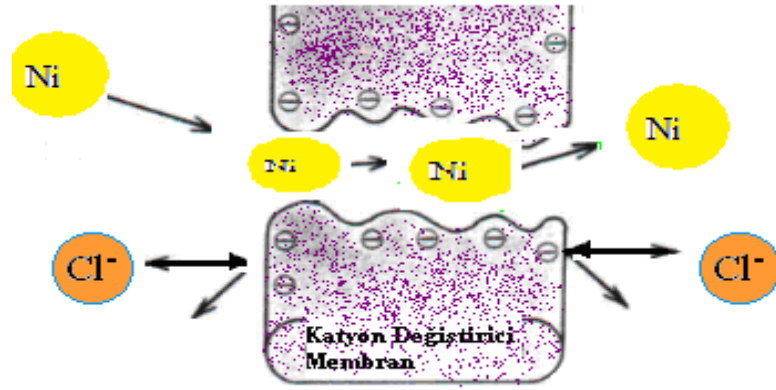


Şekil 1.12. 2. Basamak; Besleme çözeltilesindeki metalin (katyon )membrandaki sabit yüklü gruba bağlanması



Şekil 1.13. 3. Basamak; Donnan potansiyel etkisi ile kationun membrandan ayrılarak alıcı tarafa geçmesi

Bu sırada  $H^+$  iyonları da besleme çözeltisi tarafına geçer. Bu karşılıklı geçişler donnan dengesi sağlanana kadar devam eder.



Şekil 1.14. Kation değiştirici membrandan iyonların geçişinin genel gösterimi

### 1.6. Akış Eşitlikleri

Membran transport modelinde Fick yasası ile birlikte Nernst-Planck eşitliği de kullanılmaktadır. Bu eşitliklerin membranlara ilk uygulanması Teorel ve H. Mayer tarafından yapılmıştır.

Bu teoriksel yaklaşım homojen membranlara uygulanmaktadır. Heterojen membranlar için genel bir model yoktur. Heterojen membranlar için membran yapısı por bir yapıda ele alınarak uygulama yapılmaktadır.

Akış eşitliklerinde yürütücü kuvvet olarak iyonik türlerin kimyasal potansiyel gradienti ve elektriksel potansiyel gradienti ele alınmıştır. Bir çözeltiden diğer

çözeltiye toplam difüzyon hızı ya membran içindeki “Membran Difüzyon Kontrolü” ya da “Film Difüzyon Kontrolü” ile sağlanmaktadır. Bu etkiler sadece difüzyon hızını değil aynı zamanda çözelti arasındaki elektriksel potansiyel farklılığını da etkiler. Sonuç olarak elektriksel potansiyel farkı difüzyon hızını etkilemektedir. Membrandaki difüzyon olaylarını aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

- a) Self ve izotopik difüzyon
- b) Elektrolit difüzyonu
- c) Karşıt iyonların difüzyonu
- d) Elektrolit olmayanların difüzyonu
- e) Elektrolit ve elektrolit olmayanların difüzyonu

Yukarıda bahsedilen tüm maddeler fick kanunu ile açıklanmaktadır.

### 1.6.1. Fick kanunu

Termodinamik kuvvet  $f_1$  Stokes sürtünme kuvvetine eşit olduğu zaman partiküller sabit değere ulaşan  $V$  göçme hızı ile hareket ederler. Partikül akışı,  $J$ , göçme hızı  $V$  ile, göçme hızı  $V$ , termodinamik kuvvet  $f$  ile,  $f$  kuvveti ise  $dc/dx$  ile orantılıdır. Buradan Fick yasası;

$$J = -D \left( \frac{dc}{dx} \right)_t \quad (1.6)$$

Buradaki (-) işareti  $X$  ile  $C$ 'nin ters yönde değişmesinden kaynaklanmakta,  $D$  difüzyon katsayısını göstermektedir.

Molaritesi  $C$  olan  $V.t.A$  hacmindeki bir çözeltinin içindeki partiküllerin sayısı  $V.t.A.C$  olur. Buradan molar madde akışı için;

$$J = V.t.A.C / A.t = V.C \quad (1.7)$$

yazılabilir. Son iki bağlantı eşitlenirse;

$$V.C = - D \left( \frac{dc}{dx} \right)_t \quad (1.8)$$

$$V = - \frac{D}{c} \left( \frac{dc}{dx} \right) = \frac{D}{RT} f \quad (1.9)$$

Göçme hızının eşitliği bulunur.

Fick kanununda  $x=0$ ' da  $C = C_1$  ve  $x=l$ 'de  $C = C_2$  alınarak integre edilirse;

$$Jx \int_0^l = -DC \int_{C_1}^{C_2} \quad (1.10)$$

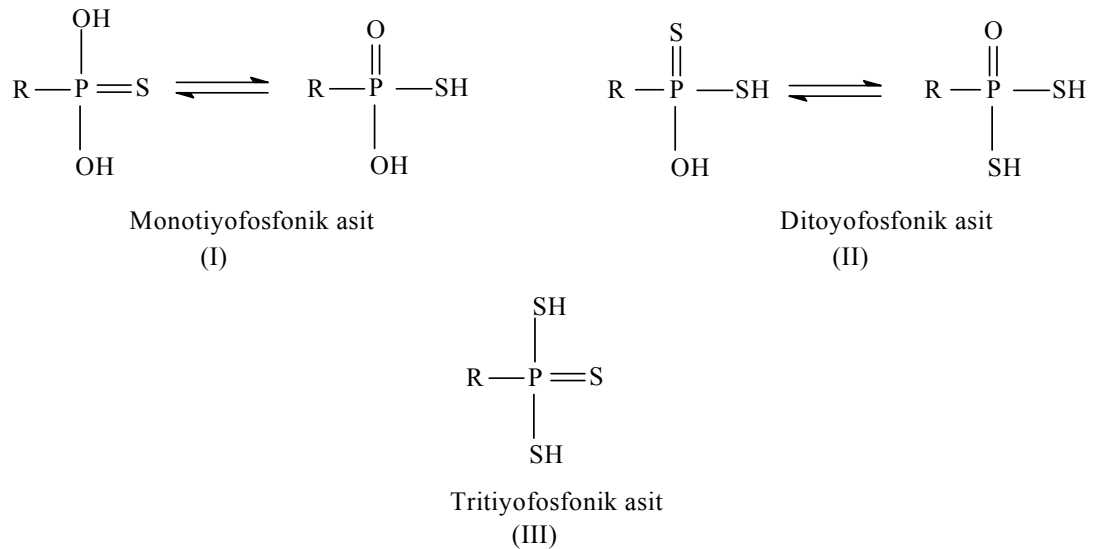
$$Jl = -D (C_2 - C_1) \quad (1.11)$$

$$J = -(D/l) (C_2 - C_1) \quad (1.12)$$

Böylelikle net akış çözeltilerinin farklı konsantrasyonları ile orantılıdır. İyonların yürütücü kuvveti olan termodinamik kuvvet, sürtünme kuvvetine eşit olduğunda sabit v göçme hızı ile hareket ederler (Starzak, 1984).

### 1.7. Ditiyofosfonik Asitler

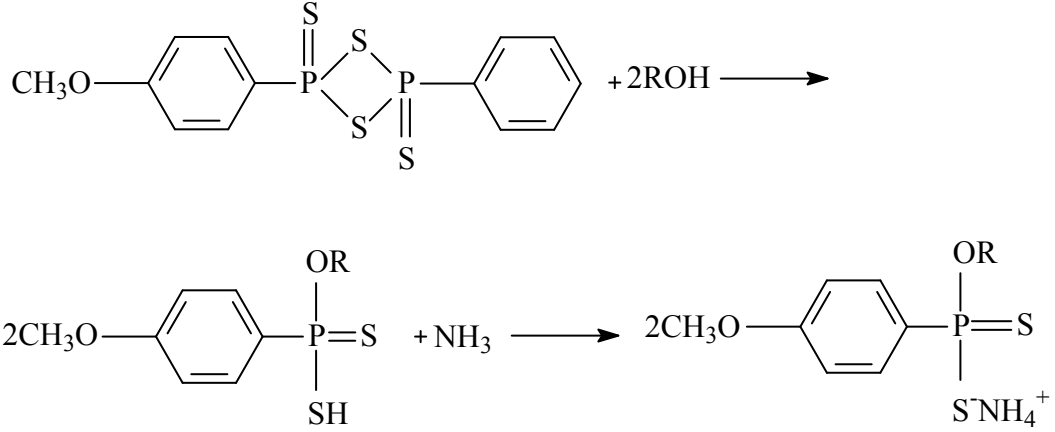
Ditiyofosfonik asitler,  $[RP(S)(SH)(OR')]$  kapalı formülüne sahip bileşiklerdir. Tiyofosfonik asitler, mono (I), di (II) ve tritiyofosfonik asit (III) olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Bunlar Şekil 1.15'te gösterilmiştir. Bu bileşiklerde fosfor atomuna bağlı R grubu hidrojen, alkil, aril, veya alkoksiaril olabilir.



Şekil 1.15. Tiyofosfonik asitlerin açık formülleri (Aydın, 2007)

2,4-bis(4-metoksifenil)-1,3,2,4-ditiyodifosfetan-2,4-disülfür (Lawesson reaktifi) ile –metil, -etil, -n-propil, -izopropil, -n-butil ve -fenil, alkoller etkileştirilerek

ditiyofosfonik asit elde edilir. Elde edilen ditiyofosfonik asitler kuru amonyak gazı ile muamele edilerek amonyum tuzları haline dönüştürülür ( Şekil 1.16) (Çekirdek vd., 2006).

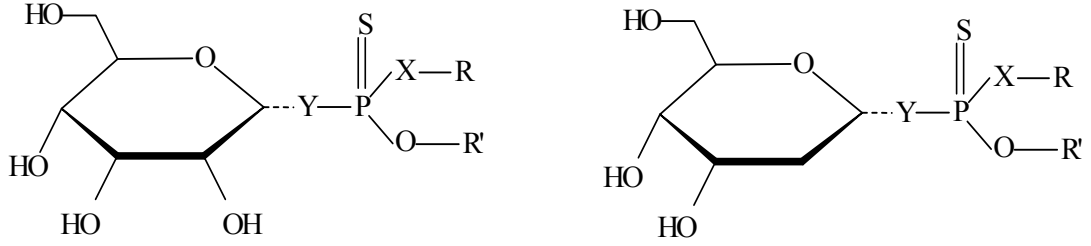


Şekil 1.16. Ditiyofosfonik asitlerin sentez reaksiyonu

### 1.7.1. Ditiyofosfonik asitlerin kullanım alanları

Yapısal olarak farklı tiyofosfor organik bileşikler, insektisit olarak kullanılmakta ve zirai ilaç alanında uygulama sahası bulmuştur. Tiyofosfor organik bileşikler yaygın olarak böcek öldürücü, mantar öldürücü, büyüme düzenleyicisi ve sinir gazı etkisi gösterdiğinden kimyasal savaş malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu bileşikler biyo-membranlarda ve fosfolipaz enzim sınıfının hareket mekanizmalarıyla ilgili araştırmalarda önemli rol oynamaktadır. Oldukça yaygın kullanılan dialkilditiyofosforik asidin amonyum ve sodyum tuzları ise metal cevherlerden istenmeyen kirlilikleri ayırmak için kullanılmaktadır (Kotynski vd., 2004)

Şeker fosforotiyolatlar ve fosforoditiyolatlar anti-parazit ilaç olarak ve aynı zamanda bitki koruma maddeleri olarak kullanılır. Şeker fosforotiyolatlar da enzimatik reaksiyonların mekanizmalarının araştırmalarında araç olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.17.'de glikoz ve deoksiglukoz türevleri ile örneklenen şeker fosforotiyolatların yapıları gösterilmiştir. (Kotynski vd., 2004)



X: O, S; Y: O, S; R,R': H, alkil, aril

Şekil 1.17. Glikoz ve deoksiglukoz türevleri ile örneklenen şeker fosforotiyolatların yapıları

### 1.8. İndüksiyonla Birleştirilmiş Plazma (ICP)

ICP, numunedeki elementlerin atomlaştırılıp uyarıldığı, manyetik alanla desteklenmiş, 7000-8000 K gibi yüksek sıcaklıktaki plazma tekniğidir. Plazma gaz halindeki iyon akımı olarak adlandırılmaktadır.

Bir numune plazmanın merkezine enjekte edildiğinde, yüksek sıcaklıktaki plazma, numunedeki elementlerin ayrışma, atomlaşma ve uyarılma işlemlerinin gerçekleştirir. Ve çalışılan elementlerin kendilerine özgü frekansta ışığı yayması ile sonuçlanır.

#### 1.8.1. ICP-Optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

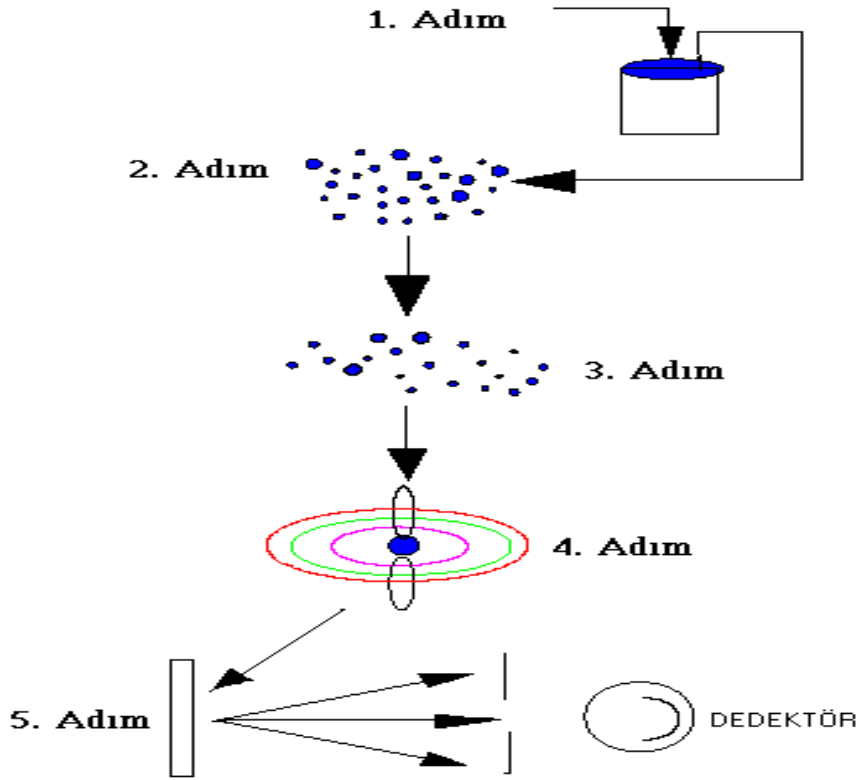
ICP-OES, atomların uyarılması için, indüksiyonla birleştirilmiş plazmanın kullanıldığı optik emisyon spektroskopisi tekniğidir.

ICP-OES tekniğinin;

- Yüksek sıcaklıklara ulaşabilmesi,
- Numune elementlerinin plazma içerisindeki alıkonma süresinin uzun olması,
- Atomlaştırma ve uyarma işlemlerinin inert bir ortamda yapılabilmesi,
- Çok kararlı bileşikler bile, plazma içerisinde elde edilen yüksek sıcaklık sayesinde atomlarına ayrıştırılabilme gibi özelliklerinden dolayı, diğer optik emisyon spektroskopisi tekniklerine nazaran daha üstün olduğu düşünülmektedir.

### 1.8.2. Numunelerin ICP-OES'ye verilmesi

Katı, sıvı ve gaz numunelerin hepsi ICP-OES cihazında başarıyla incelenebilmektedir. Şekil 1.18.'de çözelti halindeki numunelerin, ICP-OES için analiz işlemleri görülmektedir.



Şekil 1.18. Numunelerin ICP-OES'ye verilmesi

- Birinci adım numune hazırlama işleminden oluşmaktadır.
- İkinci adımda, çözelti halindeki numune, nebulizer yardımıyla aerosollere dönüştürülür.
- Üçüncü adımda ise, plazmaya gelen numunenin çözücüsü uzaklaştırılır ve maddeler gaz fazına geçirilir.
- Dördüncü adımda, gaz fazındaki maddeler atomlarına ayrıştırılarak gaz fazında serbest haldeki atomlar elde edilir.
- Beşinci adımda, gaz halindeki atomlar, plazmada uyarılmış hale geçerler ve kısa bir süre sonra da rezonans ışını yayarak temel hale geri dönerler.
- Son adımda ise, oluşan rezonans ışını detektörler vasıtasıyla tespit edilerek ölçüm gerçekleştirilmiş olur.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### *Polimer içerikli membranlarla yapılmış çalışmalar*

Taşıyıcı ligand olarak kalix[4] arene kullanılarak polimer içerikli membranlar hazırlanmıştır. Çalışmada yüksek  $\text{NaNO}_3$  konsantrasyonu içeren çözelti içinde  $2,5 \times 10^{-3}$  M Cd(II), Pb(II) yada Hg(II) içerecek şekilde besleme çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltide EDTA (etilendiamin tetraasetik asit) içeren alıcı çözelti içine taşıma deneyleri sonucunda Hg(II)'nin yüksek seçicilikte taşındığı görülmüştür. Bu taşımayı anlamak için kalix[4] arene ile bu 3 ağır metalin perklorat türünün kompleksleştirme çalışmaları asetonitril ortamında yapılmıştır. Cd(II) ligand ile divalent ağır metal katyonunun 1:1 kompleksleşmesi gerçekleşmesine rağmen Hg(II) ve Pb(II) için stokiyometrilere daha karmaşık olmuştur (Sgarlata vd., 2008).

Di(2-etilheksil) fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı ligandı içeren polimer içerikli membranla  $\text{Cr}^{3+}$  'ün taşınması incelenmiştir. Hazırlanan PİM FTIR, atomik güç mikroskobu (AFM) ve temas açısı kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra besleme fazındaki  $\text{Cr}^{3+}$  çözelti konsantrasyonunun, alıcı fazdaki HCl konsantrasyonunun ve DEHPA konsantrasyonunun taşınmaya etkisi incelenmiştir. Taşıyıcı ligand konsantrasyonu  $2,5 \times 10^{-1}$ - $5 \times 10^{-1}$  M arasında değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre  $\text{Cr}^{3+}$  taşınması  $4 \times 10^{-1}$  M'a kadar taşıyıcı konsantrasyonuyla artmıştır. Ayrıca polimer içerikli membranlarla  $\text{Cr}^{3+}$  taşınması,  $\text{Cr}^{3+}$  ve HCl konsantrasyonlarıyla artma eğilimi göstermiştir. Polimer içerikli membranlarla taşınma  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$  olarak bulunmuştur. Besleme fazında  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{6+}$  karışımının taşınımında  $\text{Cr}^{3+}$ 'ün akışı  $\text{Cr}^{6+}$ 'nın varlığından etkilenmemiştir ve  $\text{Cr}^{6+}$ 'nın taşınımı polimer içerikli membranlarda gözlenmemiştir. Aynı şartlarda polimer içerikli membranlarda  $\text{Cr}^{3+}$  akışı, destekli sıvı membran ve aktif kompozit membrana göre daha düşük gözlenmiştir (Tor vd., 2009).

Proton taşımak için yeni polimer içerikli membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. PİM'ler destek olarak farklı polimerik selülozik bileşikler için PVC'nin, plastikleştirici olarak TBEP (tris (2-bütoksietil) fosfat) ve NPOE (2-nitrofenil oktil eter)'nin olduğu ve taşıyıcılar olarak DNSA(dinonil naftalin sülfonik asid) ve DNDSA(dinonil naftalin disülfonik asid)'nin olduğu bileşiklerden hazırlanmıştır. Plastikleştiriciler, taşıyıcılar ve desteklerin yapısı ve içeriğinin membran proton

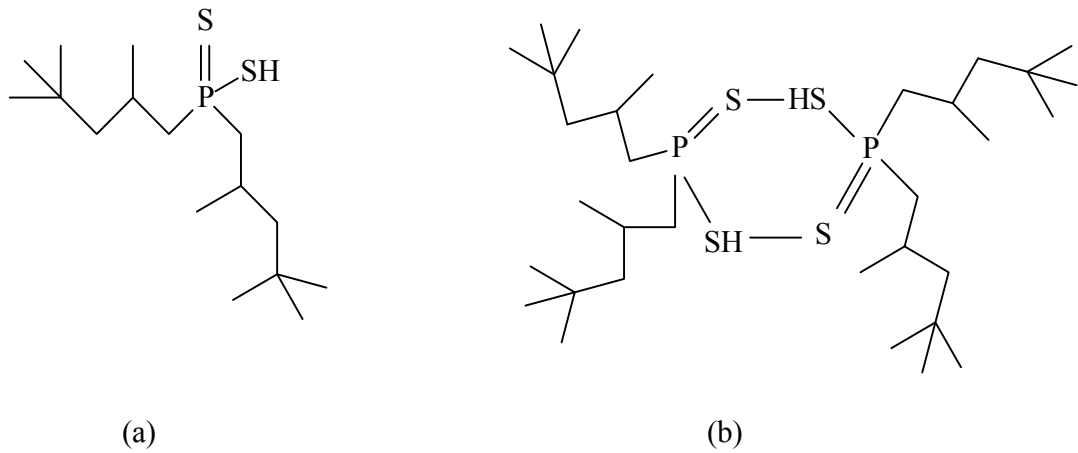
iletkenliği üzerine etkileri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile çalışılmıştır. Bu teknik CTA-NPOE-DNDSA membranının kimyasal kararlılığını değerlendirmek için  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarının taşıma deneyleri yapılarak kullanılmıştır. DSC ve TGA teknikleri bu membranların termal kararlılığını belirlemede kullanılmıştır. CTA-DNDSA-NPOE'den hazırlanan PİM en yüksek proton iletkenliği göstermiştir. Bu yüksek değer (3,5ms/cm) 2 ay boyunca devam etmiştir. Plastikleştirici ve taşıyıcının konsantrasyonunun artması ile membranların iletkenliği arasında doğrusal bir ilişki vardır. Sonuç olarak CTA-DNDSA-NPOE membranı aşır  $\text{Ca}^{2+}$  ve  $\text{Na}^+$  iyonlarını varlığında protonlar için iyi bir seçicilik göstermiştir (Ocampo vd., 2009).

PİM'ler destek olarak selüloz asetat ve taşıyıcı olarak da kalix[4] resorsinaren bileşiklerinden hazırlanmıştır. PİM karakterizasyonunda; taramalı elektron mikroskobu, FTIR, IR ve termogravimetrik analiz kullanılmıştır. Membranda taşıma verimi; karıştırma hızı, sulu faz değişimi, membran bileşimleri ve pH'nın bir fonksiyonu olarak optimize edilmiştir. Deney sonuçlarına göre taşınma mekanizması protonların karşı taşınmasıdır ve bu mekanizma membran içinde oluşan kompleksin difüzyonu ile kontrol edilir. Hazırlanan PİM'ler kullanarak  $\text{Pb}^{2+}$ 'nin taşınması gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak kalix[4] resorsinarenler içeren membranların plastikleştirici ilavesi ile esnek, dirençli ve heterojen bir yapıda olduğu tespit edilmiştir (Benosmane vd., 2010).

Cyanex 272 taşıyıcı ligandı içeren polimer içerikli membranla  $\text{Zn(II)}$ 'nin taşınması gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PİM FTIR, atomik güç mikroskobu ve temas aı kullanarak karakterize edilmiştir. Besleme fazındaki  $\text{Zn}^{2+}$  zelti konsantrasyonunun, alıcı fazdaki HCl konsantrasyonunun ve Cyanex 272 miktarının taşınmaya etkisi incelenmiştir. Besleme fazında pH=3,4 olduğu halde  $10^{-4}$  M  $\text{Zn}^{2+}$  taşınması %99 verim sağlamıştır. Sonuçlar, PİM'in taşıma verimliliğinin tekrarlanabilir, verimli ve uzun süre ayırma işlemlerinde kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Yılmaz vd., 2011).

Destek olarak selüloz tri asetat (CTA), taşıyıcı ligand olarak bis (2,4,4-trimetilpentil)ditiyo fosfinik asit) (Cyanex-301), plastikleştirici olarak tri-n-bütil fosfat(TBP) veya 2-nitro fenil oktil eter(NPOE) kullanarak hazırlanan polimer içerikli membranla  $\text{Am}^{3+}$ 'n taşınması, farklı besleme faz ve alıcı faz konsantrasyonuyla incelenmiştir. Alıcı fazda alfa-hidroksi izo-butirik asit kompleks

ajanı ve TBP plastikleştiricisi ile hazırlanan membran ile  $Am^{3+}$ 'nin geri transportu meydana gelmiştir. Fakat alıcı fazda EDTA (etilendiamin tetraasetik asit) kullanıldığında böyle bir etki görülmemiştir.  $Am^{3+}$ 'ün taşınmasında, çeşitli Cyanex-301 konsantrasyonunun ve bipiridil(bipy) konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Membranın uzun dönemde yeniden kullanılabilirliği geçirgenlik katsayılarının ölçülmesiyle çalışılmış ve PİM'lerin max gama ışın dozu yaklaşık 200 kGy'dir. Membranların yüzey morfolojisi atomik güç mikroskobu ile incelenmiş ve pürüzlülük parametreleri de taşınma verimiyle ilişkilendirilmiştir. Şekil 2.1.'de Cyanex-301 'in monomerik ve dimerik formu verilmiştir (Bhattacharyya vd., 2011).



Şekil 2.1. Cyanex-301 'in monomerik ve dimerik formu

$Cr^{6+}$  iyonunu taşımak için polimer içerikli yeni bir tip membran hazırlanmıştır. PİM'ler 3 ana bileşenin karışımı ile oluşmaktadır. Bu bileşenler sırasıyla destek olarak PVDF, sıvı iyonik plastikleştirici olarak 1-alkil-3-metil-imidazolyum heksaflorofosfat  $[C_8mim][BF_4]$  ve taşıyıcı ligand olarak fosfonyum IL triheksil (tetradesil) fosfonyum bis (2,4,4-trimetilpentil) fosfinat (Cyphos IL 104) seçilmiştir. Seçilen bu maddeler ile membran hazırlanmıştır. Hazırlanan bu membranlar SEM, AFM ve Temas açığı kullanarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işleminden sonra bu membranlar ile  $Cr^{6+}$  iyonunun taşınması deneylerine geçilmiştir. Deney parametreleri olarak; besleme fazının konsantrasyonu değişimi, alıcı fazın konsantrasyon değişimi, taşıyıcı miktarı değişiminin  $Cr^{6+}$  taşınmasına etkisi, taşınmaya pH'nın etkisi, kullanılan plastikleştiricilerin taşınmaya etkisi ve en son olarakta farklı metallerin ilavesinin taşınmaya etkisi araştırılmıştır.  $Cr^{6+}$  taşınması için kullanılan membran etki alanı, ILP (iyonik sıvı plastikleştiriciler) varlığında

temas açığı ve yüzey pürüzlülüğünün gelişmesi ile artmıştır. Geçirgenlik katsayısında ILP'lerin varlığında ILP'sız duruma göre 4 kat daha artmıştır.  $Cr^{6+}$ 'nın akışı hem besleme fazındaki HCl konsantrasyonunu hemde alıcı fazdaki NaOH konsantrasyonundan etkilenmiştir (Guo vd., 2011).

Yapılan bir çalışmada polimerik destek olarak CTA, plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter, iyon taşıyıcı olarak 1-alkilimidazol kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranla, nitrat çözeltisindeki  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Ni^{2+}$  iyonlarının taşınması rapor edilmiştir. PİM karakterizasyonunda da atomik güç mikroskobu kullanılmıştır. Taşıyıcı 1-alkilimidazol ile yapılan ayırmada verim sırası  $Cu^{2+}>Zn^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}$  şeklinde bulunmuştur. Sonuç olarak  $Cu^{2+}$  iyonu diğer geçiş metallerine göre daha etkili bir şekilde ayrılmıştır. İyonların ayrılmasında klorür çözeltisinden çok nitrat çözeltisinde daha etkili olduğu tesbit edilmiştir (Lenarcik ve Ulewicz, 2012).

Yapılan bir çalışmada  $Ag^+$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının polimer içerikli membranlarla sulu nitrat çözeltisinden taşınması incelenmiştir. Bu membranda; polimerik destek olarak CTA, plastikleştirici olarak ONPPE, iyon taşıyıcı olarak Cyanex 471X (triizobütilfosfinsülfid) kullanılmıştır.  $Ag^+$  iyonlarının taşınmasında; alıcı fazda  $1 \times 10^{-2}$  M  $Na_2S_2O_3$  çözeltisinin bulunması en etkili sonucu vermiştir.  $Ag^+$  iyonlarının taşınması üzerine membranın etkisi değerlendirilmiştir (Pośpiech, 2012).

### ***Destekli sıvı membranlar ile yapılmış çalışmalar***

Yapılan bir çalışmada  $Ni^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonlarının taşınımı, karboksil grubu içeren iyon değiştirici membranla incelenmiştir. Metallerin taşınım hızı, besleme çözeltisindeki metal iyonlarının konsantrasyonu ve alıcı fazdaki  $H^+$  iyonu konsantrasyonu arttıkça artmıştır. En yüksek taşınma hızı, metal iyonlarının  $10^{-1}$  M konsantrasyonunda ve alıcı faz HCl'nin  $5 \times 10^{-1}$  M konsantrasyonunda görülmüştür (Alexandra ve Iordinov, 1997).

Aminoasit taşınması için sıvı membranlara destek olarak ticari PTPE membranlar kullanılmıştır. Triptofan aminoasitinin kullanıldığı deneylerde organik sıvı çeşidinin etkisi makrosiklik taşıyıcının çeşidi ve karşıt iyonunun taşınma üzerine etkisi incelenmiştir. Aminoasit katyonu ile ko-transport olan karşıt iyon çeşidinin kuvvetli

etkisi gözlenmiş ve makrosiklik taşıyıcının çeşidi de transport üzerine etkili olmuştur. Taşınma verimliliği besleme fazının pH'sına ve membran çözücüsü olarak kullanılan organik sıvının yapısına bağlıdır. Ticari poroz PTPE membranların destek olarak kullanıldığı sıvı membranlar hidrofobik çözücülerle 2 aydan daha fazla kararlılık gösteriyorken, hidrofilik çözücülerle olanlar 30 günden daha fazla kararlılığını korumuşlardır. Karşıt iyon olarak dodosilbensülfonik asit kullanıldığında akış yüksek olmuş fakat membran kararlılığı 5 kat daha düşmüştür (Wieczorek, 1997).

Kerosan içinde çözülmüş di-(2-etilheksil) tiyofosforik asit (DEHTPA) taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla Pb(II)'nin taşınması incelenmiştir. Taşınma mekanizmasını içeren bir model önerilmiştir. Bu model; besleme fazındaki difüzyon tabakası vasıtasıyla difüzyon prosesi, membran vasıtasıyla yüzeyler arası kimyasal reaksiyon ve difüzyon hızı şeklindedir. Taşınma hızını açıklayan deney verileri kantitatif bir şekilde matematiksel eşitliklerle verilmiştir. Farklı hız prosesleri metal taşınımı olduğu sürece meydana gelmiştir.  $Fe^{3+}$ ,  $Pt^{4+}$ ,  $Rh^{3+}$  ve  $Zn^{2+}$  metal iyonlarına karşı  $Pd^{2+}$ 'nin ayrılmasında yüksek bir seçicilik elde edilmiştir. Ayrıca membran ömrüde çalışılmıştır (Rovira ve Sastre, 1998).

Dodekan içinde çözünen 2-etilheksil 2-etilheksil fosforik asit taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla platinyum (IV) iyonunun taşınması incelenmiştir. Destek olarak polipropilen hidrofobik mikro gözenekli membranlar kullanılmıştır. Taşıma deneylerinde çalışılan parametreler; karıştırma hızı, taşıyıcı konsantrasyonu ve platinyumun anyonlarla ( $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $ClO_4^-$ ,  $Cl^-$ ) yaptığı bileşiklerle besleme faz çalışmalarıdır. Besleme fazında platinyumun farklı anyonlarla yaptığı bileşiklerde platinyumun taşınma sırası  $ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-} > PO_4^{3-}$  şeklinde gözlenmiştir. Platinyumun seçici geçirgenliği Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Zn gibi çeşitli katyonların varlığında gözlenmiştir (Kedari vd., 1999).

Yapılan bir çalışmada, besleme fazındaki Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarının iki membranlı üç bölmeli hücre kullanılarak destekli sıvı membranla taşınımı incelenmiştir. Alamine 336 ve LIX 84 taşıyıcıları kullanılarak iki tane PTFE destekli sıvı membran hazırlanmıştır. Alamine 336 ligandı içeren membran birinci ve ikinci bölme arasına, LIX 84 ligandı içeren membran ikinci ve üçüncü bölme arasına yerleştirilmiştir. 1 M NaCl çözeltisi içerisindeki Fe(III), Cu(II) ve Ni(II) iyonlarını

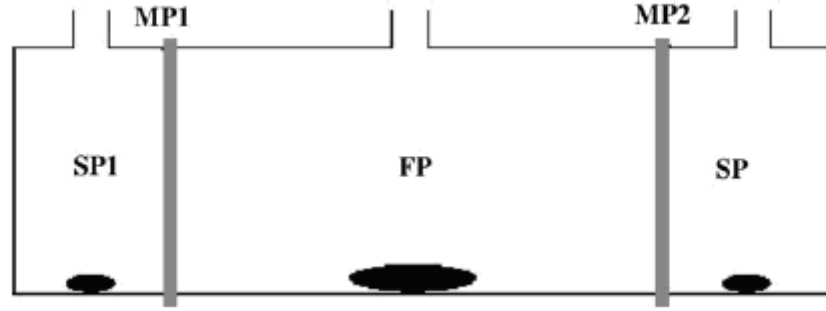
içeren besleme çözeltisi kullanılarak yapılan ayırma deneyleri için pH 2'de çalışılmıştır. Birinci bölümde  $1 \times 10^{-2}$  M HCl üçüncü bölümde 2 M HCl çözeltisi içermektedir. Alamine 336 taşıyıcı ligandı içeren membranla  $\text{Fe}^{3+}$  iyonu, LIX 84 taşıyıcı ligandı içeren membranla  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu besleme fazından ayrılmıştır.  $\text{Ni}^{2+}$  iyonu ise besleme fazında kalmıştır.  $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarının akış değerleri sırasıyla 3,6 ve 5,1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  bulunmuştur (Gill vd., 2000).

Farklı tuz çözeltilerinin SB-6407, AFN ve ACM anyon değiştirici membranlarla altı değerlikli kromun taşınması incelenmiştir.  $\text{Cr}^{6+}$  taşınmasında tuz çözeltilerinin etkileri araştırılmıştır. Tuz çözeltilerinin farklı etkileri bulunmuştur ve membran taşıma verimliliği SB-6407>AFN>ACM şeklinde olduğu gösterilmiştir. Çizelge 2.1.'de membranların özellikleri belirtilmiştir (Çengelöglü vd., 2003).

Çizelge 2.1. Anyon değiştirici membranların özellikleri

	SB-6407	AFN	ACM
<b>Kalınlık <math>\mu\text{m}</math></b>	152	150	110
<b>İyon değiştirme kapasitesi mmol/g</b>	2.15	2.0	1.4
<b>Su içeriği</b>	0.42	0.40	0.13

İki membranlı üç bölmeli hücre kullanılarak (Şekil 2.2) seyreltik bir besleme çözelti ile eş zamanlı  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının destekli sıvı membranlarla taşınımı incelenmiştir. Makrosiklik azo-tiyoeter, 1,10-phenanthroline sub-unit (PhenS<sub>2</sub>O) ve tetrathia-12-crown-4 (TT12C4) taşıyıcıları kullanılarak hazırlanan iki mikro gözenekli PP destekli membranlarla sırasıyla  $\text{Ag}^+$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  iyonlarının seçimli olarak taşınması gerçekleştirilmiştir. PhenS<sub>2</sub>O ligandı içeren membran birinci ve ikinci bölme arasına yerleştirilmiş, TT12C4 ligandı içeren membran ikinci ve üçüncü bölme arasına yerleştirilmiştir. Çalışılan parametreler; besleme çözeltisi  $10^{-5}$  M  $\text{Ag}^+$ ,  $10^{-5}$  M  $\text{Hg}^{2+}$  ve değişen pikrik asit konsantrasyonu şeklindedir. Ayrıca 1. membran fazı  $3 \times 10^{-2}$  M PhenS<sub>2</sub>O, 2. membran fazı  $5 \times 10^{-3}$  M TT12C4, 1.alıcı faz  $4 \times 10^{-2}$  M sodyum tiyosülfat pH=6,5, 2.alıcı faz  $2,5 \times 10^{-2}$  M EDTA pH=6 çalışması incelenmiştir (Shamsipur vd., 2006).



FP: Besleme faz bölmesi

SP1 ve SP2: alıcı faz bölmesi

MP1 ve MP2: Destekli sıvı membran

Şekil 2.2. İki membranlı üç bölmeli donnan diyaliz ünitesinin şematik gösterimi

Yapılan bir çalışmada, sikloheksanon içinde çözünen trietanolamin (TEA) taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla Ni(II) iyonunun taşınması incelenmiştir. Çalışılan parametreler; Ni(II) konsantrasyon değişimi, besleme faz (HCl) konsantrasyon değişimi ve TEA konsantrasyon değişimi şeklindedir. HCl çözeltisi içerisindeki Ni(II) konsantrasyonunu ( $8,43-25,26 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) artırarak alıcı faz bölmesinden birer saat arayla numune alınarak 4 saatte deney tamamlanmıştır. Artan Ni(II) konsantrasyonlarına ve zamana bağlı olarak taşınımın arttığı belirtilmiştir.  $1 \times 10^{-1}$  M'dan 2 M'a kadar besleme fazı konsantrasyon değişimi incelenmiş, besleme fazı konsantrasyonunun artışı ile akışın arttığı belirtilmiştir. Fakat akışın 2 M besleme konsantrasyonundan sonra azaldığı görülmüştür. Taşıyıcı konsantrasyon çalışmasında ise 0,75 M-6,01 M aralığında çalışılmış, maksimum taşınma 3 M'da sağlanmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonu daha da artırarak membran viskozitesinin arttığı, taşınmanın azaldığı gözlenmiştir. Ni iyonunun taşınmasında optimum koşul 2 M HCl ve 3 M TEA olduğu durumda gerçekleştirilmiştir (Bukhari vd., 2006).

Kerosan içinde çözünen trioktil fosfin oksit taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla As(V) iyonunun taşınması incelenmiştir. Besleme fazında 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde As(V) iyonunun taşınımı için kullanılan parametreler; besleme faz ve taşıyıcı konsantrasyon etkisi, farklı alıcı faz çözeltileri, karıştırma hızı ve seçiciliktir. Besleme fazının 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğu durumda As(V) iyonunun besleme ve alıcı faz konsantrasyonunun zamana karşı değerlerini görmek amacıyla 120 dakikalık deney

yapılmıştır. 20 dk'da besleme ve alıcı fazdaki As(V) iyonunun eşitlendiği görülmüştür. Taşıyıcı ligand konsantrasyonu  $5 \times 10^{-1}$  M- $1,2 \times 10^{-1}$  M arasında değiştirilmiştir. En yüksek taşınma  $12 \times 10^{-2}$  M taşıyıcı konsantrasyonunda elde edilmiştir (Perez vd., 2007).

Kerosan içinde çözünen kalix[4]pirol taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla  $Ag^+$  iyon taşınması incelenmiştir. Taşınmayı etkileyen temel parametreler sırasıyla membran fazdaki gümüş iyonu içeren iyon konsantrasyonu, alıcı fazdaki tiyosülfat konsantrasyonu, besleme fazındaki pikrik asit konsantrasyonu, sulu fazın karıştırma hızı, membran çözücü tipleri ve taşınım süreleridir. Alıcı fazda metal iyon alıcısı tiyosülfat, besleme fazında ise pikrat iyonu kullanıldığında gümüş iyonlarının kantitatif taşınması yaklaşık 75 dk sonra gerçekleşmiştir.  $Ag^+$  iyonunun taşınma seçiciliği ve verimi sulu çözeltideki  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  ve  $Cr^{3+}$  iyonlarıyla incelenmiştir (Amiri vd., 2008).

Sikloheksan formamid içinde çözünen trietanolamin (TEA) taşıyıcı ligandı içeren destekli sıvı membranla asidik ortamda  $Ag^+$  iyonu taşınması incelenmiştir. Çalışılan parametreler; besleme fazındaki  $HNO_3$  konsantrasyon değişimi, besleme fazındaki  $Ag^+$  iyonu konsantrasyonu ve alıcı fazdaki KCN konsantrasyonu değişimi şeklindedir.  $5 \times 10^{-1}$  M'dan 1 M'a kadar  $HNO_3$  konsantrasyonu artmasıyla  $H^+$  iyonu konsantrasyonu artarak  $Ag^+$  iyonu akışı artmıştır. Fakat akışının 1 M  $HNO_3$  konsantrasyonundan sonra azaldığı 1 M'da maksimum akışın  $3,21 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup> olduğu görülmüştür. Membran içindeki TEA konsantrasyonu artırılarak, max akış 2,25 M TEA'da gözlenmiştir. TEA konsantrasyonunu daha da artırılınca, membran viskozitesinin arttığı buna karşılık taşınmanın azaldığı gözlenmiştir. Besleme fazında 1 M  $HNO_3$  membran fazda 2,25 M TEA, alıcı fazda 1,5 M KCN çözeltisinin bulunması  $Ag^+$  iyonunun taşınması için optimum koşullardır. Besleme fazındaki  $Ag^+$  iyonunun konsantrasyonunun artması ile membrandan karşı tarafa geçen  $Ag^+$  iyonunun akışı artma eğilimindedir (Chaudry vd., 2008).

Polianilin(PAni), poli(N-etilanilin), poli(N-metilanilin) ve poli(o-anisidin) gibi polianilin türevlerinin sentezinde dopant olarak 1,3(6 veya 7)-naftalendisülfonik asit ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler FTIR, UV, elementel analiz ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Polimerler metanol içinde çözüldükten sonra PVDF membranı modifiye edilmiştir. Modifiye edilmiş ve

modifiye edilmemiş PVDF membranlar atomik güç mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Modifiye edilmiş membranlar hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde bekletilerek katyon değiştirici forma dönüştürülmüştür. Katyon değiştirici membranların iyon değişim kapasiteleri de hesaplanmıştır. Bu membranlar donnan diyaliz metodu kullanılarak hem standart hemde gerçek su örneğindeki  $Mg^{2+}$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarının geri kazanımı çalışılmıştır (Şahin vd., 2009).

Yapılan bir çalışmada, taşıyıcı ligand olarak bis-2-etilheksil fosforik asid (D2EHPA), besleme faz olarak 1 M  $NaClO_4$  ve alıcı faz olarak 1,5 M  $H_2SO_4$  çözeltileri kullanılarak destekli sıvı membranlarla  $Cr^{3+}$ 'ün taşınması incelenmiştir. Besleme fazında bulunan 1 M  $NaClO_4$  çözeltisi içindeki  $Cr^{3+}$  bileşiklerinin taşınma deneylerinde akış hızı  $Cr(NO_3)_3 > CrCl_3 > Cr_2(SO_4)_3$  şeklinde bulunmuştur. Taşıyıcı konsantrasyon çalışmasında ( $2,5 \times 10^{-1}$  M-1,3 M) maksimum akış 1 M'da elde edilmiştir (Ochromowicz ve Apostoluk, 2010).

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

Polimer içerikli ve destekli sıvı membranların morfolojik yapıları SEM ve AFM cihazları kullanılarak, taşıyıcı ligandın membrana tutunup tutunmadığı da FTIR ile aydınlatılmıştır.

##### **3.1.1. Fourier transform infrared spektrometresi**

Polimer içerikli membranların FTIR ölçümleri Perkin Elmer -100 Model (USA) ile, destekli sıvı membranların FTIR ölçümleri ise Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile yapılmıştır

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

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek gerilim ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerinde odaklanması bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin görüntüleyiciye aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Polimer içerikli ve destekli sıvı membranların SEM ölçümleri, JEOL JSM-5500 LV model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

##### **3.1.3. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)**

Belirli zaman aralıklarında besleme fazından alıcı faza taşınan Ni<sup>2+</sup> iyonu derişimi, Perkin-Elmer marka AA800 model optik emisyon spektroskopisi ile yapılmıştır.

##### **3.1.4. Atomik güç mikroskobu (AFM)**

Membranların AFM ölçümleri Veeco di Caliber cihazı yardımı ile yapılmıştır.

### 3.1.5. Donnan diyaliz ünitesi

Donnan dializ ünitesi, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli bir düzenektir. Her iki bölme 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Bölmelerdeki çözeltilerin karışımı, manyetik balıklar sayesinde manyetik karıştırıcı üzerinde gerçekleştirilmektedir. Deney düzeneğinde polimer içerikli ve destekli sıvı membranlar kullanılmıştır. Sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasına koyulacak olan membran, öncelikle halkalar arasına yerleştirilmiş ve sonra sistem contalarla sıkıştırılmıştır. Böylece düzenek sızdırmaz konuma gelmiştir (Bkz. Şekil 1.10).

### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Destek Tabakaları

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Tüm kimyasal maddeler Merck, Carlo Erba ve Fluka firmalarından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

Kimyasal Madde	Formülü
2-Nitrofenil Oktil Eter	$C_{14}H_{21}NO_3$
2-Nitrofenil Pentil Eter	$C_{11}H_{15}NO_3$
Metanol	$CH_3OH$
Kloroform	$CHCl_3$
1-metil-2-prolidon	$C_5H_9NO$
$\eta$ - $\eta$ -dimetilformamid	$HCON(CH_3)_2$
Nikel (II) klorür heksahidrat	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
Krom (III) klorür heksahidrat	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$
Bakır (II) nitrat trihidrat	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$
Hidroklorik Asit	$HCl$
Sodyum Klorür	$NaCl$

#### 3.2.1. Deneylerde kullanılan polimer içerikli membranlara ait özellikler

Bu çalışmada, farklı fonksiyonel gruplara sahip Ditiyofosfonat taşıyıcıları kullanarak polimer içerikli membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan taşıyıcılar, membranların hazırlanmasında kullanılmıştır. Ayrıca farklı plastikleştirici maddeler ve polimerlerde membranların hazırlanmasında kullanılmış ve kararlı olanlar karakterize edilmiştir. Hazırlanan

polimer içerikli membranların membran kalınlıkları belirlenmiştir. Spesifik özellikleri belirlenen membranlar FTIR, SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir.

### 3.2.2. Deneylerde kullanılan destek tabakasına ait özellikler

Membranların hazırlanmasında kullanılan membran destek tabakası poliviniliden diflorür'dür. Bu destek tabakalar, yüksek sıcaklıklara ve kimyasallara karşı dayanıklıdır. Destekli sıvı membranları hazırlamada kullanılan membran destek tabakası PVDF Millipore' den temin edilmiştir. Çizelge 3.2.'de orijinal PVDF destek tabakasının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Orijinal PVDF destek tabakasının karakterizasyonu

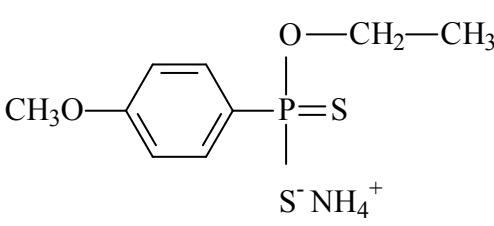
Membran	Orijinal PVDF
Gözenek Çapı	0,22 $\mu\text{m}$
Kalınlığı	0,11 $\mu\text{m}$
Yapısı	Hidrofobik
Geçirgenlik	%70
Membran Türü	poli(viniliden diflorür)

### 3.2.3. Deneylerde kullanılan taşıyıcılar

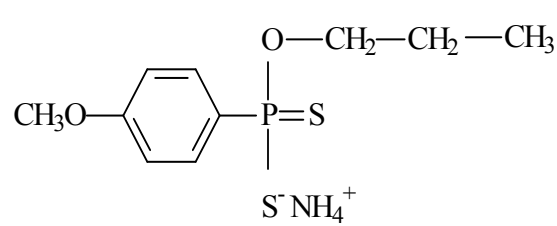
Çalışmalarda polimer içerikli membranları ve destekli sıvı membranları hazırlamada taşıyıcı amaçlı kullanılan Ditiyofosfonat isimleri aşağıda verilmiştir. Çalışmalarda kullanılan Ditiyofosfonatlar tez metninde A1, A2, A3, A4 numaralarıyla kodlanmış ve bundan sonra Ditiyofosfonat bu numaralar kullanılarak adlandırılmıştır.

Çizelge 3.3.- 3.6.'da A1'den A4'e kadar numaralandırılan Ditiyofosfonat isimleri, kapalı formülleri, açık formülleri ve molekül ağırlıkları verilmiştir.

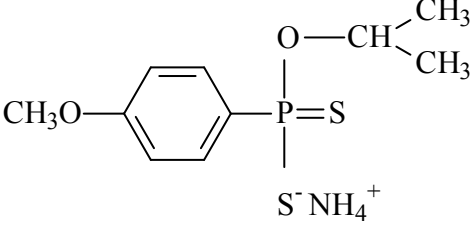
Çizelge 3.3. A1 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri

<b>A1 Numaralı Ditiyofosfonat</b>		
Amonyum-O-etil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat		
<b>Kapalı Formülü</b>	<b>Açık formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
[C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> NPS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		250,77 g/mol

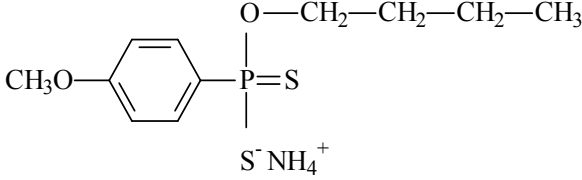
Çizelge 3.4. A2 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri

<b>A2 Numaralı Ditiyofosfonat</b>		
Amonyum-O-propil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat		
<b>Kapalı Formülü</b>	<b>Açık formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
[C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NPS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		278,77 g/mol

Çizelge 3.5. A3 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri

<b>A3 Numaralı Ditiyofosfonat</b>		
Amonyum-O-isopropil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat		
<b>Kapalı Formülü</b>	<b>Açık formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
[C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> NPS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		278,77 g/mol

Çizelge 3.6. A4 numaralı ditiyofosfonatın özellikleri

<b>A4 Numaralı Ditiyofosfonat</b>		
Amonyum-O-butil(4-metoksifenil)ditiyofosfonat		
<b>Kapalı Formülü</b>	<b>Açık formülü</b>	<b>Molekül Ağırlığı</b>
[C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> NPS <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]		292,77 g/mol

### 3.3. Yöntem

#### 3.3.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen polimerlerden polimer içerikli membranların hazırlanması

Laboratuvar şartlarında sentezlenmiş olan A1, A2, A3 ve A4 olarak numaralandırılan 4 farklı yapıda taşıyıcı kullanılarak polimer içerikli membranlar hazırlanmıştır. Polimer olarak; PVDF, polisülfon, CTA; polimer çözücüsü olarak kloroform, 1-metil-2-prolidon,  $\eta$ - $\eta$  dimetil formamid; plastikleştirici olarak 2-Nitrofenil oktil eter ve 2-Nitrofenil pentil eter; taşıyıcı çözücüsü olarak metanol kullanılmıştır. Belli miktarlarda polimer, plastikleştirici ve taşıyıcı tartılarak yukarıda belirtilen organik çözücülerde çözüldükten sonra petri kaplarına alınmış ve oda sıcaklığında 1 gün bekletilerek çözücüsünün uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan polimer içerikli membranlar saf su içine alınarak deneylere hazır hale getirilmiştir (Bartsch ve Way, 1996). Bu membranlar ve tez metninde kullanılan kodları aşağıdaki çizelgede verilmiştir (Çizelge 3.7).

Çizelge 3.7. Hazırlanan polimer içerikli membranlar

Membran Kod	Hazırlanan Membranlar
BOŞ-PİM	O-NPOE / CTA- kloroform
A1.1-PİM	A1- metanol / O-NPOE / CTA- kloroform
A1.2-PİM	A1- metanol / O-NPOE / Polisülfon- $\eta$ - $\eta$ dimetilformamid
A1.3-PİM	A1- metanol / Polisülfon- $\eta$ - $\eta$ dimetilformamid
A2-PİM	A2- metanol / O-NPOE / CTA- kloroform
A3.1-PİM	A3- metanol / O-NPOE / CTA- kloroform
A3.2-PİM	A3- metanol / O-NPOE / PVDF- 1-metil-2-prolidon
A3.3-PİM	A3- metanol / O-NPOE / Polisülfon- 1-metil-2-prolidon
A3.4-PİM	A3- metanol / 2-NPPE / CTA- kloroform
A4-PİM	A4- metanol / O-NPOE / CTA- kloroform

### 3.3.2. Membran kalınlığı

Membran kalınlığı dijital mikrometre ile membranın farklı yerlerinde ölçülmüştür (kenarlarda ve ortalarında). Ölçümlerin ortalaması alınarak membran kalınlığı ( $\mu\text{m}$ ) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan polimer içerikli membranların kalınlıkları Çizelge 3.8.'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Hazırlanan polimer içerikli membranların kalınlıkları

Membran	Membran Kalınlığı
Boş-PİM	0.20 $\mu\text{m}$
A1.1-PİM	0,27 $\mu\text{m}$
A2-PİM	0,25 $\mu\text{m}$
A3.1-PİM	0,22 $\mu\text{m}$
A4-PİM	0,25 $\mu\text{m}$

### 3.3.3. Donnan diyaliz deneyleri

Laboratuar şartlarında sentezlenmiş olan taşıyıcıların Ni(II) iyonuna karşı seçici olarak bağlandığı literatür verilerinden elde edilmiştir. Arca ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada, tiyolenin Ni(II) komplekslerini çalışırken, yan ürün olarak ditiyofosfonat Ni(II) kompleksini elde etmişlerdir (Arca vd., 1997).

Ditiyofosfanat taşıyıcıları kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranlar Çizelge 3.7.'de verilmiş ve bu membranlar sulu çözelti ortamından Ni(II) iyonunu uzaklaştırmak için donnan diyaliz deneylerinde kullanılmıştır. Deneysel parametreler olarak; optimum pH, optimum süre, besleme faz konsantrasyon çalışması, alıcı faz konsantrasyon ve alıcı faz türü çalışmaları yapılmıştır.

#### 3.3.3.1. Optimum pH tayini

Optimum pH'ı belirlemek amacıyla besleme fazında 45 mL  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi, alıcı fazda 45 mL  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Deneyde bir beher içerisine belirli miktar CTA (0,2149 g), O-NPOE (0,4 mL) ve A3 (0,0431- 0,1312 g) numaralı taşıyıcı tartılıp üzerine metanol ilave edip taşıyıcının çözünmesi sağlandıktan sonra CTA'nın çözünmesi için de kloroform ilave edilmiştir. Karışım

yaklaşık 600 rpm'de 1-2 saat karıştırılarak polimerin çözünmesi sağlanmış ve petri kabına dökülerek 1 gün oda sıcaklığında katılaşması sağlanmıştır. Saf su ilave edilip petri kabından ayrılan membran (A3.1-PİM) fazla taşıyıcı ve çözücüden arındırmak için saf suyla yıkanarak deneylere hazır hale getirilmiştir. Besleme fazının pH'ı 2-8 arası değiştirilerek donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. pH ayarlamada  $1 \times 10^{-1}$  M HCl ve  $1 \times 10^{-1}$  M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

### **3.3.3.2. Optimum süre tayini**

Optimum süreyi belirlemek için A3.1-PİM numaralı membran kullanılmıştır. Bu membranla 6 günlük donnan diyaliz deneyi yapılmıştır. Donnan diyaliz deneyi;  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin besleme faz,  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisinin alıcı faz olarak kullanıldığı, 24 saatte bir alıcı faz bölmesinden 1 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir. Deney süresi olarak 6 gün belirlenmiştir.

### **3.3.3.3. Besleme faz konsantrasyon çalışması**

Besleme faz konsantrasyon çalışmasında A3.1-PİM numaralı membran kullanılmıştır. Donnan diyaliz şartlarında polimer içerikli membranlar için besleme çözeltisinde;

- a)  $1.0 \times 10^{-1}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- b)  $1.0 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltilerinin bulunması hali,

Alıcı faz olarak katyonların taşındığı bölmede  $1 \times 10^{-1}$  M HCl kullanılmıştır. 5 saat sonra alıcı faz bölmesinden 1 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir.

### **3.3.3.4. Alıcı faz değişimi ve alıcı faz konsantrasyon çalışması**

Alıcı faz değişimi ve alıcı faz konsantrasyon çalışmasında A3.1-PİM numaralı membranlar kullanılmıştır. Donnan diyaliz şartlarında polimer içerikli membranlar için alıcı faz çözeltisinde;

- a)  $5 \times 10^{-2}$  M HCl
- b)  $1 \times 10^{-1}$  M HCl

- c) 1 M HCl  
d)  $1 \times 10^{-1}$  M HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin bulunması hali,

Besleme fazı olarak  $1 \times 10^{-2}$  M NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. 5 saat sonra alıcı faz bölmesinden 1 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir.

### 3.3.4. Destekli sıvı membranların hazırlanması

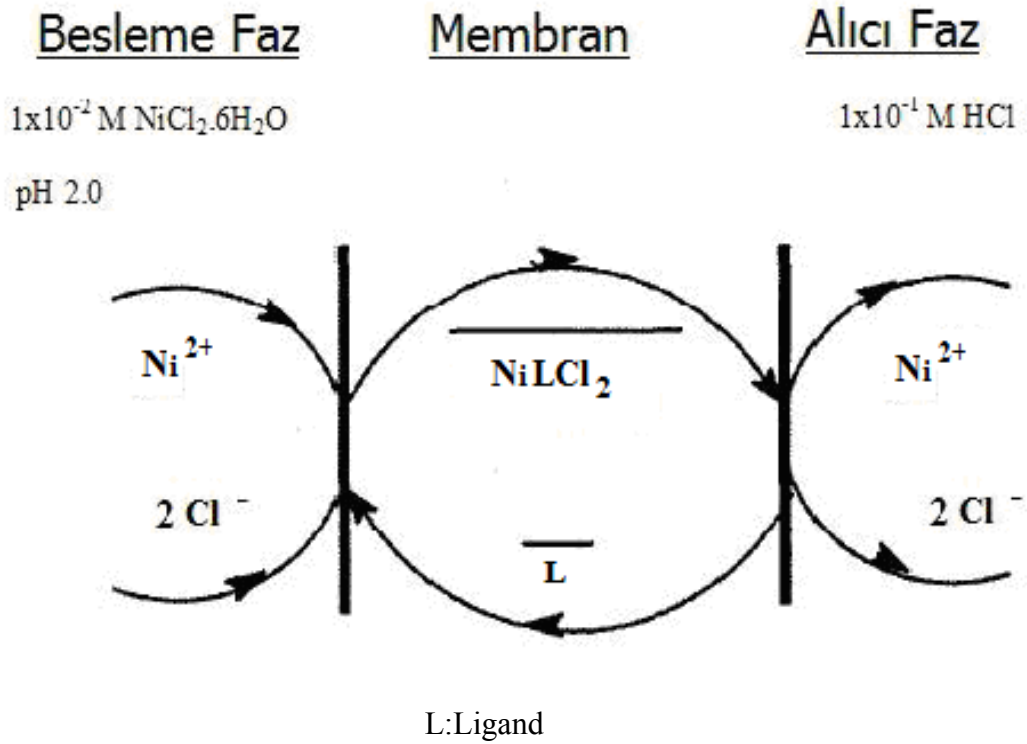
Laboratuar şartlarında sentezlenmiş olan A1, A2, A3 ve A4 olarak numaralandırılan 4 farklı yapıda taşıyıcı kullanılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Membran destek tabakası olarak hidrofob PVDF, çözücü olarak da metanol kullanılmıştır. Belli miktarlarda taşıyıcılar (0,0431-0,2230 g) tartılarak yukarıda belirtilen organik çözücüde çözülmüş ve membran destek tabakası üzerine dökülmüştür. Oda sıcaklığında yaklaşık 1 gün bekletilerek çözücünün uzaklaşması ve taşıyıcıların destek tabakaları üzerine tutturulması sağlanmıştır. Daha sonra hazırlanan destekli sıvı membranlar saf su içine alınarak deneylere hazır hale getirilmiştir. Bu membranlar ve tez metninde kullanılan kodları Çizelge 3.9.'da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Hazırlanan destekli sıvı membranlar

Membran Kod	Taşıyıcı	Destek Tabakası	Çözücü
A1-DSM	A1 numaralı taşıyıcı	Hidrofob PVDF	Metanol
A2-DSM	A2 numaralı taşıyıcı	Hidrofob PVDF	Metanol
A3-DSM	A3 numaralı taşıyıcı	Hidrofob PVDF	Metanol
A4-DSM	A4 numaralı taşıyıcı	Hidrofob PVDF	Metanol

### 3.3.5. Destekli sıvı membranların taşınma mekanizması

Ni(II) iyonu taşınımı ko-transport mekanizması ile gerçekleşmiştir. Ni(II) iyonu membrandaki ligand ile kompleks oluşturur, bu kompleks membranın diğer tarafına difüze olur ve Ni(II) iyonu alıcı faza taşınır. Taşıyıcı ise membrandan geri difüze olur. Şekil 3.1.'de Ni iyonlarının destekli sıvı membranlarla taşınım mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.1. Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlarla taşınma mekanizması

### 3.3.6. Membran kalınlığı

Membran kalınlığı dijital mikrometre ile membranın farklı yerlerinde ölçülmüştür (kenarlarda ve ortalarda). Ölçümlerin ortalaması alınarak membran kalınlığı ( $\mu\text{m}$ ) olarak belirlenmiştir. Hazırlanan destekli sıvı membranların kalınlıkları Çizelge 3.10.'da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Hazırlanan destekli sıvı membranların kalınlıkları

Membran	Membran Kalınlığı
Hidroforb PVDF	0,11 $\mu\text{m}$
A1-DSM	0,13 $\mu\text{m}$
A2-DSM	0,13 $\mu\text{m}$
A3-DSM	0,12 $\mu\text{m}$
A4-DSM	0,13 $\mu\text{m}$

### 3.3.7. Donnan diyaliz deneyleri

Hazırlanan destekli sıvı membranlar Çizelge 3.9’da verilmiş ve bu membranlar sulu çözelti ortamından Ni(II) iyonunu uzaklaştırmak için donnan diyaliz deneylerinde kullanılmıştır. Deneysel parametreler olarak; optimum taşıyıcı konsantrasyonu, optimum süre, besleme faz ve alıcı faz konsantrasyon değişimi, besleme fazına farklı iyon etkisi ve membranların optimum kararlılık deneyleri yapılmıştır.

#### 3.3.7.1. Optimum taşıyıcı konsantrasyon tayini

Optimum taşıyıcıyı belirlemek amacıyla besleme fazında 45 mL  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi, alıcı fazda 45 mL  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonu  $7 \times 10^{-2}$  M,  $1 \times 10^{-1}$  M,  $2 \times 10^{-1}$  M,  $4 \times 10^{-1}$  M ve  $8 \times 10^{-1}$  M olacak şekilde membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlarla 5 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılarak Ni(II) iyonu derişimleri tayin edilmiştir.

#### 3.3.7.2. Optimum süre tayini

Optimum süreyi belirlemek için taşıyıcı konsantrasyonu  $7 \times 10^{-2}$  M olan A3 numaralı destekli sıvı membran(A3-DSM) kullanılmıştır. Bu membranla 2 saatte bir alıcı faz bölmesinden 2 mL numune alınarak 8 saatlik ve 24 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır.

### **3.3.7.3. Optimum kararlılık deneyleri**

Destekli sıvı membranların kararlılığını belirlemek amacıyla taşıyıcı konsantrasyonu  $7 \times 10^{-2}$  M olan A3 numaralı destekli sıvı membran kullanılmıştır. Bu membranla 24 saatlik 7 tekrarlı donnan diyaliz deneyi yapılmıştır. Kullanılan membran her defasında 1 gün saf suda bekletilmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında hazırlanan membranlar, polimer içerikli ve destekli sıvı membranlar olmak üzere iki ayrı grup altında incelenmiştir.

### 4.1. Polimer İçerikli Membranlar

Bu çalışmada -P=O fonksiyonel grubuna sahip ve laboratuvar şartlarında sentezlenmiş olan farklı taşıyıcılar, farklı çözücüler, farklı plastikleştiriciler ve farklı polimerler kullanılarak polimer içerikli membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlarla donnan diyaliz şartlarında farklı parametrelerde deneyler yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç ayrı bölüm halinde incelenmiştir.

Birinci bölüm, hazırlanan membranlarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla yapılan donnan diyaliz deneylerini içermektedir.

İkinci bölüm, optimum koşullar belirlenmiştir. Bu optimum koşullar; optimum pH tayini ve optimum süre tayinini içermektedir.

Üçüncü bölüm, polimer içerikli membranların SEM görüntü analizi, AFM fotoğrafları ve FTIR spektrum analizleri sonuçlarını ve daha önce belirlenen optimum koşullar doğrultusunda ve daha önce belirlenen taşıyıcılar, çözücüler, plastikleştiriciler ve polimerler ile hazırlanmış polimer içerikli membranların donnan diyaliz deneylerini içermektedir. Yapılan parametre çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle gerekli grafikler çizilmiş, bu verilerden yararlanarak Ni(II) iyonunun polimer içerikli membranlar için akış (J) değerleri, geri kazanma faktörü (RF) değerleri hesaplanmıştır. Donnan diyaliz deneylerinin sonuçları %95 güven seviyesinde (N=3) verilmiştir.

Ni(II) iyonunun polimer içerikli membranlar için akış değerleri (J), alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini ifade eden grafiğin eğiminden hareketle, eşitlik (4.1)'e göre hesaplanmıştır.

$$J = \left( \frac{V}{A} \right) \left( \frac{dNi^{2+}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte V; alıcı fazın hacmi, A; membranın etkin alanıdır.

Besleme fazı türlerine bağlı olarak Ni(II) iyonu için geri kazanım faktörü (RF), eşitlik (4.2)'ye göre hesaplanmıştır (Sionkowsky, 1995).

$$RF = \left( 1 - \frac{c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte,

$c_t$ ; herhangi bir t anında alıcı fazda bulunan Ni(II) iyonu konsantrasyonunu,

$c_0$ ; besleme fazında bulunan Ni(II) iyonunun başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

#### 4.2. Hazırlanan Membranlarla Nikel Konsantrasyon Değişimi

Çizelge 3.7'de verilen taşıyıcılar, çözücüler, plastikleştiriciler ve polimerler ile membranlar hazırlanmıştır. A1.1-PİM, A2-PİM, A3.1-PİM, A4-PİM'ler olduğu için deney aşamalarında kullanılmıştır. A3.2-PİM, A3.3-PİM, A3.4-PİM, A1.2-PİM, A1.3-PİM'ler oluşmadığı için kullanılmamıştır.

Hazırlanan polimer içerikli membranlarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla 5 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. BOŞ-PİM ile yapılan donnan diyaliz deneylerinde alıcı faza Ni(II) iyonu taşınımı gözlenmemiştir. Besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , alıcı fazda  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Polimer içerikli membranların 5. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

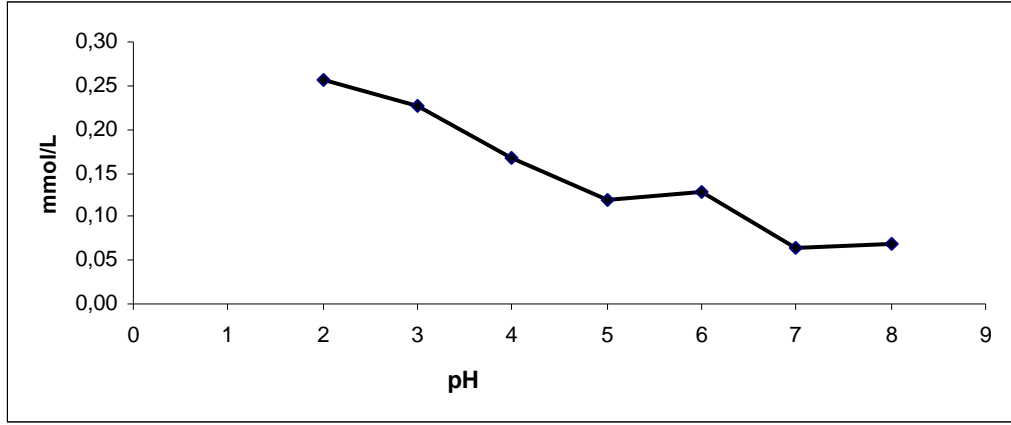
Çizelge 4.1. Polimer içerikli membranlar kullanılarak yapılan donnan diyaliz deneylerinde 5. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Membran	mmol/L Ni(II)
A1.1-PİM	0,0076
A2-PİM	0,0055
A3.1-PİM	0,0102
A4-PİM	0,0094

### 4.3. Optimum Koşulların Belirlenmesi

#### 4.3.1. Optimum pH

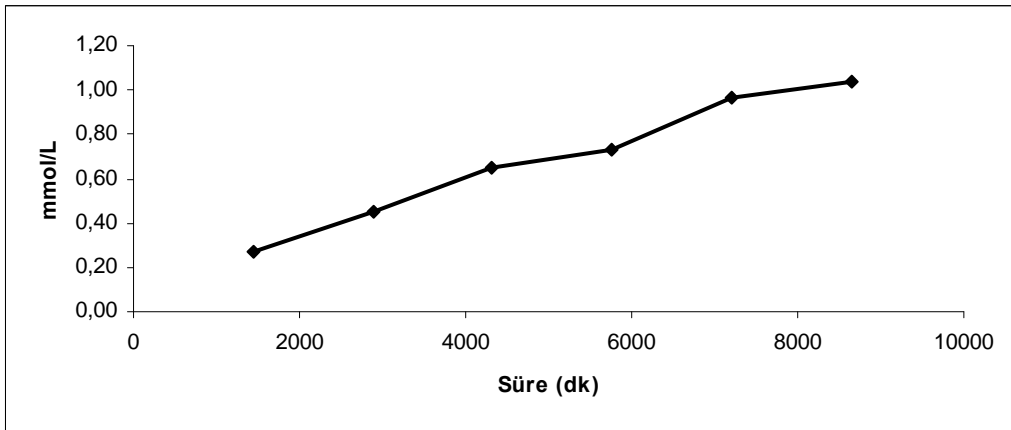
Optimum pH tayini için, A3.1-PİM numaralı membran ile besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılarak pH 2-8 aralığında çalışılmıştır. Farklı pH aralıkları için alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun pH'a göre değişimi Şekil 4.1.'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi pH 2'de Ni(II) iyonunun taşınması maksimum değerine ulaşmıştır. Bu değerden sonra ise pH'ın artmasıyla alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyonunun miktarı azalmaya başlamıştır. Bundan sonraki donnan diyaliz deneylerinde pH 2'de çalışılmıştır. Gill ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, Fe(III), Cu(II) ve Ni (II) iyonlarını destekli sıvı membranlarla taşınımı gerçekleştirmek için pH 2'de çalışıldığı belirtilmiştir (Gill vd., 2000).



Şekil 4.1. Ni(II) iyonu konsantrasyonuna besleme fazı pH'nın etkisi

#### 4.3.2. Optimum süre tayini

Optimum süreyi tespit etmek için, taşıyıcı konsantrasyonu  $2 \times 10^{-1}$  M olan A3.1-PİM numaralı membran ile besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi,  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisinin de alıcı faz olarak kullanıldığı, 24 saatte bir alıcı faz bölmesinden 1 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir. Deney süresi olarak 6 gün belirlenmiştir. Şekil 4.2'de süreye karşı taşınan katyonların mmol sayıları verilmiştir. Çizelge 4.2.'de ise optimum süre çalışması sonucu elde edilen zamana karşı RF değerleri verilmiştir. Çözelti 600 rpm sabit hızda manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Tüm ölçümler  $25^\circ\text{C}$ 'de yapılmıştır.



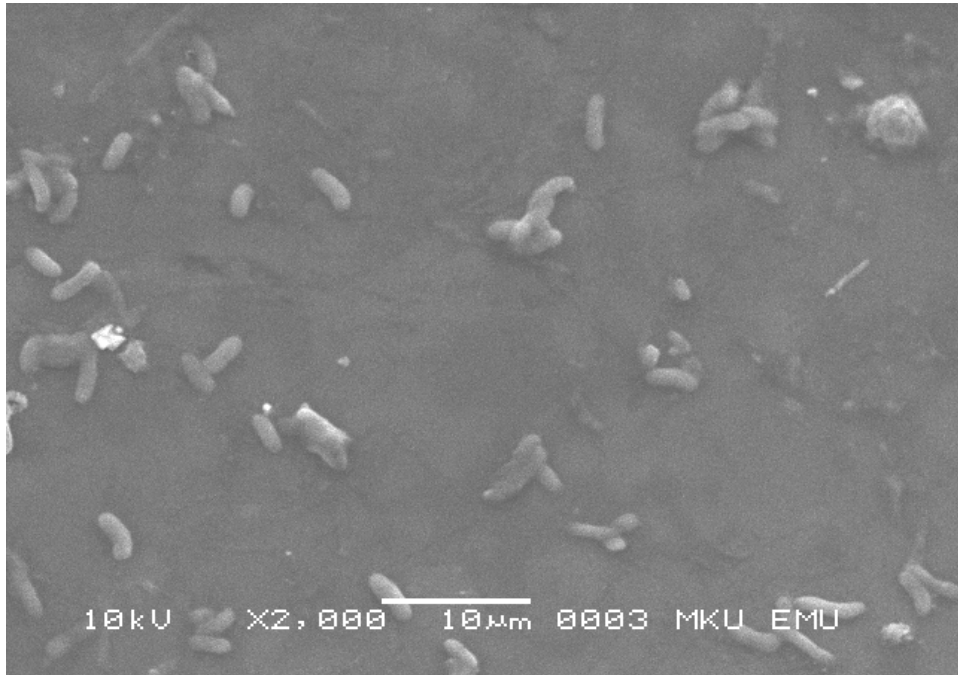
Şekil 4.2. A3.1-PİM ile süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Çizelge 4.2. A3.1-PİM ile optimum süre çalışması sonucu elde edilen zamana karşı RF değerleri

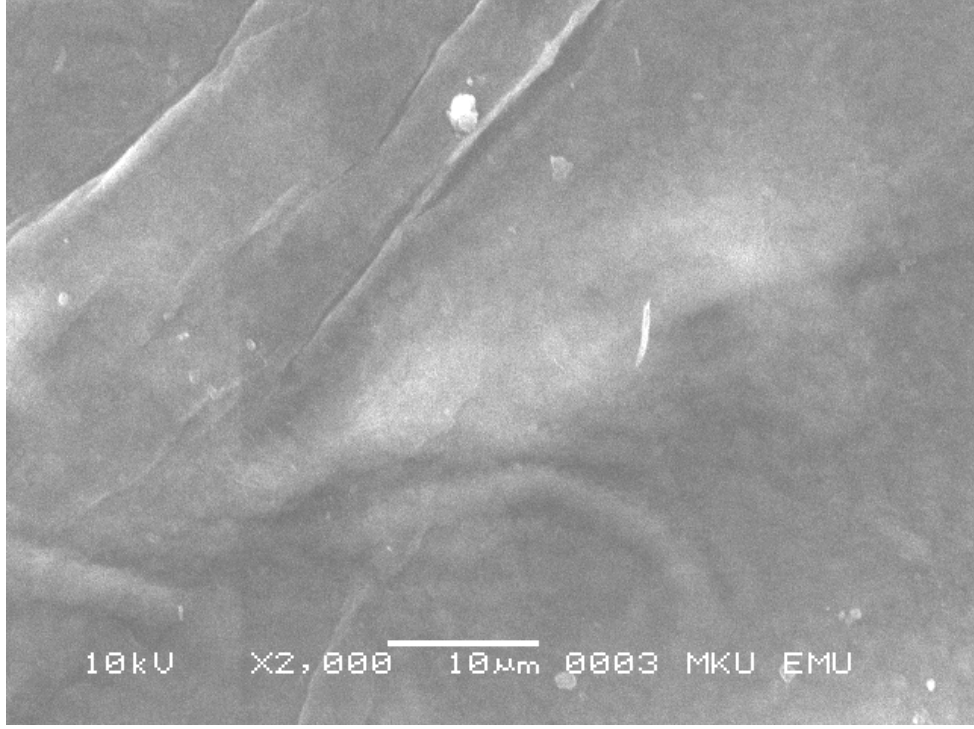
Membran	Süre	RF %
A3.1-PİM	1.gün	3,715718
	2.gün	6,192863
	3.gün	8,964907
	4.gün	10,1445
	5.gün	13,38838
	6.gün	14,33206

#### 4.4. Polimer İçerikli Membranların Karakterizasyonu

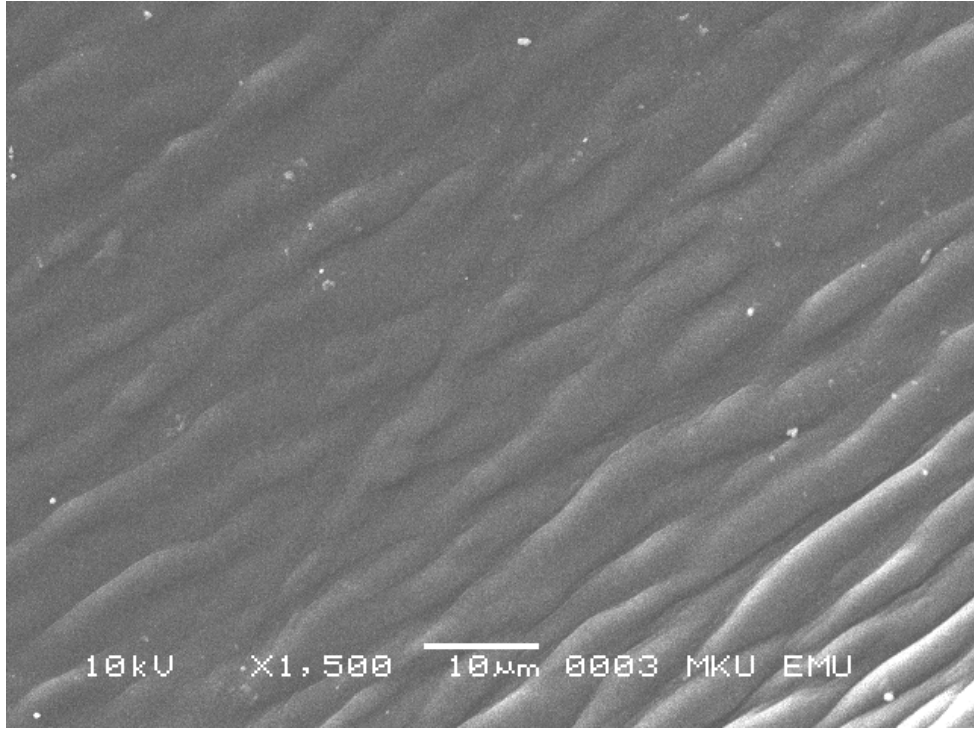
Şekil 4.3.-4.7.'de sırasıyla taşıyıcısız polimer içerikli membranın (BOŞ-PİM) ve laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan A1, A2, A3, A4 taşıyıcıları ile hazırlanan polimer içerikli membranların SEM görüntüleri verilmiştir.



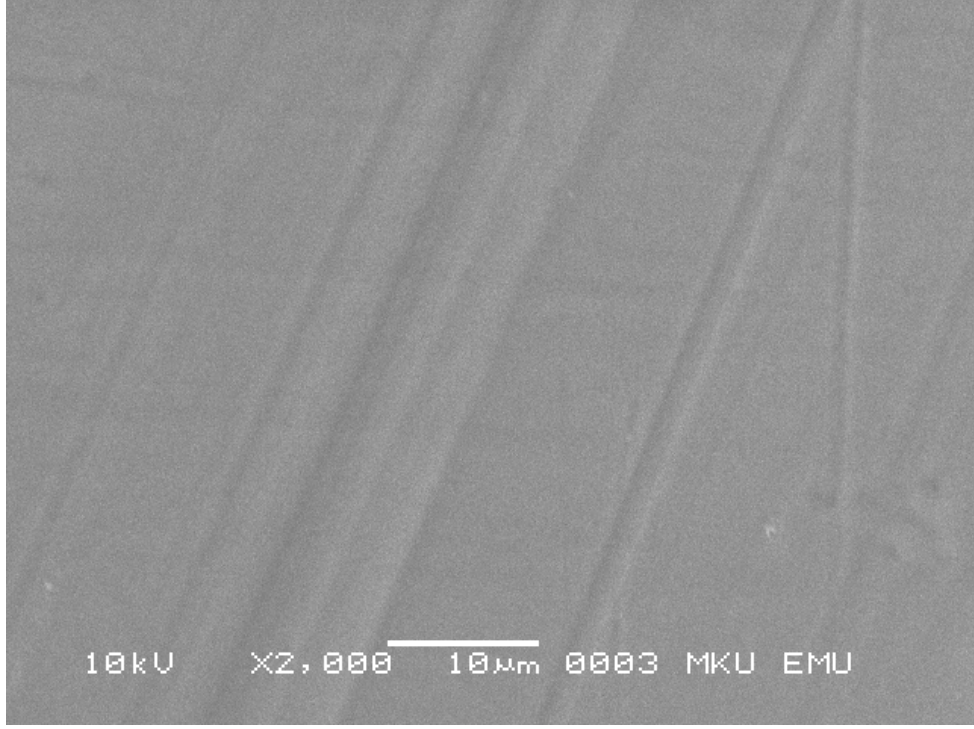
Şekil 4.3. Boş-PİM'in SEM görüntüsü



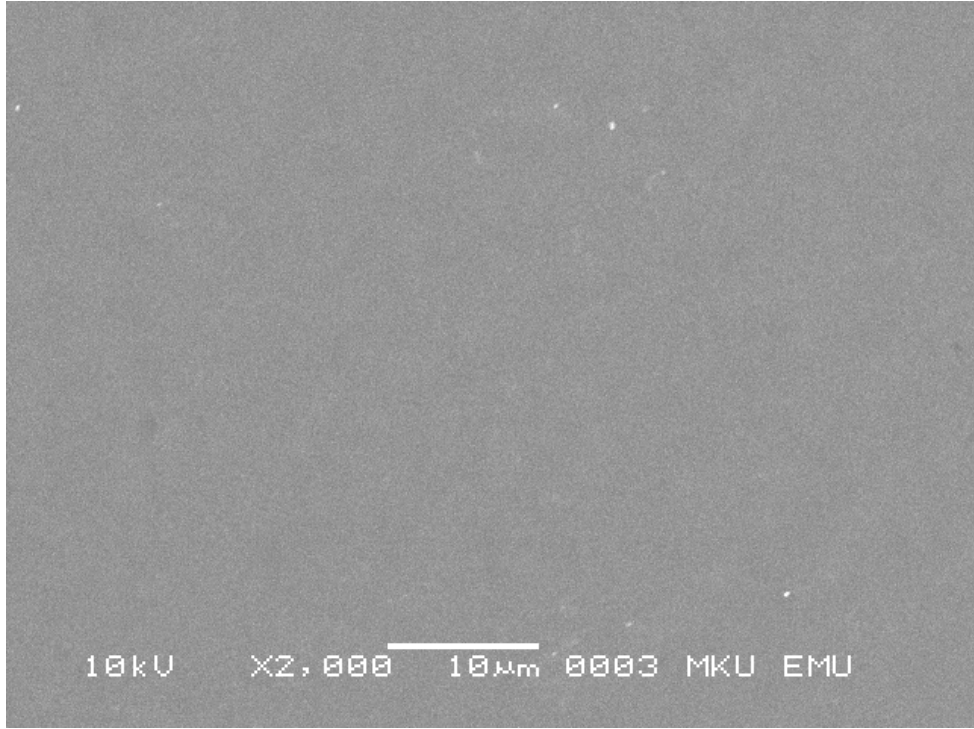
Şekil 4.4. A1.1-PİM'in SEM görüntüsü



Şekil 4.5. A2-PİM'in SEM görüntüsü



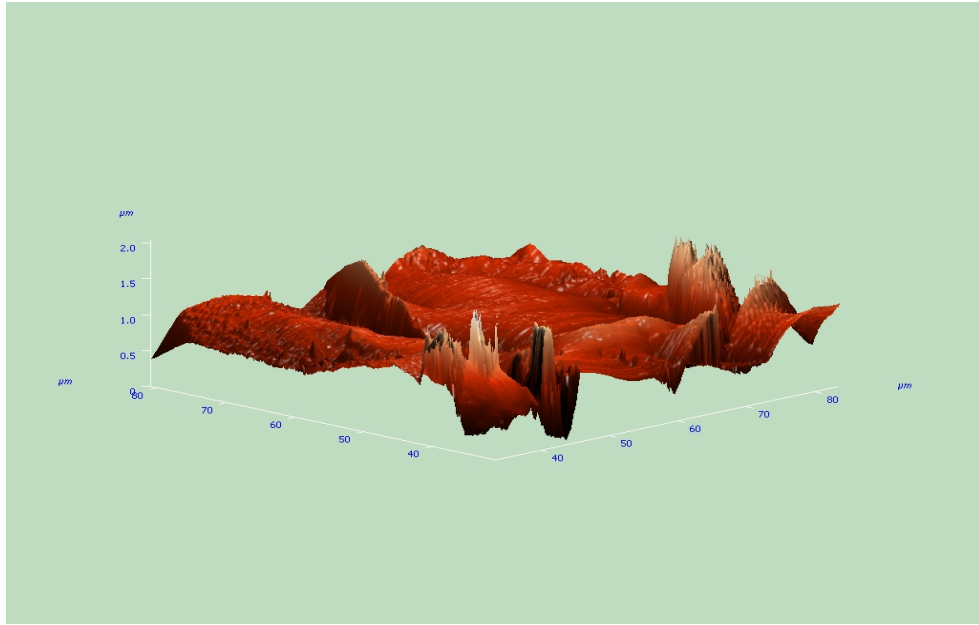
Şekil 4.6. A3.1-PİM'in SEM görüntüsü



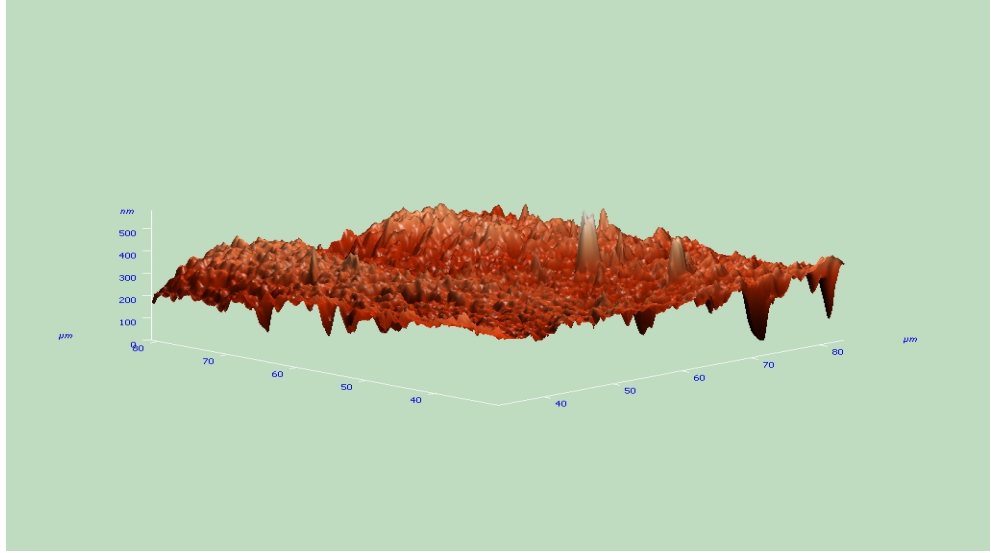
Şekil 4.7. A4-PİM'in SEM görüntüsü

Bu fotoğraflardan da görüldüğü gibi BOŞ-PİM'in morfolojisi ile taşıyıcı ilaveli membranların morfolojileri aynı değildir. Yapılardaki bu farklılıklar hazırlanan polimer içerikli membranların yeni tür membran olduğunu göstermektedir. Long ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, polimer içerikli membranlar hazırlanmış ve bu hazırlanan polimer içerikli membranlar karakterize edilmiştir. Karakterizasyon deneyleri sonucu hazırlanan polimer içerikli membranların yeni tür oldukları belirtilmiştir (Nghiem vd., 2006).

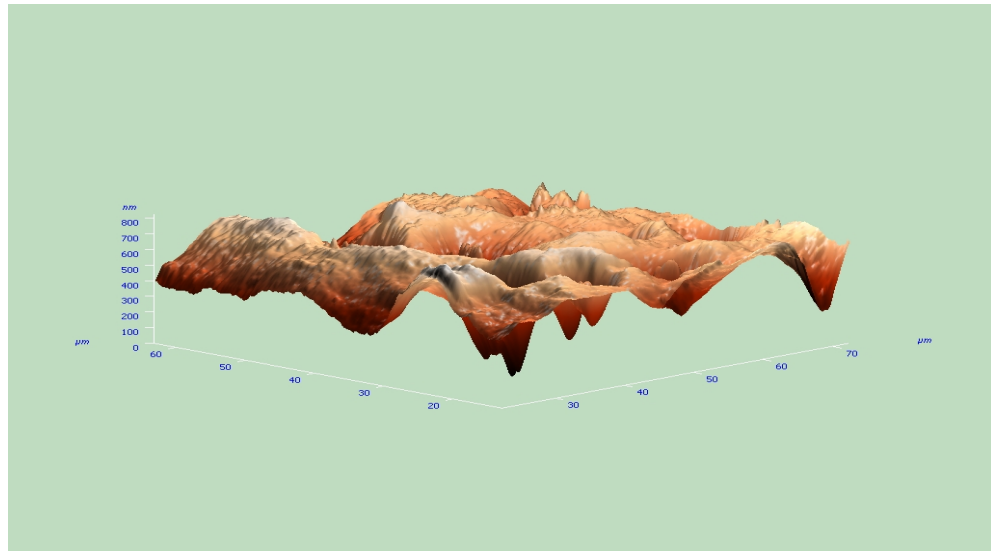
Şekil 4.8.-4.12.'de sırasıyla taşıyıcısız polimer içerikli membranın (BOŞ-PİM) ve laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan A1, A2, A3, A4 taşıyıcıları ile hazırlanan polimer içerikli membranların AFM görüntüleri verilmiştir.



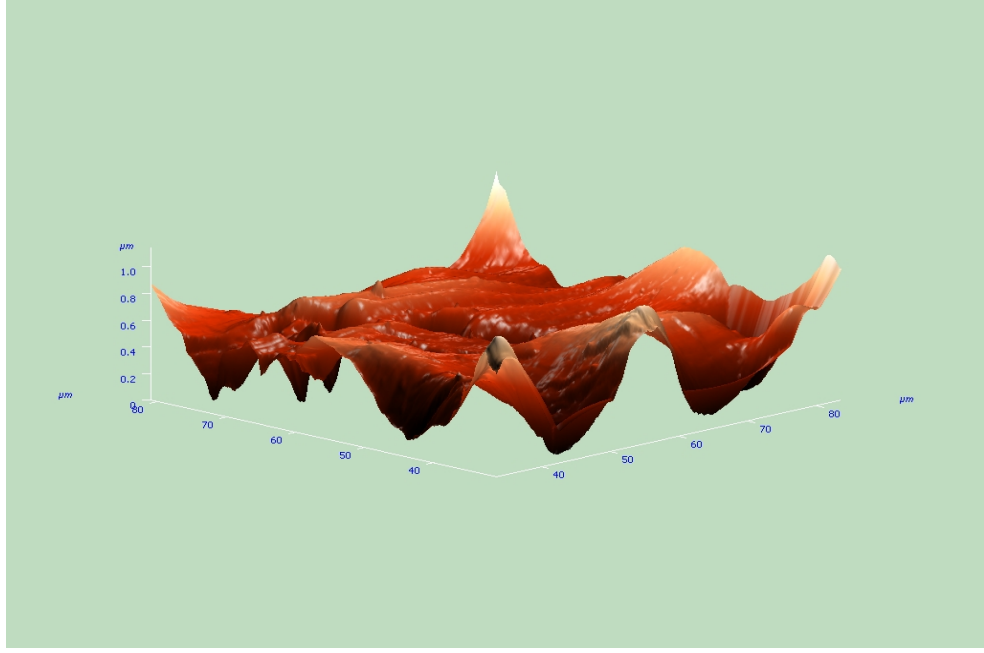
Şekil 4.8. BOŞ-PİM'in AFM görüntüsü



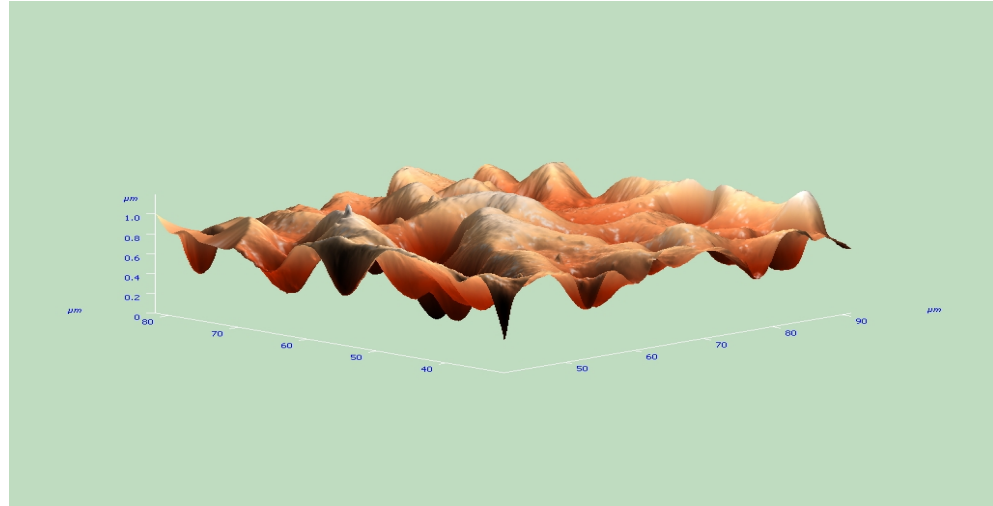
Şekil 4.9. A1.1-PİM'in AFM görüntüsü



Şekil 4.10. A2-PİM'in AFM görüntüsü



Şekil 4.11. A3.1-PİM'in AFM görüntüsü



Şekil 4.12. A4-PİM'in AFM görüntüsü

Şekillerden de görüldüğü gibi, taşıyıcısız membranın ve taşıyıcılarla hazırlanan membranların yüzey morfolojisi birbirinden farklıdır. Bu farklılık A1, A2, A3, A4 numaralı taşıyıcıların, polimer ve plastikleştiriciye kaplandığını göstermektedir. Tor ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, di(2-etilheksil) fosforik asit (DEHPA) taşıyıcı ligandı içeren polimer içerikli membran hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer içerikli membranların kimyasal yapısı ve morfolojisi ise FTIR, atomik güç mikroskobu ve temas açısı ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon deneyleri sonucu

taşıyıcısız membran ile DEHPA taşıyıcı ligandı içeren polimer içerikli membranların yüzey morfolojilerinin birbirinden farklı olduğu belirtilmiştir (Tor vd., 2009).

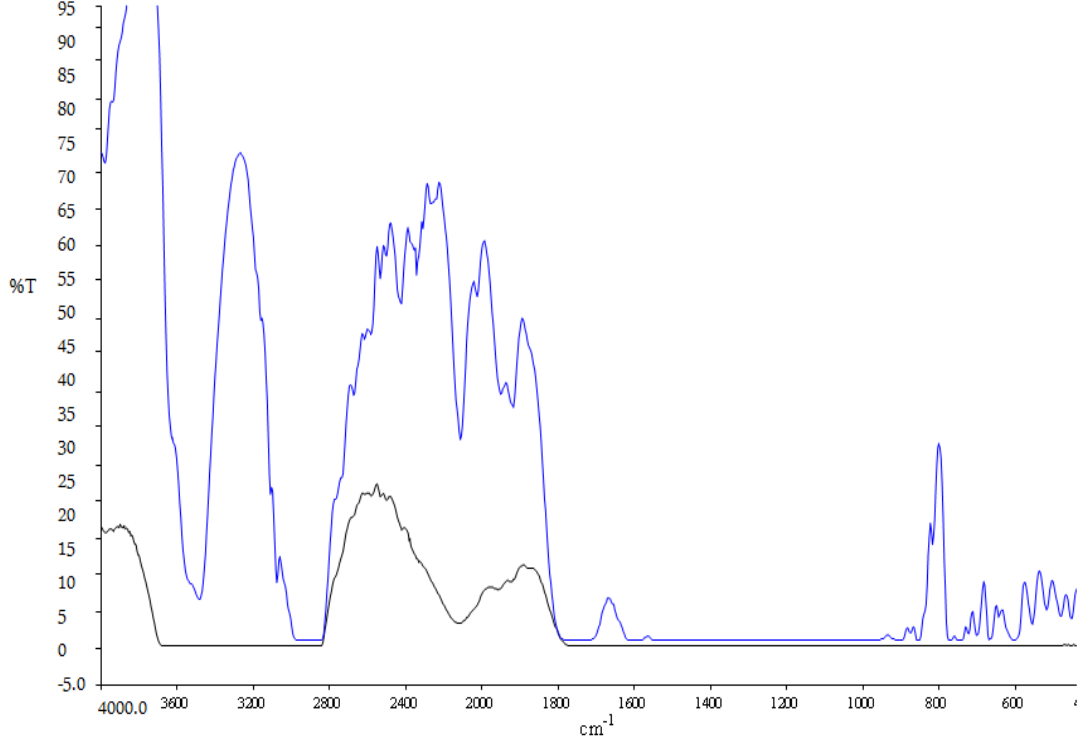
A1, A2, A3, A4 numaralı taşıyıcılarla hazırlanan polimer içerikli membranların ve BOŞ-PİM'in Roughness değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Polimer içerikli membranların Roughness değerleri

Membran	Roughness (Ra)
BOŞ-PİM	56,5264 nm
A1.1-PİM	80,4784 nm
A2-PİM	90,0707 nm
A3.1-PİM	111,395 nm
A4-PİM	128,295 nm

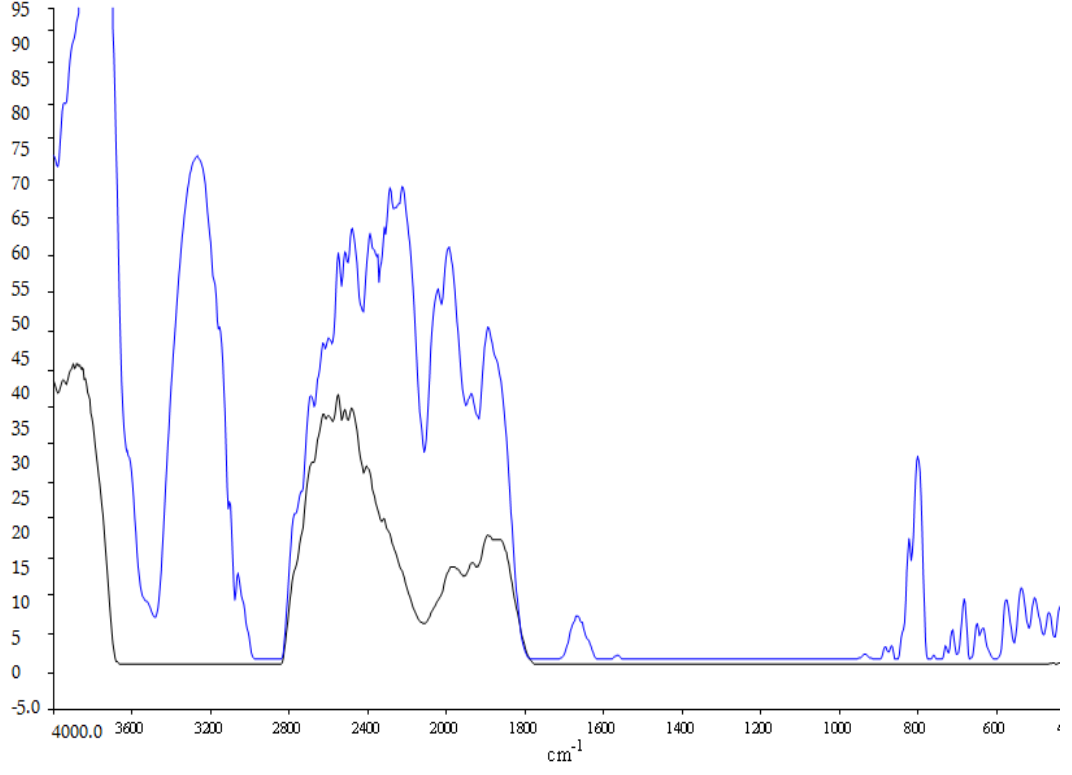
Çizelge 4.3.'den de görüldüğü gibi taşıyıcılar ile hazırlanan membranların Ra değeri taşıyıcısız hazırlanan membrana (BOŞ-PİM) göre daha büyüktür. Bu durum taşıyıcıların destek tabakasına tuturulduğunu göstermektedir.

Şekil 4.13.-4.16.'da sırasıyla taşıyıcısız polimer içerikli membranın (BOŞ-PİM) ve laboratuvar ortamında sentezlenmiş olan A1, A2, A3, A4 taşıyıcıları ile hazırlanan polimer içerikli membranların FTIR spektrumları aynı şekil üzerinde verilmiştir.



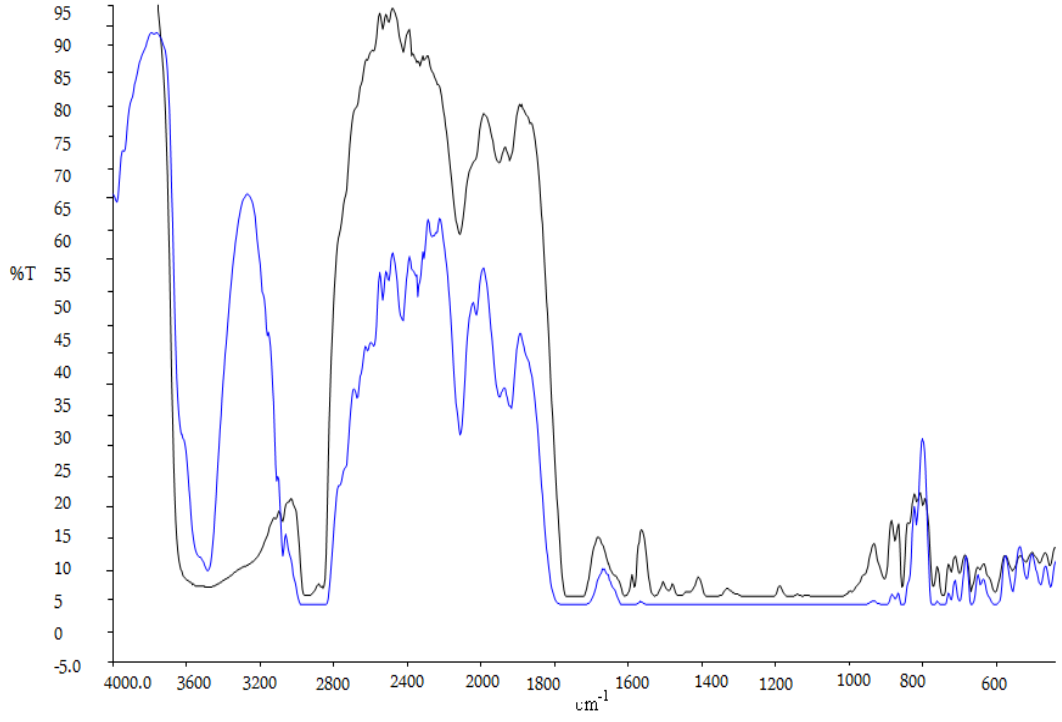
Siyah:, A1.1-PİM, Mavi: BOŞ-PİM

Şekil 4.13. A1.1-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu



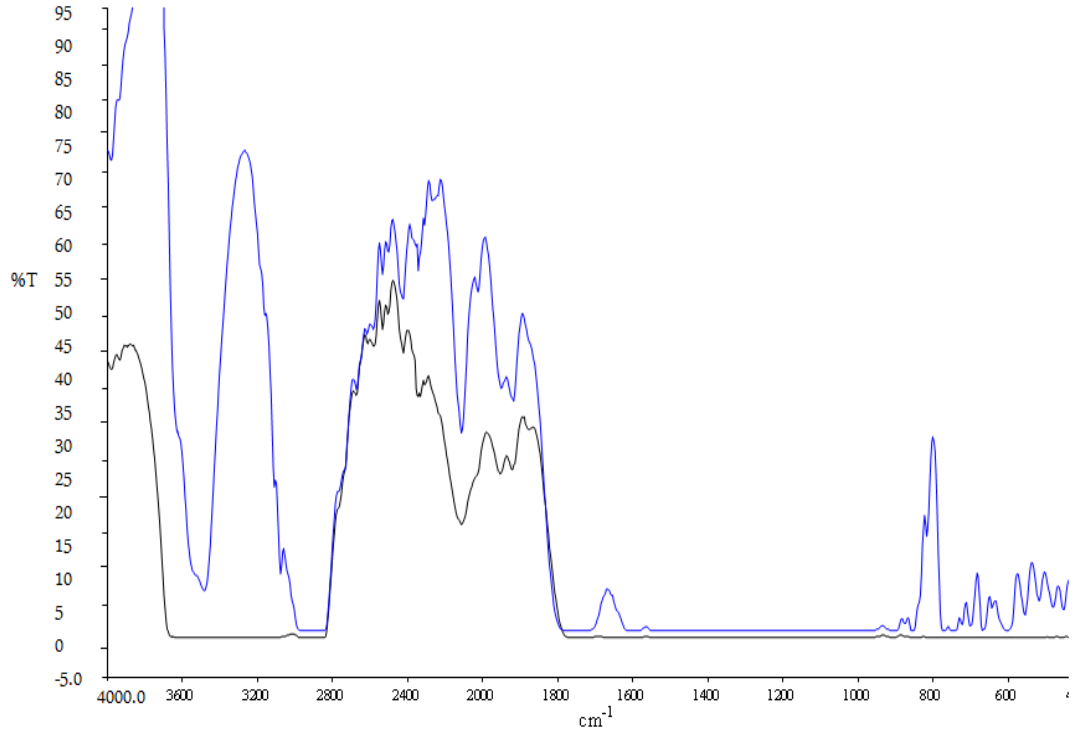
Siyah:, A2-PİM, Mavi: BOŞ-PİM

Şekil 4.14. A2-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu



Siyah:, A3.1-PİM, Mavi: BOŞ-PİM

Şekil 4.15. A3.1-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu



Siyah:, A4-PİM, Mavi: BOŞ-PİM

Şekil 4.16. A4-PİM ve BOŞ-PİM'in FTIR spektrumu

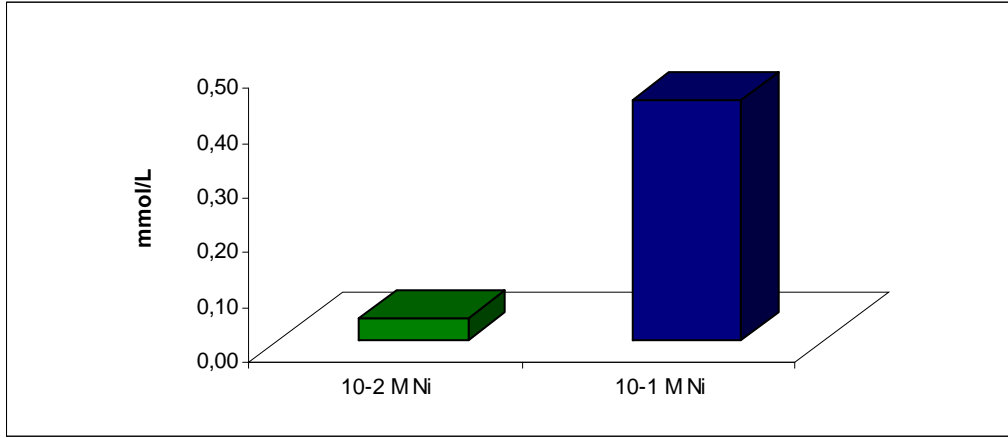
#### 4.5. Polimer İçerikli Membranların Donnan Diyaliz Deneyleri

Bu bölümde, Ni(II) iyonun A3.1-PİM membranı ile akış değerinin hesaplanması için yapılan donnan diyaliz deneylerinde, besleme faz  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , alıcı faz  $1 \times 10^{-1}$  M HCl kullanılarak  $J \times 10^8$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) = 0,0692 (<0,01) olarak hesaplanmıştır. Daha sonra besleme fazı konsantrasyon değişimi, alıcı faz konsantrasyon ve alıcı faz türü değişim çalışmaları için donnan diyaliz deneylerine devam edilmiştir.

##### 4.5.1. Besleme fazı konsantrasyon değişimi

A3.1-PİM ile besleme fazı konsantrasyon değişimi çalışması yapılmıştır. Bu amaçla, besleme fazında  $1 \times 10^{-1}$  M ve  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri kullanılarak donnan diyaliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Alıcı fazda  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda her iki besleme fazı konsantrasyonu için

süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.

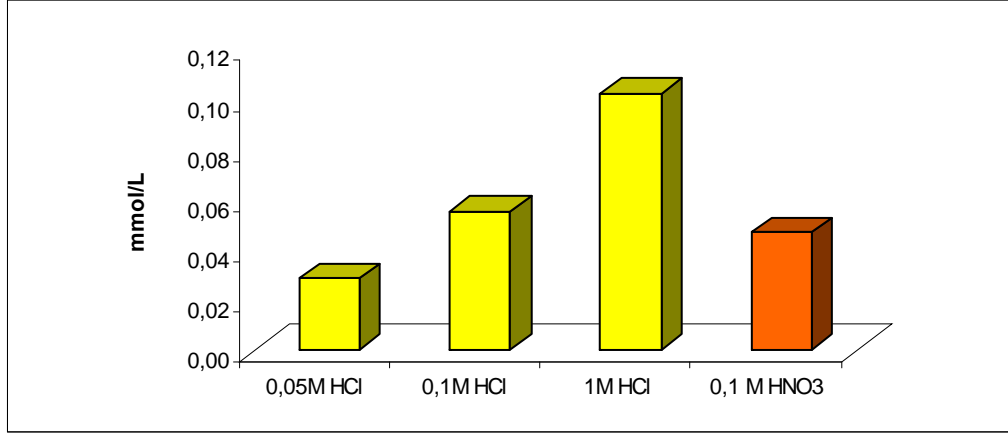


Şekil 4.17. A3.1-PİM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Polimer içerikli membranlar için besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde, konsantrasyon artışının Ni(II) iyonu taşınımını artırdığı tespit edilmiştir. Gherasim ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, polimer içerikli membranlar ile Pb(II) iyonunun taşınmasında besleme fazı konsantrasyon değişimini (25- 115 mg/L) incelemiş, besleme fazı başlangıç konsantrasyonunun artışı ile akışın arttığını belirtmiştir. Pb(II) iyonunun geri kazanımı ise besleme fazında 77,53 mg/L Pb(II) çözeltisi olduğu durumda en fazladır (Gherasim vd., 2011).

#### 4.5.2. Alıcı faz konsantrasyon ve alıcı faz türü değişimi

A3.1-PİM ile besleme fazının  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olduğu durumda alıcı faz konsantrasyonu ve alıcı faz türü değiştirilerek donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Konsantrasyon ve tür çalışmasında alıcı fazda  $5 \times 10^{-2}$  M,  $1 \times 10^{-1}$  M, 1 M HCl ve  $1 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$  çözeltileri kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen konsantrasyon grafiği Şekil 4.18.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.18. A3.1-PİM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında ve türünde alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Şekil 4.18.'den de görüldüğü gibi polimer içerikli membranda Ni(II) iyonu taşınımı için optimum HCl konsantrasyonu 1 M'dir. HCl konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonu taşınması artmıştır. Yılmaz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, polimer içerikli membranlarla Zn(II) taşınmasına alıcı fazda HCl kullanarak, alıcı faz konsantrasyon ( $1 \times 10^{-1}$  - 1 M) değişimi yapılarak taşınmaya etkisini incelemiş ve benzer sonuçlar elde etmiştir. Alıcı faz konsantrasyonunun artmasıyla taşınmanın arttığı gözlenmiştir (Yılmaz vd., 2011).

Besleme fazının  $1 \times 10^{-2}$  NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O olduğu, farklı alıcı faz konsantrasyonlarında ve türünde 5. saat sonunda RF değerleri Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. A3.1-PİM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında ve türünde 5. saat sonunda alıcı fazdaki RF değerleri

Alıcı faz	RF %
$5 \times 10^{-2}$ M HCl	0,395
$1 \times 10^{-1}$ M HCl	0,766
1 M HCl	1,415
$1 \times 10^{-1}$ M HNO <sub>3</sub>	0,648

#### 4.6. Destekli Sıvı Membralar

Bu çalışmada -P=O fonksiyonel grubuna sahip ve laboratuvar şartlarında sentezlenmiş olan taşıyıcılar, destek tabakası ve çözücü kullanılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlarla donnan diyaliz şartlarında farklı parametrelerde deneyler yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç ayrı bölüm halinde incelenmiştir.

Birinci bölüm, optimum koşulların belirlendiği deneysel sonuçları içermektedir. Bu optimum koşullar; optimum taşıyıcı konsantrasyonu tayini ve optimum kararlılığın belirlenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir.

İkinci bölüm, kullanılan taşıyıcılarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla hazırlanan membranlarla yapılan donnan diyaliz deneylerinin sonuçlarını içermektedir.

Üçüncü bölüm, destekli sıvı membranların SEM görüntü analizi, AFM fotoğrafları ve FTIR spektrum analiz sonuçlarını ve daha önce belirlenen optimum koşullar doğrultusunda taşıyıcılar, destek tabakası, çözücü ile hazırlanmış destekli sıvı membranların donnan diyaliz deneylerini içermektedir. Yapılan parametre çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle gerekli grafikler çizilmiş, bu verilerden yararlanarak Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlar için akış değerleri, geri kazanma faktörü değerleri ve destekli sıvı membranların geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Donnan diyaliz deneylerinin sonuçları %95 güven seviyesinde (N=3) verilmiştir.

Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlar için akış değerleri (J), alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini ifade eden grafiğin eğiminden hareketle, eşitlik (4.1)'e göre hesaplanmıştır.

Besleme fazı türlerine bağlı olarak Ni(II) iyonu için geri kazanım faktörü, eşitlik (4.2)'ye göre hesaplanmıştır.

Danesi, (1984;1985) tarafından tanımlanan kütle transfer modeline göre geçirgenlik katsayısı (P), aşağıda verilen eşitlikler (4.3) ve (4.4) ile hesaplanır.

$$\text{Besleme fazı:} \quad \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\varepsilon \frac{S}{V_B} P_B t \quad (4.3)$$

$$\text{Alıcı faz:} \quad \ln\left(1 - \frac{C'}{C_0}\right) = -\varepsilon \frac{S}{V_A} P_A t \quad (4.4)$$

$C_0$ : Besleme çözeltideki metal katyonunun başlangıç konsantrasyonu.

$C$  : Herhangi bir t anındaki besleme çözeltideki metal katyonunun konsantrasyonu.

$C'$  : Herhangi bir t anındaki alıcı fazdaki metal katyonunun konsantrasyonu

$\varepsilon$  : Destekli sıvı membranlardaki geçirgenlik

$S$  : Membran yüzey alanı

$V$  : Besleme ve alıcı fazlardaki çözeltilerin hacimleri

$P_B, P_A$  : Sırasıyla besleme ve alıcı fazların geçirgenlik katsayıları

$V_B, V_A$ : Sırasıyla besleme ve alıcı fazların hacimleri

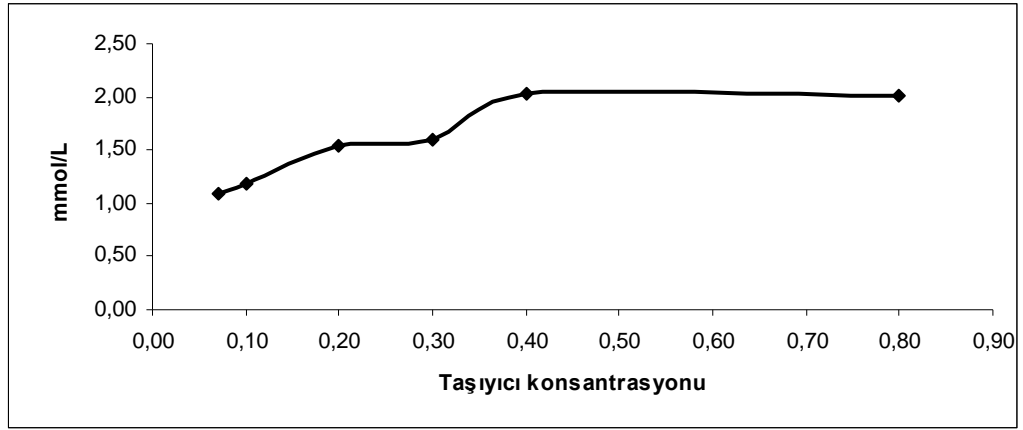
$t$  : Zaman

Eşitlik (4.3.) ve eşitlik (4.4.)'e göre  $P_B$  ve  $P_A$  katsayıları, zamana karşı sırasıyla  $\ln(C/C_0)$  ve  $\ln(1-C'/C_0)$  değerlerinin grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. İdeal şartlarda  $P_B=P_A$ 'dır. Eğer  $P_B>P_A$  olursa bu durum, yavaş dekompleksleşme yüzünden membranda meydana gelen katyon birikmesinin olmasından kaynaklanmaktadır (Alpoğuz vd., 2007). Bazı destekli sıvı membranların akış, geçirgenlik katsayısı ve RF değerleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

## 4.7. Optimum Koşulların Belirlenmesi

### 4.7.1. Optimum taşıyıcı konsantrasyonu

Optimum taşıyıcı konsantrasyonu için, taşıyıcı konsantrasyonu  $7 \times 10^{-2}$  M,  $1 \times 10^{-1}$  M,  $2 \times 10^{-1}$  M,  $3 \times 10^{-1}$  M,  $4 \times 10^{-1}$  M ve  $8 \times 10^{-1}$  M olacak şekilde hazırlanan A3-DSM ile besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılarak donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Farklı taşıyıcı konsantrasyonları için alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun taşıyıcı konsantrasyonlarına göre değişimi Şekil 4.19.'da verilmiştir.

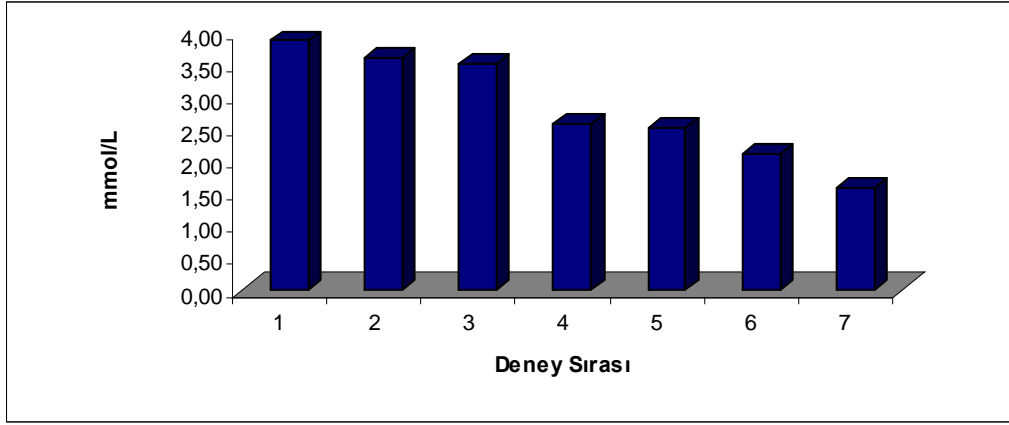


Şekil 4.19. A3-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonunun taşıyıcı konsantrasyonlarına göre değişimi

Şekil 4.19.'dan da görüldüğü gibi taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyonu artmıştır. Çünkü taşıyıcı ligandı artıkça Ni(II) iyonun taşınmasında artmaktadır. Bukhari ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada destekli sıvı membranlarla Ni(II) iyonunun taşınması araştırılmış ve taşıyıcı konsantrasyonunun taşınma üzerine etkisini incelemiştir. Taşıyıcı konsantrasyonu 0,75 M-6,01 M aralığında çalışılmış, maksimum taşınma 3 M'da sağlanmıştır. Taşıyıcı konsantrasyonu daha da artırarak membran viskozitesinin arttığı, taşınmanın azaldığı gözlenmiştir (Bukhari vd., 2006).

#### 4.7.2. Optimum kararlılık deneyleri

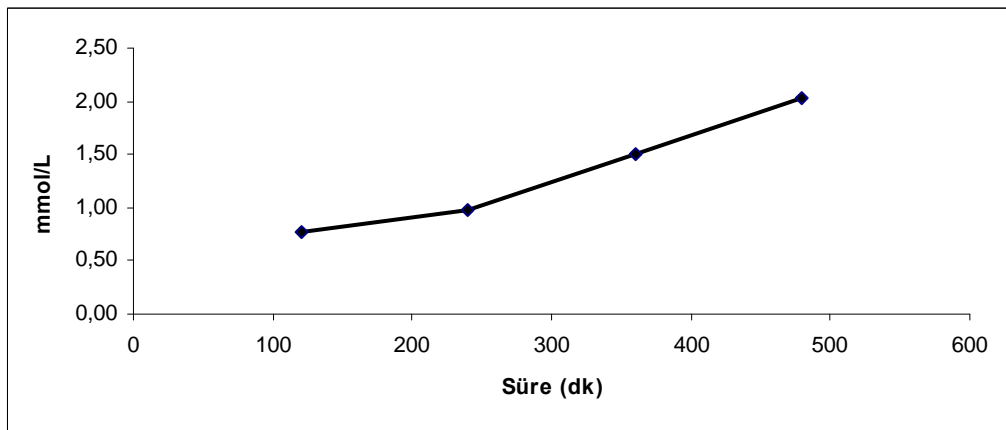
Membranların optimum kararlılığını tespit etmek amacıyla A3-DSM ile pH 2'de besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , alıcı fazda  $1 \times 10^{-1}$  M HCl çözeltisi kullanılarak donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Bu membran ile aynı koşullarda farklı zaman periyotlarında toplam 3 ay içinde 7 defa 24 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılmış ve 24. saat sonunda alıcı fazdan 2 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir. Her bir deney sonrası membran 1 gün saf suda bekletilip deneylere hazır hale getirilmiştir. Yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri Şekil 4.20.'de verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi destek tabakası üzerine tutturulan taşıyıcı miktarı çok fazla azalmamış ve membran kararlılığını devam ettirmektedir.



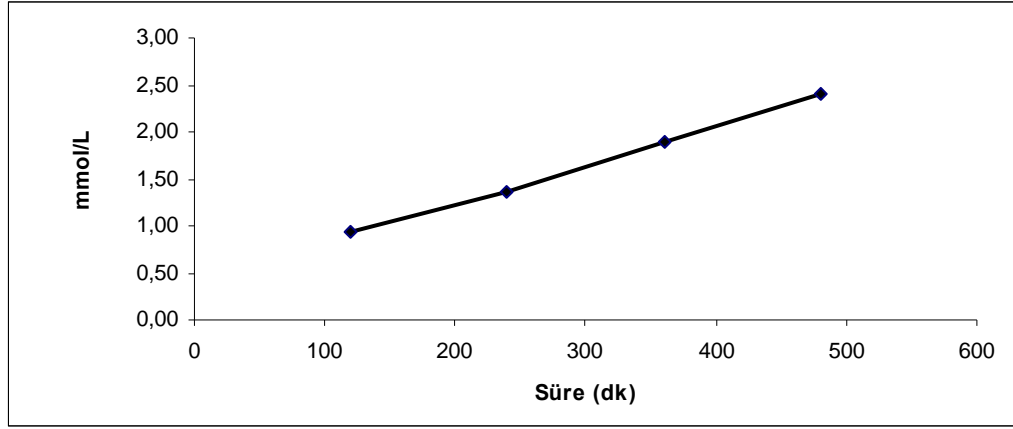
Şekil 4.20. Optimum kararlılık deneyleri sonucu alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

#### 4.8. Kullanılan Taşıyıcılarla Nikel Konsantrasyon Değişimi

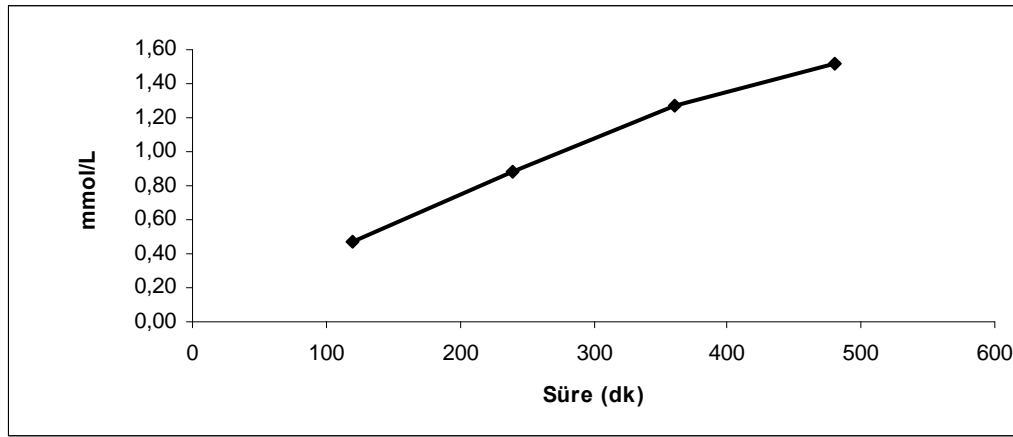
Kullanılan taşıyıcılarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla, taşıyıcı konsantrasyonu  $7 \times 10^{-2}$  M olan A1-DSM, A2-DSM, A3-DSM, A4-DSM'ler ile besleme fazında  $1 \times 10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi kullanılarak 2 saatte bir alıcı faz bölmesinden 2 ml numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimleri tayin edilmiştir. Deney süresi 8 saat olarak belirlenmiştir. Her bir membranda 8. saatte ölçülen Ni(II) konsantrasyonları en yüksektir. Şekil 4.21.-4.24.'te A1-DSM, A2-DSM, A3-DSM, A4-DSM'ler ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi verilmiştir.



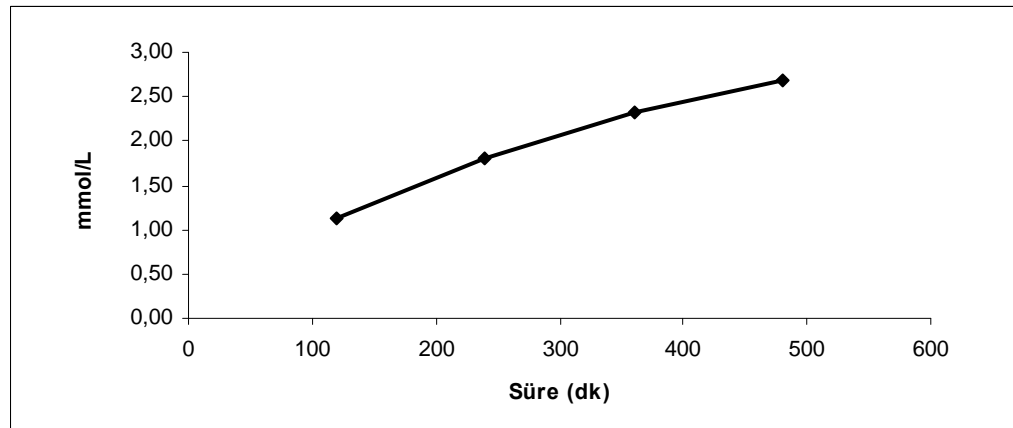
Şekil 4.21. A1-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.22. A2-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi



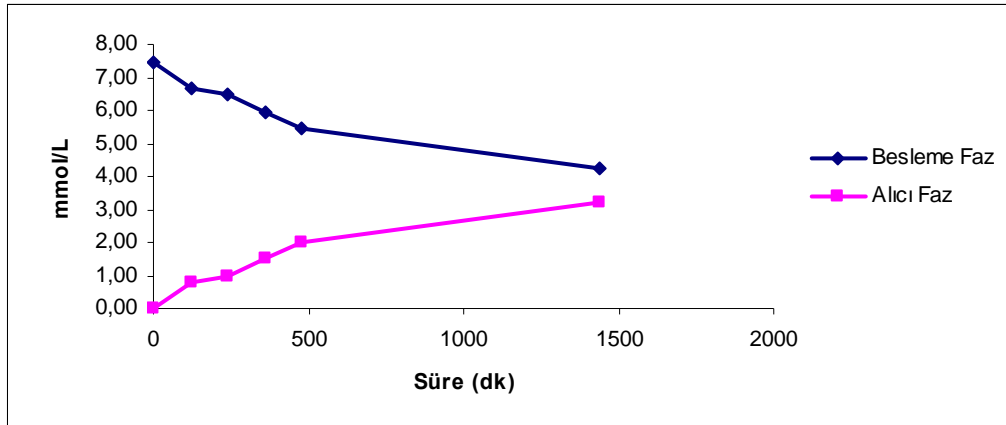
Şekil 4.23. A3-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi



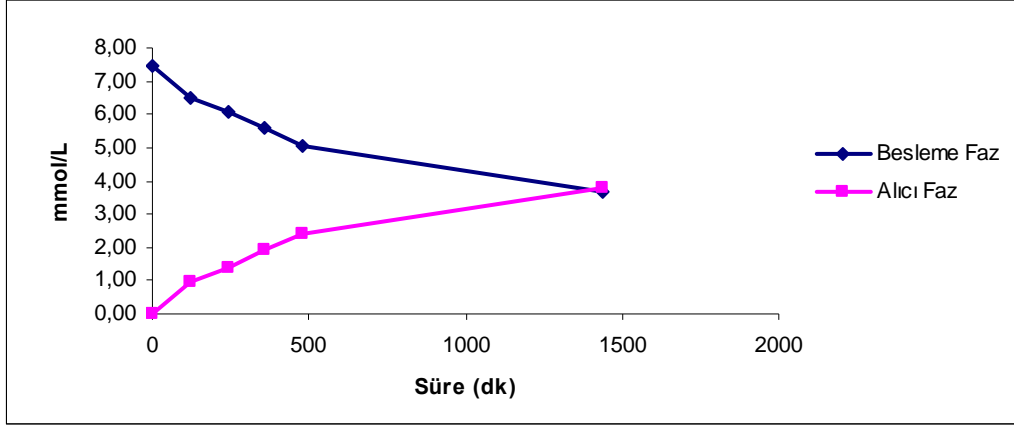
Şekil 4.24. A4-DSM ile alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi

Bukhari ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, besleme faz olarak kullanılan HCl çözeltisinin ( $2 \text{ mol/dm}^3$ ) içerisindeki Ni(II) taşınımı için, alıcı faz NaOH ( $2 \text{ mol/dm}^3$ ) ve taşıyıcı olarak TEA (Trietanolamin) ( $3 \text{ mol/dm}^3$ ) kullanılmıştır. HCl çözeltisi içerisindeki Ni(II) konsantrasyonunu ( $8,43\text{--}25,26 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) artırarak alıcı faz bölmesinden birer saat arayla numune alınarak 4 saatte deney tamamlanmıştır. Artan Ni(II) konsantrasyonlarına ve zamana bağlı olarak taşınımın arttığı belirtilmiştir (Bukhari vd., 2006).

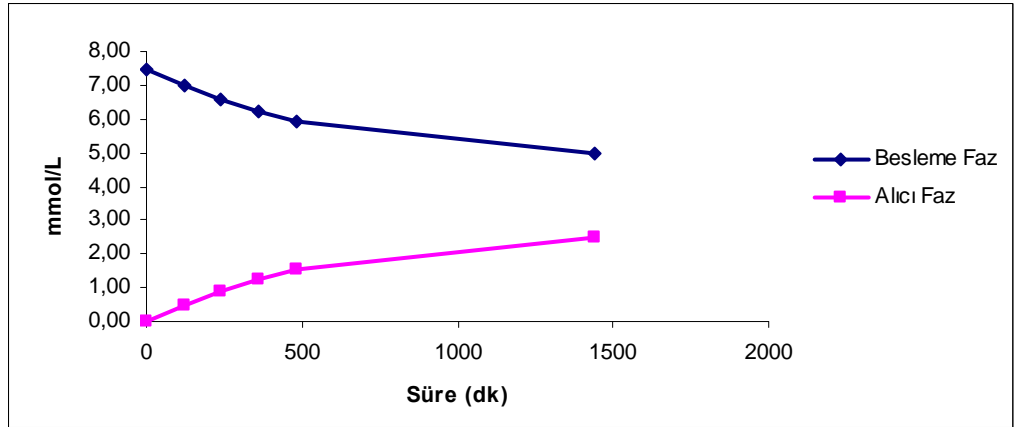
Şekil 4.25.- 4.28.'de besleme fazının  $1 \times 10^{-2} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olduğu durumda Ni(II) iyonunun besleme faz ve alıcı fazdaki konsantrasyonlarının zamana karşı değerleri görülmektedir. Bu grafiklerde besleme fazındaki Ni(II) konsantrasyonu zamanla azalırken, alıcı fazdaki Ni(II) konsantrasyonu zamanla artmaktadır. Bukhari ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, besleme fazında Ni(II) konsantrasyonu zamanla azalırken alıcı fazdaki Ni(II) konsantrasyonu zamanla artmakta olduğu belirtilmiştir (Bukhari vd., 2006).



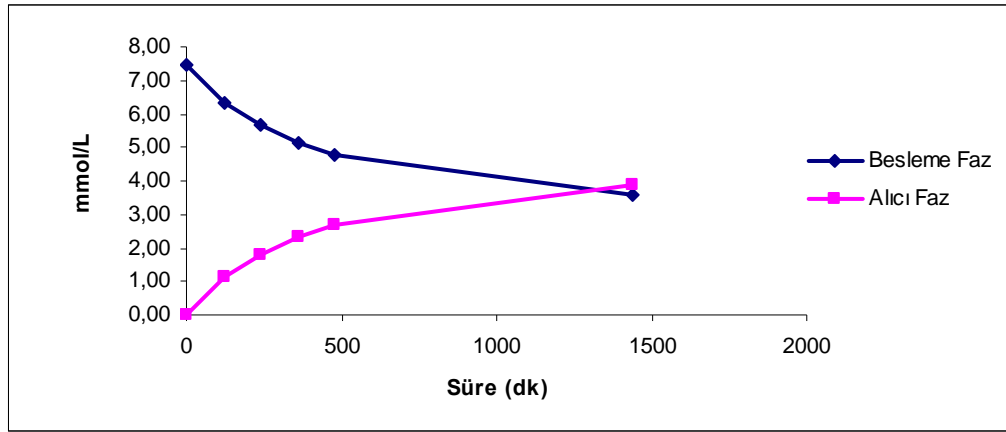
Şekil 4.25. A1-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi



Şekil 4.26. A2-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi



Şekil 4.27. A3-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi



Şekil 4.28. A4-DSM ile Ni(II) iyonunun besleme fazı ve alıcı fazdaki konsantrasyon değerlerinin zamana karşı değişimi

Yapılan parametre çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle gerekli grafikler çizilmiş, bu verilerden yararlanarak Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlar için akış değerleri, geri kazanma faktörü değerleri ve destekli sıvı membranların geçirgenlik katsayıları hesaplanmıştır. Tüm deneylerin 8 saatlik ve 24 saatlik J, P ve RF değerleri Çizelge 4.5.'de verilmiştir. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası ile yapılan donnan diyaliz deneylerinde alıcı faza Ni(II) iyonu taşınımı gözlenmemiştir.

Çizelge 4.5. ise destekli sıvı membranların Ni(II) iyonu için elde edilen akış, geçirgenlik katsayısı ve RF değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Destekli sıvı membranların Ni(II) iyonu için elde edilen akış, geçirgenlik katsayısı ve RF değerleri

Besleme Faz	Membran	Alıcı Faz	$J \times 10^8$ (mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^5$ (cm.dk <sup>-1</sup> )	RF % (8sa)	RF% (24sa)
1x10 <sup>-2</sup> M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	A1-DSM	1x10 <sup>-1</sup> M HCl	2,27 (± 0,018)	9,09	27,165	43,109
1x10 <sup>-2</sup> M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	A2-DSM	1x10 <sup>-1</sup> M HCl	2,62 (±0,001)	9,09	32,288	50,673
1x10 <sup>-2</sup> M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	A3-DSM	1x10 <sup>-1</sup> M HCl	1,85 (±0,005)	7,27	20,251	33,639
1x10 <sup>-2</sup> M NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	A4-DSM	1x10 <sup>-1</sup> M HCl	2,76 (±0,013)	18,2	35,990	52,173

Çizelge 4.5.'e göre taşıyıcıların alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyonları kıyaslandığında  $A4 > A2 > A1 > A3$  şeklinde olduğu görülmektedir.

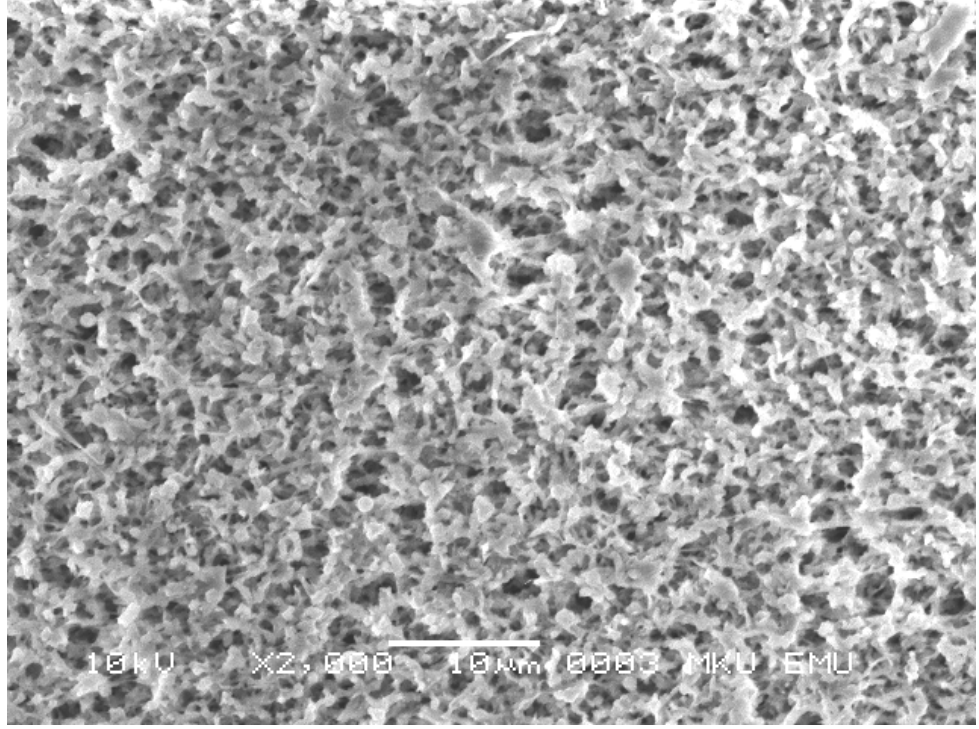
#### **4.9. Destekli Sıvı Membranların Karakterizasyonu**

Bu bölüm; daha önce belirlenen optimum koşullar doğrultusunda ve daha önce belirlenen taşıyıcılar, destek tabakası ve çözücü ile hazırlanmış destekli sıvı membranların donnan diyaliz deneylerini ve bu destekli sıvı membranların SEM, AFM ve FTIR analiz sonuçlarını içermektedir.

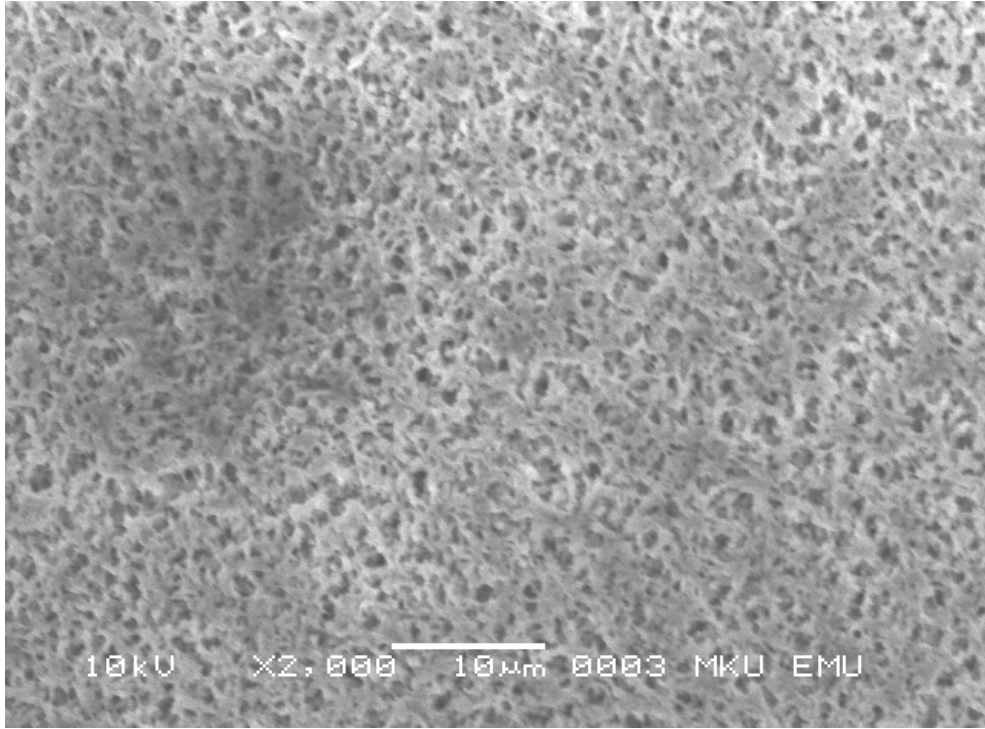
##### **4.9.1. PVDF destek tabakası ile hazırlanan destekli sıvı membranların karakterizasyonu**

Şekil 4.29.-4.31.'de sırasıyla orijinal PVDF destek tabakasının ve hidrofob PVDF destek tabakası ile hazırlanan A3-DSM'nin deney öncesi ve sonrası SEM görüntüleri verilmiştir.

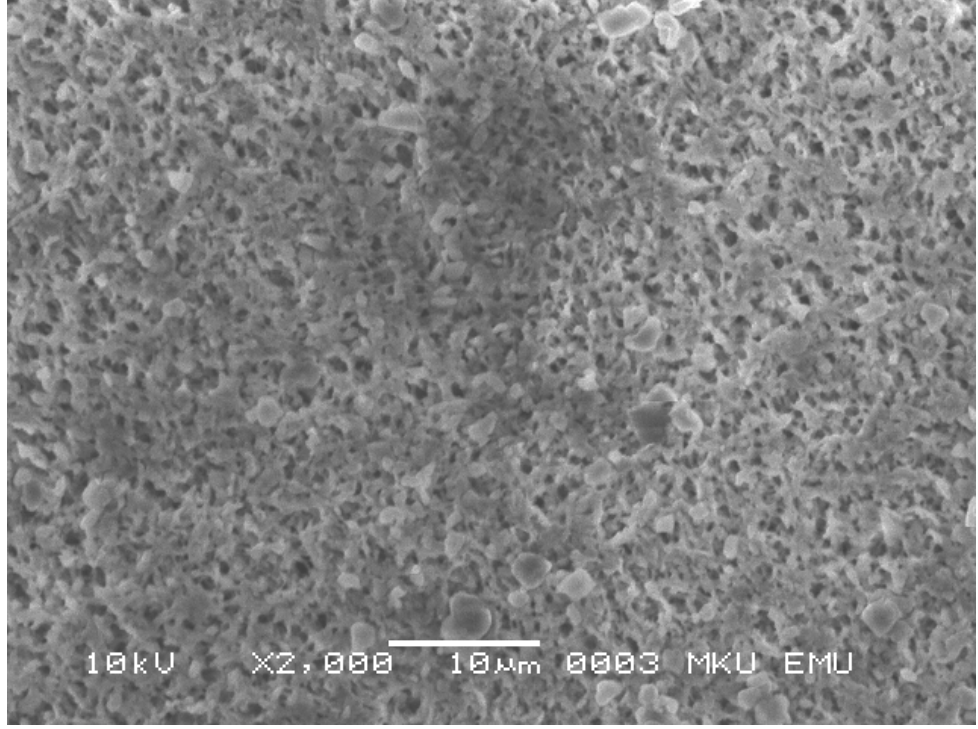
A3 numaralı taşıyıcıyla kaplanarak hidrofob PVDF destek tabakası ile hazırlanan destekli sıvı membranın SEM görüntülerinden orijinal destek tabakası ile aralarında morfolojik farklılıkların olduğu görülmektedir. Şekil 4.32.-4.35.'teki AFM görüntülerinden de görüldüğü gibi orijinal hidrofob PVDF destek tabakası, A3-DSM ve A4-DSM'nin yüzey morfolojisinde değişim söz konusudur. Rios ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, farklı taşıyıcılarla destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan destekli sıvı membranlar karakterize edilmiş ve karakterizasyon deneyleri sonucu hazırlanan destekli sıvı membranların yeni tür oldukları belirtilmiştir (Rios vd., 2007).



Şekil 4.29. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü

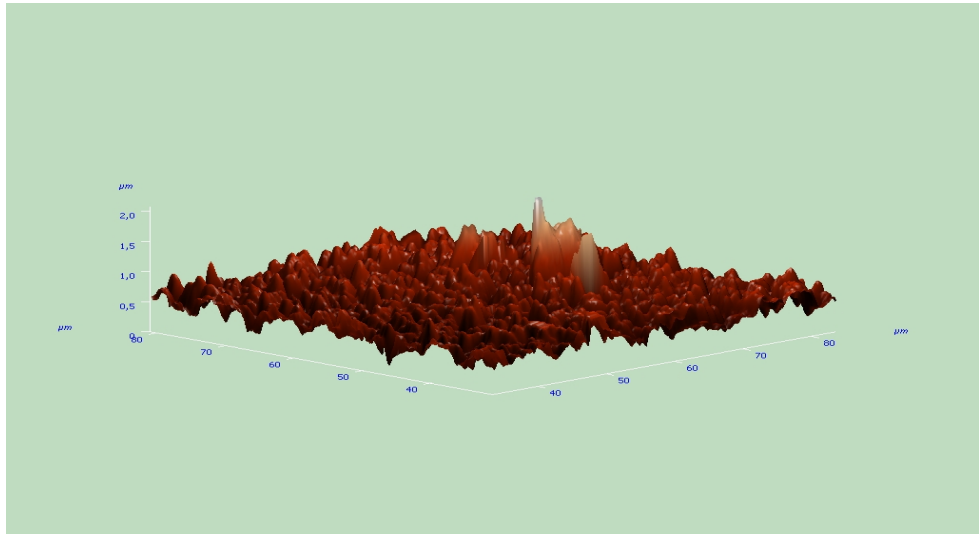


Şekil 4.30. A3-DSM'nin deney öncesi SEM görüntüsü

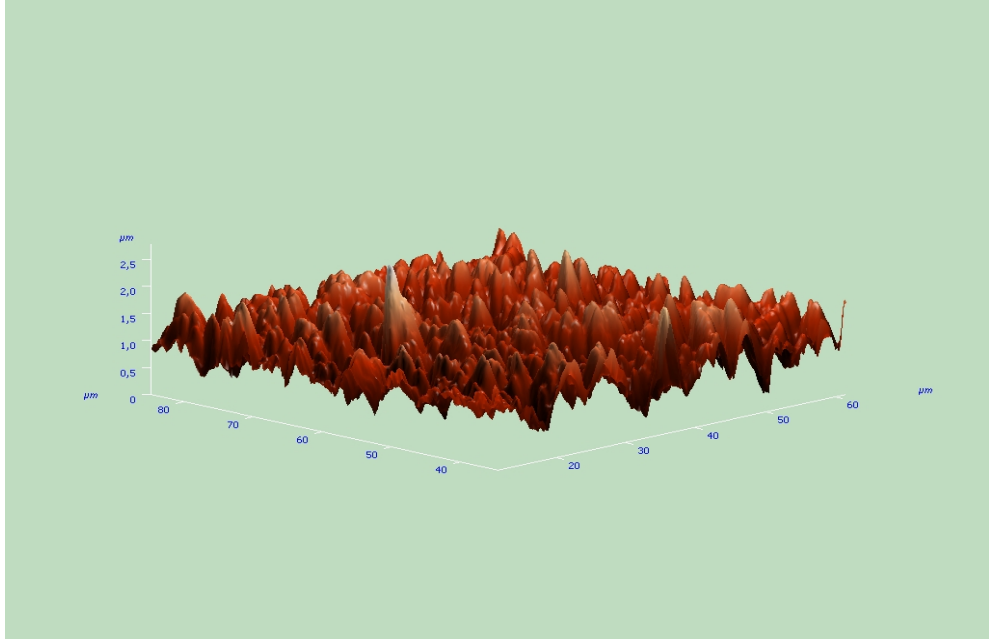


Şekil 4.31. A3-DSM'nin deney sonrası SEM görüntüsü

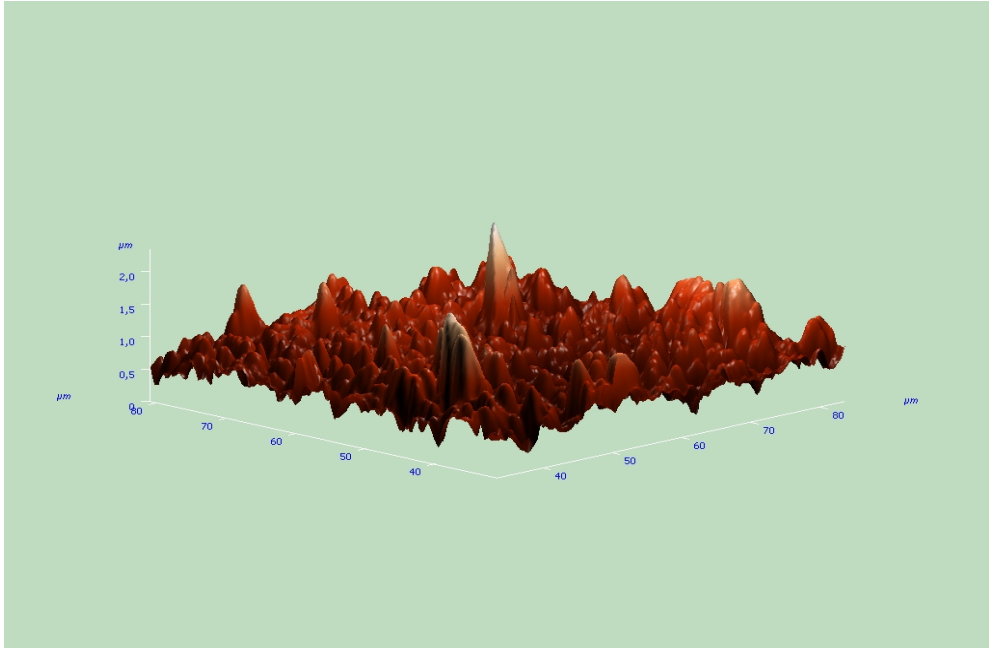
Şekil 4.32- 4.35.'te sırasıyla orijinal PVDF destek tabakasının ve hidrofob PVDF destek tabakası ile hazırlanan A3-DSM'nin deney öncesi ve sonrası, A4-DSM'nin deney öncesi AFM görüntüleri verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi, orijinal PVDF destek tabakası ve destekli sıvı membranların yüzey morfolojisi birbirinden farklıdır. Bu farklılık A3 ve A4 numaralı taşıyıcıların orijinal PVDF destek tabakasına kaplandığını göstermektedir.



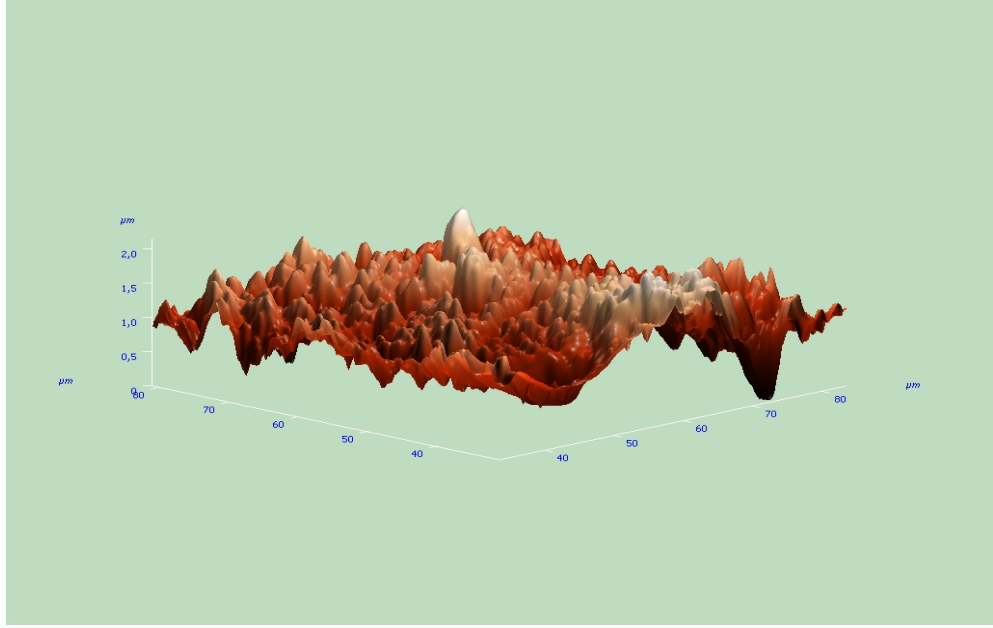
Şekil 4.32. Orijinal PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü



Şekil 4.33. Deney öncesi A3-DSM'in AFM görüntüsü



Şekil 4.34. Deney sonrası A3-DSM'nin AFM görüntüsü



Şekil 4.35. Deney öncesi A4-DSM'nin AFM görüntüsü

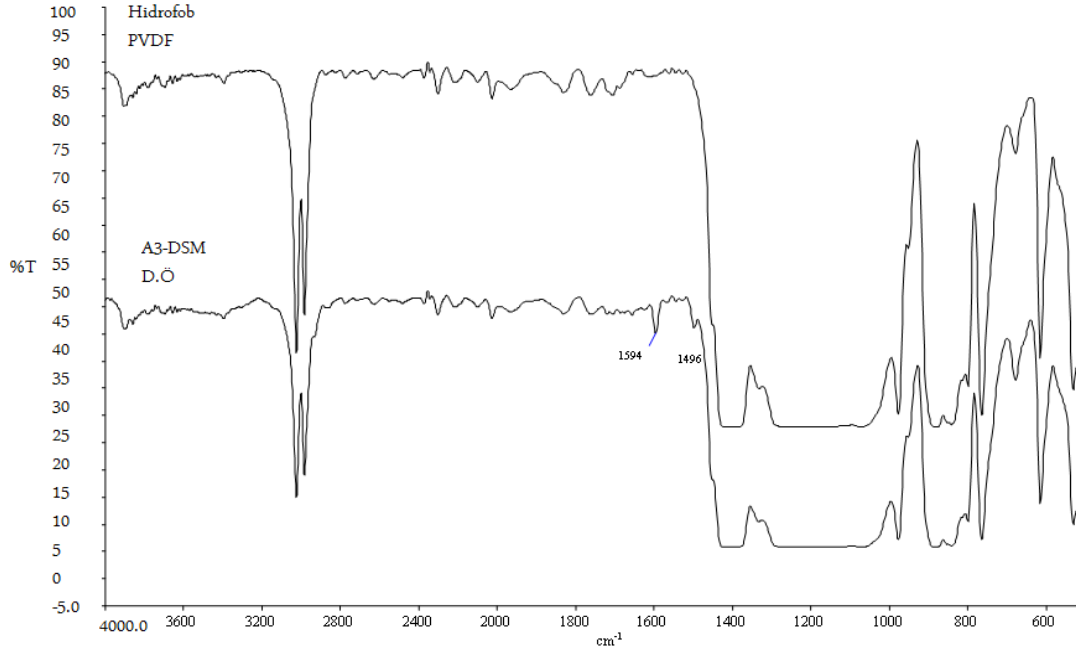
Hidrofor PVDF destek tabakası ile hazırlanan A3-DSM'nin ön yüzeyi, arka yüzeyi, A3-DSM'nin deney sonrası, A4-DSM'nin deney öncesi ve orijinal PVDF destek tabakasının Roughness değerleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Destekli sıvı membranların Roughness değerleri

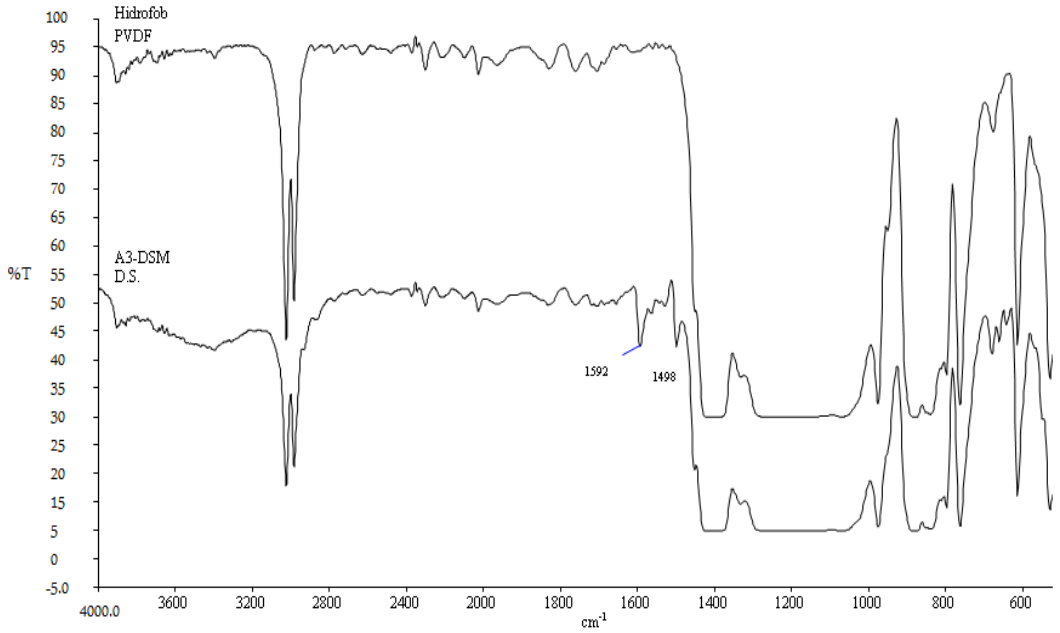
Membran	Roughness (Ra)
Hidrofor PVDF	116,776 nm
A3-DSM Ön Yüzey	245,387 nm
A3-DSM Arka Yüzey	130,772 nm
A3-DSM Deney Sonrası	140,962 nm
A4-DSM Deney Öncesi	188,571 nm

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü gibi A3 ve A4 taşıyıcıları ile hazırlanan membranın Ra değeri orijinal PVDF ye göre daha büyüktür. Bu durum taşıyıcıların destek tabakasına tuturulduğunu göstermektedir.

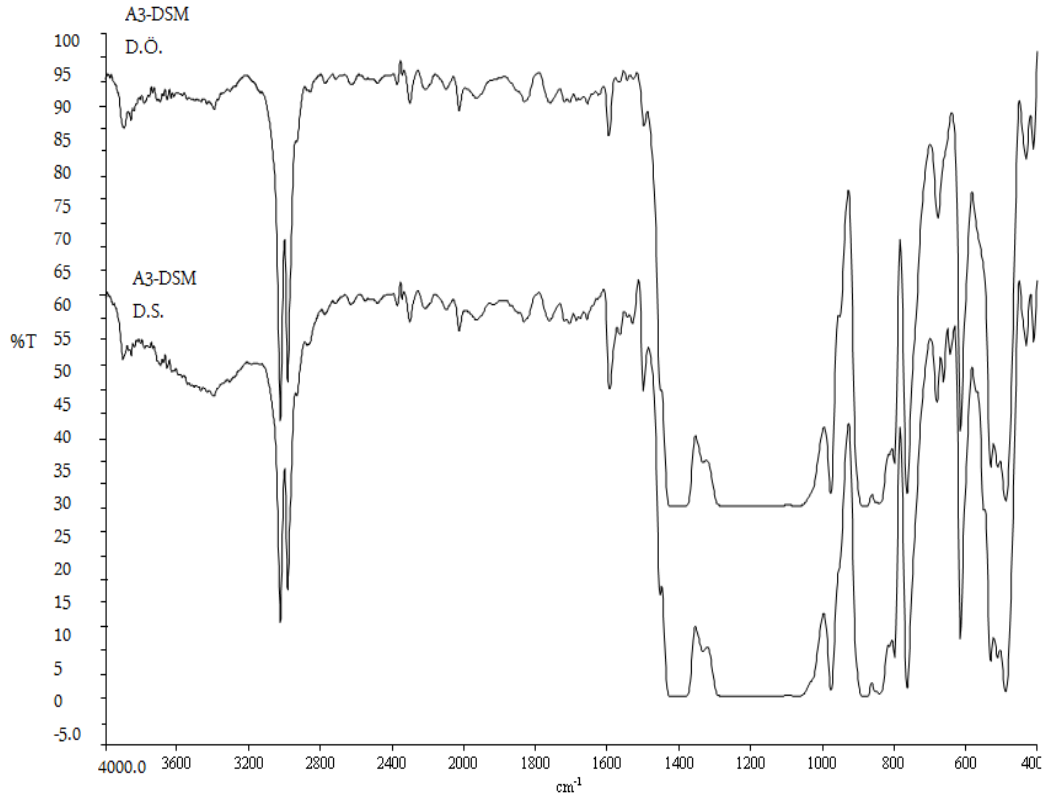
Şekil 4.36.- 4.39.'da orijinal PVDF destek tabakasıyla hidrofob PVDF destek tabakası ile hazırlanan A3-DSM'nin deney öncesi ve sonrası, A4-DSM'nin deney öncesi FTIR spektrumları aynı şekil üzerinde verilmiştir.



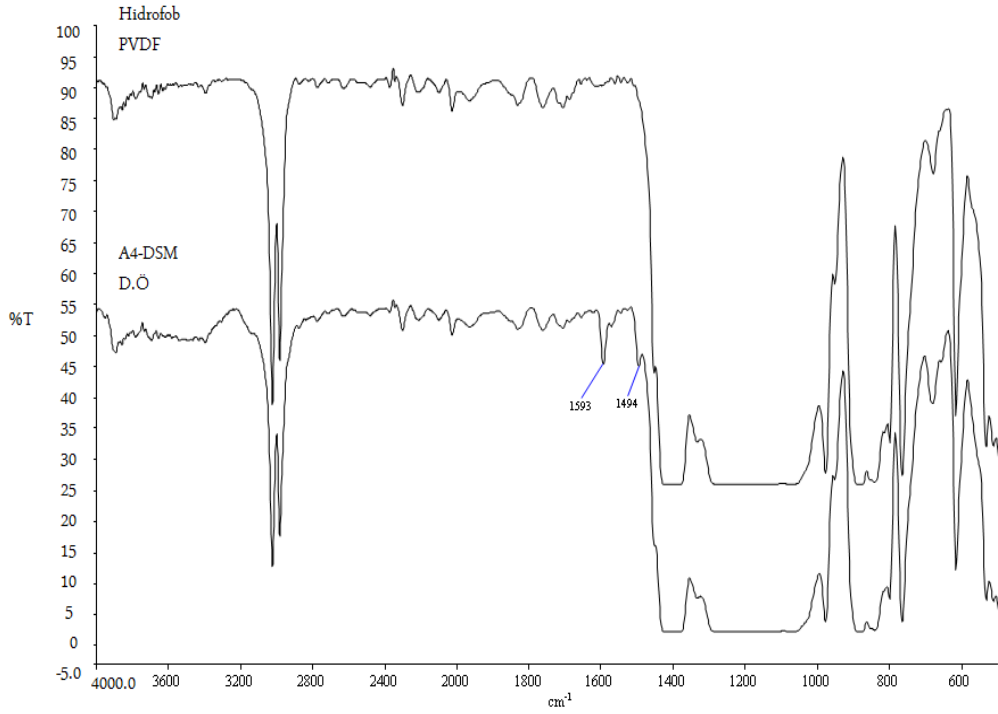
Şekil 4.36. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A3-DSM'nin deney öncesi FTIR spektrumu



Şekil 4.37. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A3-DSM'nin deney sonrası FTIR spektrumu



Şekil 4.38. A3-DSM'nin deney öncesi ve deney sonrası FTIR spektrumu



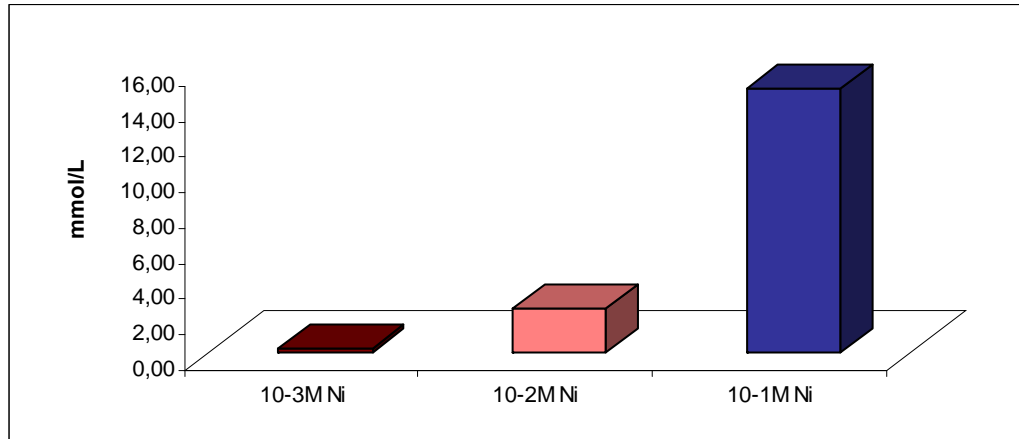
Şekil 4.39. Orijinal PVDF destek tabakasının ve A4-DSM'nin deney öncesi FTIR spektrumu

FTIR spektrumları incelendiğinde,  $1600\text{ cm}^{-1}$ - $1400\text{ cm}^{-1}$  arasındaki C=C titreşiminden kaynaklanan piklerin görülmesi orijinal PVDF destek tabakasına A3 ve A4 numaralı taşıyıcıların bağlandığını göstermektedir.

#### 4.10. Destekli Sıvı Membranların Donnan Diyaliz Deneyleri

##### 4.10.1. Besleme fazı konsantrasyon değişimi

A3-DSM ile besleme fazı konsantrasyon değişimi çalışması yapılmıştır. Bu amaçla, besleme fazında  $1 \times 10^{-1}\text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-2}\text{ M}$  ve  $1 \times 10^{-3}\text{ M}$   $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltileri kullanılarak destekli sıvı membranlar ile donnan diyaliz deneyleri gerçekleştirilmiştir. Alıcı fazda  $1 \times 10^{-1}\text{ M}$  HCl çözeltisi kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda her 3 besleme fazı konsantrasyonu için 24. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri Şekil 4.40.'da verilmiştir. RF değerleri ise Çizelge 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.40. Besleme fazı konsantrasyon çalışması ile 24. saat sonunda alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

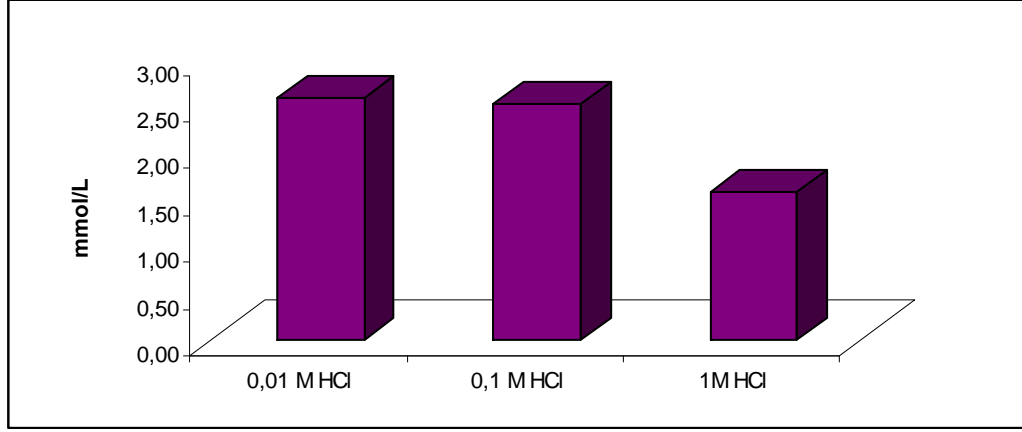
Çizelge 4.7. A3-DSM ile besleme fazı konsantrasyon çalışması sonucu elde edilen RF değerleri

Besleme Faz	Membran	Alıcı Faz	RF
$1 \times 10^{-3} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A3-DSM	$1 \times 10^{-1} \text{ M HCl}$	26,4029
$1 \times 10^{-2} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A3-DSM	$1 \times 10^{-1} \text{ M HCl}$	33,6394
$1 \times 10^{-1} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	A3-DSM	$1 \times 10^{-1} \text{ M HCl}$	33,3746

A3-DSM ile besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde, konsantrasyon artışıyla Ni(II) iyonu taşınımının arttığı tespit edilmiştir. Ni(II) iyonunun geri kazanımı ise besleme fazında  $1 \times 10^{-2} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olduğu durumda en fazladır. Bukhari ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, destekli sıvı membranlar ile Ni(II) iyonunun taşınmasında  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ 'dan  $2 \text{ M}$ 'a kadar besleme fazı konsantrasyon değişimi incelenmiş, besleme fazı konsantrasyonunun artışı ile akışın arttığı belirtilmiştir. Fakat akışın  $2 \text{ M}$  besleme konsantrasyonundan sonra azaldığı görülmüştür (Bukhari vd., 2006).

#### 4.10.2. Alıcı faz konsantrasyon değişimi

A3-DSM ile besleme fazının  $1 \times 10^{-2} \text{ M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  olduğu durumda alıcı faz konsantrasyonu değiştirilerek donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Alıcı fazda  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $1 \times 10^{-1} \text{ M}$ ,  $1 \text{ M HCl}$  çözeltileri kullanılmıştır. Bu deneyler sonucunda elde edilen konsantrasyon grafikleri Şekil 4.41.'de gösterilmektedir.

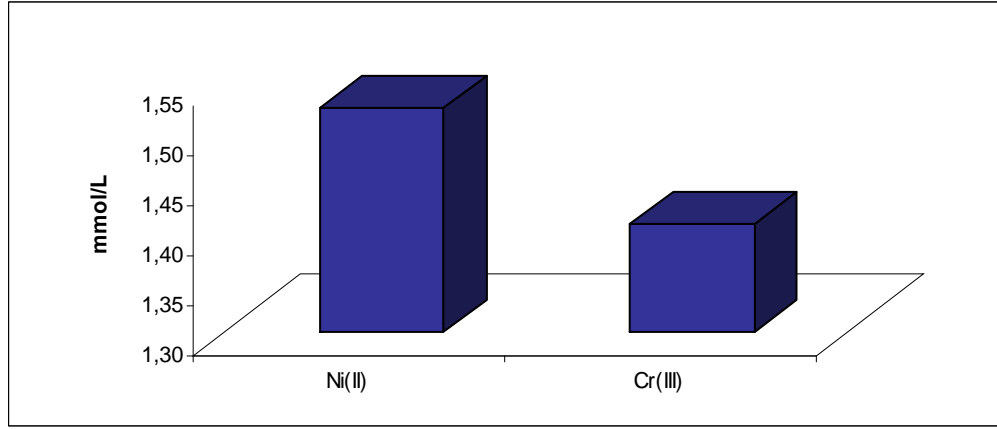


Şekil 4.41. A3-DSM ile farklı alıcı faz konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Şekil 4.41.'den de görüldüğü gibi A3-DSM ile Ni(II) iyonu taşınımı için optimum HCl konsantrasyonu  $1 \times 10^{-2}$  M' dir. HCl konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonu taşınması azalmıştır.  $1 \times 10^{-1}$  M ve  $1 \times 10^{-2}$  M HCl varlığında Ni(II) iyonunun taşınmasında çok önemli bir fark gözlenmediği için deneylerde alıcı faz konsantrasyonu  $1 \times 10^{-1}$  M HCl olarak seçilmiştir. Yapılan literatür taramaları sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Chaudry ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, destekli sıvı membranlarla Cr(III) iyonunun taşınmasında 1 M'dan 4 M'a kadar alıcı faz konsantrasyon değişimi incelenmiş, 1,5 M'da akışın en fazla olduğu ve daha sonra alıcı faz konsantrasyonu arttıkça akışın azaldığı görülmüştür (Chaudry vd., 2007).

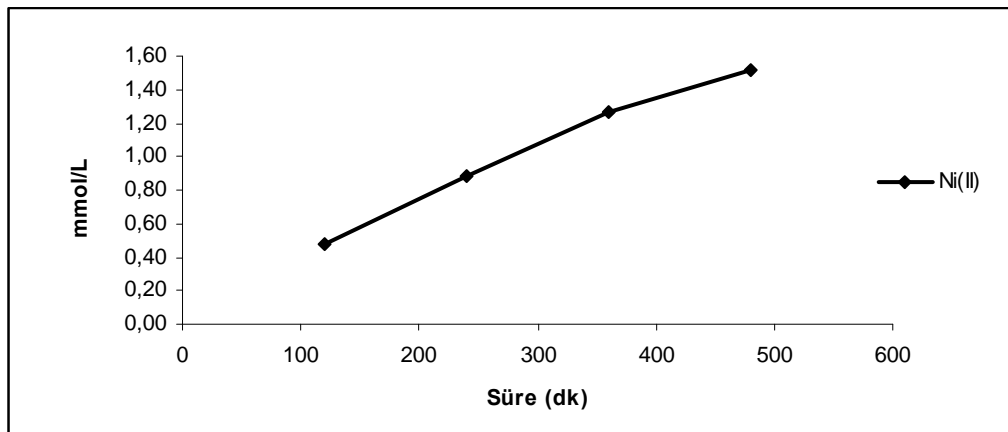
#### 4.10.3. Besleme fazına ilave edilen iyonun etkisi

A3-DSM ile besleme fazında bulunan Cr(III) iyonunun Ni(II) taşınımına etkisini incelemek amacıyla donnan diyaliz deneyi yapılmıştır. Besleme fazında konsantrasyonu  $1 \times 10^{-2}$  M olacak şekilde  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi hazırlanmıştır. 5. saat sonunda  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin alıcı fazından, 2 mL numune alınarak belli bir hacme tamamlanmış ve derişimi tayin edilmiştir. Bu amaçla yapılan donnan diyaliz deneyinde alıcı faza taşınan iyonların konsantrasyon grafiği Şekil 4.42.'de verilmiştir.

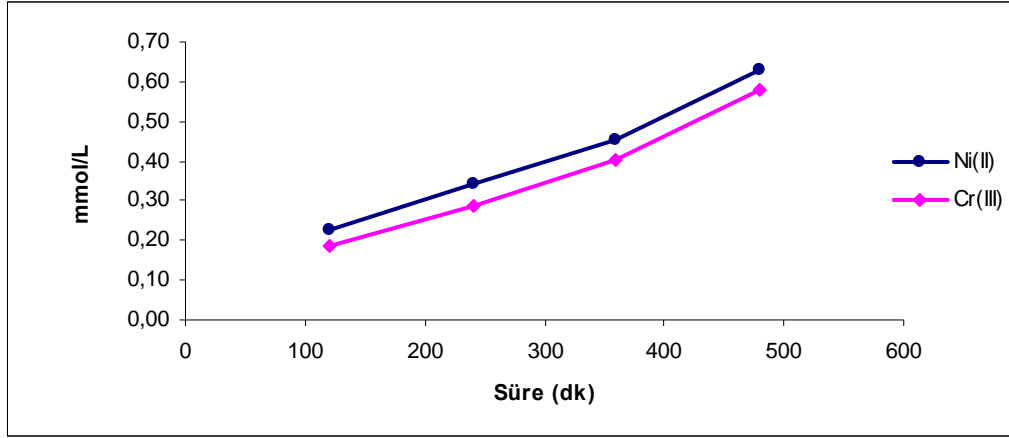


Şekil 4.42. Alıcı faza taşınan Ni(II) ve Cr(III) iyonların konsantrasyon değerleri

Besleme fazında Ni(II) iyonun yanı sıra ilave edilen Cr(III) iyonunun bulunduğu durumda alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyonlarını, besleme fazında yalnız Ni(II) iyonunun bulunduğu durumlarla kıyaslamak amacıyla A3-DSM ile donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Bu amaç için besleme fazında konsantrasyonu  $1 \times 10^{-2}$  M olacak şekilde  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisi, alıcı fazda ise  $1 \times 10^{-2}$  M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Şekil 4.43.'de besleme fazında bulunan  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin alıcı fazdaki Ni(II) iyonun konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi verilmiştir. Şekil 4.44.'de ise besleme fazında Ni(II) ile birlikte bulunan +3 değerliğe sahip Cr iyonun alıcı fazdaki konsantrasyonlarının zamana karşı değişim grafiği verilmiştir.

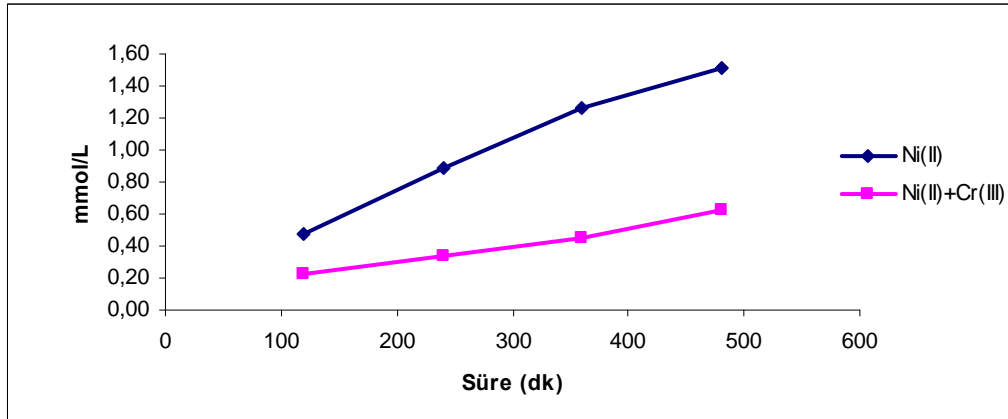


Şekil 4.43. Besleme fazında bulunan  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinin alıcı fazdaki Ni(II) iyonun konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi



Şekil 4.44. Besleme fazında bulunan Ni(II) ve Cr(III) iyonların alıcı fazdaki konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi

Şekil 4.44. 'den de görüldüğü gibi besleme fazında aynı derişimde Ni(II) ve Cr(III) çözeltilerinin bulunduğu durumda Ni(II) iyonu Cr(III)'e göre daha fazla alıcı tarafa taşınmıştır.



Şekil 4.45. Besleme fazında Cr(II) iyonunun bulunduğu durumda alıcı faza taşınan Ni(II) iyonun konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi

Şekil 4.45.'de aynı konsantrasyonda ortamda Ni(II) iyonu ile birlikte bulunan Cr(III) iyonu, Ni(II) iyonunun besleme fazında yalnız halde bulunduğu duruma göre daha az Ni(II) iyonunu alıcı faza taşımıştır.

Besleme fazında Ni(II) ile birlikte bulunan Cr(III) iyonun akış değerleri ve geçirgenlik katsayı değerleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Ni(II) ve Cr(III) iyonlarının akış değerleri ve geçirgenlik katsayı değerleri

Deney		$J \times 10^8 \text{ (mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1})$		$P \times 10^5 \text{ (cm.dk}^{-1})$	
Besleme Faz	Alıcı Faz	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Cr <sup>+3</sup>
$1 \times 10^{-2} \text{ M}$ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$1 \times 10^{-2} \text{ M HCl}$	0,70 ( $<0,01$ )	0,68 ( $<0,01$ )	2,73	2,73

Çizelge 4.8 den de görüldüğü gibi Ni(II) iyonu ve Cr(III) iyonunun akış değerlerinde belirgin bir fark gözlenmemiştir. Bu durum Cr(III) iyonunun bulunduğu ortamda Ni(II) iyonunun seçiciliğinin azaldığının bir göstergesidir.

## 5. SONUÇ

Çalışmada, taşıyıcı olarak -P=O fonksiyonel grubuna sahip taşıyıcılar kullanılarak polimer içerikli ve destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar donnan diyaliz yöntemi ile ayırmalarda kullanılmıştır. Taşıyıcısız hazırlanan polimer içerikli membranlar ve taşıyıcı ilave edildiğinde hazırlanan polimer içerikli membranlar aynı koşullarda donnan diyaliz deneylerine tabi tutulmuştur. Bu deneyler sonucunda taşıyıcı ilaveli polimer içerikli membranların taşıyıcısız membranlardan daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir. Aynı şekilde orijinal PVDF destek tabakaları ve bu tabakalarla hazırlanan destekli sıvı membranlar aynı koşullarda donnan diyaliz deneylerine tabi tutulmuş, destekli sıvı membranların orijinal destek tabakasından daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.

Çalışmalarda kullanılan organik çözücü, metanoldür. Bu çözücünün sudaki çözünürlüğünün düşük olması kararlı bir yapıya sahip olmasına ve daha iyi taşıma verimi sağlamasına neden olmaktadır. Kullanılan taşıyıcılarla nikel konsantrasyon değişimini görmek amacıyla hazırlanan polimer içerikli membranlarla yapılan donnan diyaliz deneylerinde en iyi taşıma verimi A3 numaralı taşıyıcı ile sağlanmıştır. Bu durum destekli sıvı membranlarda ise A4 numaralı taşıyıcı ile gerçekleşmiştir.

Ni(II) iyonu ile yapılan deneylerde Ni(II) iyonunun polimer içerikli membranlardan taşınmasında pH'ın, kullanılan taşıyıcıların ve taşınma süresinin etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum pH 2 olarak bulunmuş ve bundan sonraki deneyler bu pH'da yapılmıştır.

Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlardan taşınmasında ise; kullanılan taşıyıcıların, taşıyıcı konsantrasyonunun, taşınma süresinin ve destekli sıvı membranlarının kararlılığının etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Destekli sıvı membranın taşıyıcı konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonu taşınması artmıştır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarında Ni(II) iyonu taşınımının artmasının nedeni; taşıyıcı ligand miktarı arttıkça Ni(II) iyonu ile kompleksleşen ligand miktarıda artmaktadır. Destekli sıvı membranların kararlılığı farklı zamanlarda yapılan deneyler sonucunda kanıtlanmıştır.

Yapılan taşınma deneyleri sonucu çalışılan tüm ligandlar için benzer akış sonuçları elde edilmiştir. Bu sonuç ligandların kimyasal yapısının birbirine benzemesinden kaynaklanmaktadır.

Farklı parametrelerde yapılan çalışmalar sonucunda geri kazanma faktörü (RF), akış (J) ve geçirgenlik katsayısı (P) değerleri hesaplanmıştır. Polimer içerikli membranlarda ve destekli sıvı membranlarda A3 numaralı taşıyıcıyla besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde besleme fazı konsantrasyon artışının Ni(II) iyonu taşınımını artırdığı tespit edilmiştir. Polimer içerikli membranlarda besleme fazı konsantrasyonunun artması ile geri kazanma verimi (RF) artmıştır. Destekli sıvı membranlarda ise geri kazanma verimi (RF) en yüksek  $10^{-2}$  M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  konsantrasyonunda sağlanmıştır ve RF değeri % 33,64 olarak bulunmuştur.

Polimer içerikli membranlarda alıcı fazda farklı HCl konsantrasyonlarında ve türünde yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda gözlenen en yüksek akış değeri, alıcı fazın 1 M HCl olduğu durumda elde edilmiştir. Alıcı fazdaki HCl konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonu taşınması ve RF değerleri artmıştır. Alıcı faz olarak  $1 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$  kullanıldığında taşınma  $1 \times 10^{-1}$  M HCl'den düşük olmuştur. Alıcı fazın  $1 \times 10^{-1}$  M HCl olduğu durumda 5. saat sonunda RF değeri % 0,77 iken, alıcı fazın  $1 \times 10^{-1}$  M  $\text{HNO}_3$  olduğu durumda RF değeri % 0,65 olarak bulunmuştur.

Destekli sıvı membranlarda alıcı fazda farklı konsantrasyonlarda yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda gözlenen en yüksek akış değeri, alıcı fazın  $1 \times 10^{-1}$  M HCl olduğu durumda elde edilmiştir. Alıcı fazın  $1 \times 10^{-1}$  M HCl olduğu durumda 24. saat sonunda RF değeri % 33,64 olarak bulunmuştur. Alıcı fazdaki HCl konsantrasyonu arttıkça Ni(II) iyonu taşınması ve RF değerleri azalmıştır. Besleme fazında farklı değerlikte iyonun bulunduğu durumda da alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon ve RF değerleri artmıştır.

Polimer içerikli ve destekli sıvı membranların yüzey morfolojisindeki değişimler SEM, AFM ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyon işlemleri sonucunda polimer içerikli membranların ve taşıyıcısız polimer içerikli membranların yüzey morfolojisinin birbirinden farklı olduğu görülmüştür. Destekli sıvı membranlarda ise destekli sıvı membranların yüzey morfolojisinin orijinal

destek tabakalarından farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılık A1, A2, A3 ve A4 numaralı taşıyıcıların destek tabakasına tutturulduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, polimer içerikli membranların ve destekli sıvı membranların ayırma amaçlı kullanılmasında ve kararlı yapısını korumasında, kullanılan organik çözücünün, besleme fazı pH'ı, ayrımı gerçekleştirilecek iyon, besleme fazı konsantrasyonu değişimi, alıcı faz konsantrasyon ve tür değişimi önemlidir. Ayrıca süre de önemlidir.

Ni(II) iyonunun destekli sıvı membranlarla ayrılmasında yukarıda verilen parametrelere ilave olarak; taşıyıcı konsantrasyonu, besleme fazında bulunan farklı değerlikteki iyonun etkisi gibi parametreler de etkilidir.

Polimer içerikli membranlara kıyasla destekli sıvı membranlarla Ni(II) iyonunun geri kazanımı daha fazla olmuştur. Destekli sıvı membranların gözeneklerine ditiyofosfonat ligandları tutturulduğunda daha hızlı bir şekilde kompleksleşme ve dekompleksleşme olayı gerçekleşmiştir. Polimer içerikli membranlarda ligandlar polimer içinde hapsedildiği için kompleksleşme ve dekompleksleşme daha yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu durum destekli sıvı membranları, polimer içerikli membranlara göre daha avantajlı bir duruma getirmektedir.

## KAYNAKLAR

- Alexandrova, I., Iordanov, G., 1996. Nickel Transfer and Selective Transport Through Weak Acid Ion-Exchange Membrane Based on Poly(vinyl chloride)/ Poly( methylmethacry late-co-divinyl benzene) System. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 721-724.
- Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Deligöz, H., 2006. Liquid Membrane Transport of Hg(II) by an Azocalix[4]arene Derivative. *Separation Science and Technology*, 41, 1155–1167.
- Alpoğuz, H.K., Kaya, A., Memon, S., Yılmaz, M., 2007. Facilitated Supported Liquid Membrane Transport of Hg<sup>2+</sup> Using Calix[4]arene Derivatives. *Journal of Macromolecular Science*, 44, 17-20.
- Amiria, A. A., Safavi, A., Hasaninejada, A. R., Shrgia, H., Shamsipur, M., 2008. Highly Selective Transport of Silver İon Through a Supported Liquid Membrane Using Calix[4]pyrroles As Suitable İon Carriers. *Journal of Membrane Science*, 325, 295–300.
- Arca, M., Cornia, A., Devillanova, F. A., Fabretti, A.C., Isaia. F., Lippolis, V. And Verani. G. 1997. New Perspectives İn Phosphonodithioate Coordination Chemistry. Synthesis And X-ray Crystal Structure of Trans-bis-[O-ethyl-(4-methoxyphenyl)phosphonodithioato] Nicel(II). *İnorganica Chimica Acta*, 262, 81-84.
- Aydın, A., 2007. Ditiyofosfonik Asit O-Alkil Esterlerinin Lantanit Kompleksleri Üzerine Araştırmalar. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 106s, Ankara.
- Bartsch, A., Way, J.D., 1996. *Chemical Separations With Liquid Membranes*, American Chemical Society, 422p, Washington.
- Benosmane, N., Guedioura, B., Hamdi, S. M., Hamdi, M., Boutemur, B., 2010. Preparation, Characterization And Thermal Studies of Polymer İnclusion Cellulose Acetate Membrane With Calix[4]resorcinarenes As Carriers. *Materials Science and Engineering*, C 30, 860–867.
- Bhattacharyya, A., Mohapatra, P.K., Hassan, P.A., Manchanda, V.K., 2011. Studies On The Selective Am<sup>3+</sup> Transport, Irradiation Stability and Surface Morphology of Polymer İnclusion Membranes Containing Cyanex-301 As Carrier Extractant. *Journal of Hazardous Materials*, 192, 116– 123.
- Bukhari, N., Chaudry M. A., Mazhar, M., 2006. Triethanolamine–Cyclohexanone Supported Liquid Membranes study For Extraction and Removal of Nickel İons From Nickel Plating Wastes. *Journal of Membrane Science*, 283, 182–189.

- Cangul, H., Broday, L., Salnikow, K., Sutherland, J., Peng, W., Zhang, Q., Pltaratsky, V., Yee, H., Zoroddu, M.A., Costa, M., 2002. Molecular Mechanisms of Nickel Carcinogenesis. *Toxicology Letters*, 127, 69-75.
- Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., 2003. Studies On The Applicability of Artificial Neural Network (ANN) In Emulsion Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, 220(1-2), 155-164.
- Chaudry, M. A., Bukhari, N., Mazhar, M., Abbasi, W., 2007. Coupled Transport of Chromium(III) Ions Across Triethanolamine/Cyclohexanone Based Supported Liquid Membranes for Tannery Waste Treatment. *Separation and Purification Technology*, 55, 292–299.
- Chaudry, M. A., Bukharib, N., Mazharb M., 2008. Coupled Transport of Ag(I) Ions Through Triethanolamine–Cyclohexanone-Based Supported Liquid Membranes. *Journal of Membrane Science*, 320, 93–100.
- Chrisstoffels, L.A.J., Jong, F., Reinhoudt, D.N., 1995. Mechanistic Studies of Carrier Mediated Transport Through Supported Liquid Membranes. 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 18-55.
- Costa, M., Davidson, T.L., Chen, H., Ke, Q., Zhang, P., Yan, Y., Huang, C., Kluz T., 2005. Nickel Carcinogenesis: Epigenetics And Hypoxia Signaling. *Mutation Research*, 592, 79–88.
- Çekirdek, P., Solak, A. O., Karakuş, M., Aydın, A., Yılmaz, Hamza., 2006. Investigation of Electrochemical Behavior of Some Dithiophosphonates in Acetonitrile on the Platinum and Gold Electrodes. *Electroanalysis*, 23, 2314 – 2323.
- Çengelöglü, Y., Tor, A., Kır, E., Ersöz, M., 2003. Transport of Hexavalent Chromium Through Anion-Exchange Membranes. *Desalination*, 154, 239-246.
- Danesi, P.R., 1984. Separation of metal species by supported liquid membrane. *Separation Science and Technology*, 19, 857-894.
- Danesi, P.R., 1985. Separation of metal species by supported liquid membrane. *Separation Science and Technology*, 19, 857-894.
- Durmaz, F., 2002. Donnan Dializ Metodu ile İyon Değişirici Membranlarla Florür Giderilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s, Konya.
- Evcin, A., 1996. Faz Dönüşüm Prosesiyle Asimetrik Polimer Membranların Hazırlanması. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 67s, Afyon.
- Gherasim, C. V. I., Bourceanu, G., Olariu, R.I., Arsene, C., 2011. Removal of Lead(II) From Aqueous Solutions by a Polyvinyl-Chloride Inclusion

- Membrane Without Added Plasticizer. *Journal of Membrane Science*, 377, 167–174.
- Gill, J.S., Singh, H., Gupta, C.K., 2000. Studies On Supported Liquid Membrane for Simultaneous Separation of Fe (III), Cu(II) and Ni(II) From Dilute feed. *Hydrometallurgy*, 55, 113–116.
- Guo, L., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., 2011. Preparation of PVDF-Based Polymer Inclusion Membrane Using Ionic Liquid Plasticizer and Cyphos IL 104 Carrier for Cr(VI) Transport. *Journal of Membrane Science*, 372, 314–321.
- Gürel, L., Büyükgüngör H., 2006. Liquid Membranes in Advanced Treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 30-44.
- Hatay İ., 2006. Bazı Organik Maddelerin İnorganik Destekler Üzerine İmmobilizasyonu Ve Adsorban Olarak Uygulamaları. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi, 72s, Konya.
- Helfferrich, F., 1962. Ion Exchange. Mc Craw- Hill Book Company. Inc. USA, 339-389.
- Ho, W.S.H., Sirkar, K.K., 1992. Dialysis. *Membrane Handbook*, Part IV, Van Nostrand Reinhold, 161-215, New York.
- Ho, W.S.W., Poddar, T.K., 2001. New Membrane Technology for Removal And Recovery of Chromium From Wastewaters. *Environmental Progress*, 20, 1, 44-52.
- Hussein, H., Ibrahim, S. F., Kandeel K., 2004. Biosorption of Heavy Metals From Waste Water Using *Pseudomonas* sp. *Electronic Journal of Biotechnology*, 1, 7, 38-46.
- Hwang, S.T., Kammermeyer, K., 1975. Electromembrane Processes. *Membranes in, Separation Tecniques of Chemistry*, 9(7) Interscience, New York.
- İlhan S., Nourbakhsh N.M., Kılıçarslan S., Özdag H., 2004. Removal of Chromium, Lead And Copper İons From İndustrial Wastewaters By *Staphylococcus Saprophyticus*. *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 50-57.
- Kaleli, B., 2006. Atık Suların İleri Arıtımında Membran Proseslerinin Kullanımının Araştırılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 92s, İstanbul.
- Karabacakoğlu, B., 2001. Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonunun Uzaklaştırılmasında Elektrolizin Uygulaması. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 118s, Eskişehir.
- Kasprzak, K.S., Sunderman, Jr. F.W., Salnikow, K., 2003. Nikel Carcinogenesis. *Mutation Research*, 533, 67-97.

- Kedari, C.S., Pandit, S.S., Ramanujam, A., 1999. Selective permeation of plutonium(IV) through supported liquid membrane containing 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid as ion carrier. *Journal of Membrane Science*, 156, 187-196.
- Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S., Lee, E.H., 2001. Permeation of Silver Ion Through Polymeric CTA Membrane Containing Acyclic Polyether Bearing Amide And Amine End-Group. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 1076.
- Kotynski, A., Kudzin, Z.H. and Ciesielski, W. 2004. Analysis of Organophosphorus Compounds. 1. Application of Iodine –Azide Reaction For Detection of Thiophosphoroorganic Compounds In Thin-Layer Chromatography. *Acta Universitatis Lodzianis Folia Chimica*, 13, 135-141.
- Liu, H., Chenb, B., Lana, Y., Chenga, Y., 2004. Biosorption of Zn(II) And Cu(II) By The Indigenous Thiobacillus Thiooxidans. *Chem. Engineering J.*, 97, 195–201.
- Lenarcik, E.R., Ulewicz, M., 2012. Selective Transport of Cu(II) Across a Polymer Inclusion Membrane With 1-Alkylimidazole From Nitrate Solutions. *Separation Science and Technology*, 47, 1113–1118.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter I. D., Perera J. M., Cattrall R. W., Kolev S. D., 2006. Extraction And Transport of Metal Ions And Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281, 7–41.
- Ocampo, A. L., Aguilera, J.C., Miguela, E. R. S., Monroya, M., Roquerob, P., Gyvesa, J., 2009. Novel Proton-Conducting Polymer Inclusion Membranes. *Journal of Membrane Science*, 326, 382–387.
- Ochromowicz, K., Apostoluk, W., 2010. Modelling of carrier mediated transport of chromium(III) in the supported liquid membrane system with D2EHPA. *Separation and Purification Technology*, 72, 112–117.
- Osada, Y. and Nakogava, T.(edtrs)., 1992. *Membrane Science and Technology*. Marcel Dekker Inc. USA., 3-57.
- Pcincu, L., Pletcher, D., 1998. The Transport of Cu(II) Through a Sulfonated Styrene/Di-Vinilbenzene Copolymer Membrane. *Journal of Membrane Science*, 147, 257-263.
- Perez, M.E.M., Aguilera, J.A.R., 2007. Saucedo, T.I., Gonzalez, M.P., Navarro, R., Rodriguez, M.A., Study of As(V) transfer through a supported liquid membrane impregnated with trioctylphosphine oxide (Cyanex 921). *Journal of Membrane Science*, 302, 119–126.
- Pos'piech, B., 2012. Separation of Silver(I) and Copper(II) From Aqueous Solutions by Transport Through Polymer Inclusion Membranes with Cyanex 471X. *Separation Science and Technology*, 47, 1413–1419.

- R'ios, A.P., Fern'andez, F. J. H., Alonso, F. T., Palacios, J.M., G'omez, D., Rubio, M., V'illora, G., 2007. A SEM-EDX Study of Highly Stable Supported Liquid Membranes Based On Ionic Liquids. *Journal of Membrane Science*, 300, 88-94.
- Rovira, M., Sastre, A.M., 1998. Modelling of Mass Transfer in Facilitated Supported Liquid-Membrane Transport of Palladium(II) Using Di-(2-ethylhexyl) Thiophosphoric Acid. *Journal of Membrane Science*, 149, 241-250.
- Schow, A.J., Peterson, R.T., Lamb, J.D., 1996. Polymer Inclusion Membranes Containing Macrocyclic Carriers for Use in Cation Separations, *J. Membrane Sci.*, 111, 291.
- Sgarlata, C., Arenaa, G., Longoa, E., Zhangb, D., Yangb, Y., Bartschb, R.A., 2008. Heavy Metal Separation With Polymer Inclusion Membranes. *Journal of Membrane Science*, 323, 444-451.
- Shamsipur, M., Hashemi, O. R., Lippolis V., 2006. A Supported Liquid Membrane System for Simultaneous Separation of Silver(I) and Mercury(II) from Dilute Feed Solutions. *Journal of Membrane Science*, 282, 322-327.
- Starzak, M.E., 1984. *The Physical Chemistry of Membranes*. Academy Press, 9, 206-218.
- Stephenson, T., Simon, J., Jefferson, B., Brindle, K., 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London, England.
- Strathmann, H., 1990. *Synthetic Membranes And Their Preparation*. In M. C. Porter (Ed.), *Handbook of Industrial Membrane Technology*. New Jersey: Noyes Publications.
- Şahin, M., Görçay, H., Kır, E., Şahin, Y., 2009. Removal of Calcium and Magnesium Using Polyaniline And Derivatives Modified PVDF Cation-Exchange Membranes by Donnan Dialysis. *Reactive&Functional Polymers*, 69, 673-680.
- Tor, A., Arslan, G., Muslu, H., Çeliksa, A., Çengelolu, Y., Ersöz, M., 2009. Facilitated Transport of Cr(III) Through Polymer Inclusion Membrane With Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid (DEHPA). *Journal of Membrane Science*, 329, 169-174.
- Wallece, R.M., 1967. Concentration And Separation of Ions by Donnan Membrane Equilibrium. *Industrial&Engineering Chemistry Process Design and Development*, 6(4), 423-431.
- Wieczorek, P., 1997. Factors Influencing The Transport of Tryptophan Hydrochloride Through Supported Liquid Membranes Containing Macrocyclic Carriers. *Journal of Membrane Science*, 127, 87-92.

Yılmaz, A., Arslan, G., Tor, A., Akın, İ., 2011. Selectively Facilitated Transport of Zn(II) Through a Novel Polymer Inclusion Membrane Containing Cyanex 272 As a Carrier Reagent. *Desalination*, 277, 301–307.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Şirin YALIMLI

Doğum Yeri ve Yılı : Ankara, 1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : sirinyalimli@sdu.edu.tr



## Eğitim Durumu

Lise : Sokullu Mehmet Paşa Lisesi, 2005

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

## Yayını

Facilitated transport of Ni(II) through supported liquid membranes containing dithiophosphonates as ion carrier (Gönderildi).