

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HUMİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN  
POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE  
AYRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Cem KURŞUN**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK**

**Temmuz 2016**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HUMİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN  
POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE  
AYRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

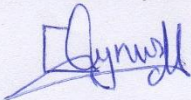
Cem KURŞUN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

19.07  
Bu tez 2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

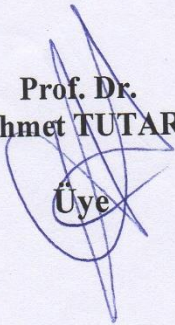
Yrd. Doç. Dr.  
Aynur MANZAK

Jüri Başkanı



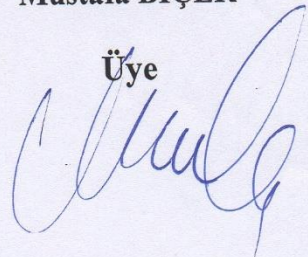
Prof. Dr.  
Ahmet TUTAR

Üye



Yrd. Doç. Dr.  
Mustafa BİÇER

Üye



## **BEYAN**

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

Cem KURŞUN

19/07/2016

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK yönetiminde gerçekleştirilmiştir. Yüksek lisans eğitimim boyunca her konuda bilgi ve tavsiyeleri ile beni yönlendiren, tez çalıŐmalarımın planlanması, yürütölmesi ve sonuçlandırılmasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a, saygı ve Őükranlarımı sunarım. Deneilerin yürütölmesinde büyük yardımlarını gördüğüm saygıdeğer Prof. Dr. Ahmet TUTAR'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Hayatım boyunca her türlü desteklerini gördüğüm annem Nurcan KURŞUN'a, babam Salih KURŞUN'a ve kardeŐlerime teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY .....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Sıvı Membranlar.....	4
2.1.1. Hacimli sıvı membranlar.....	6
2.1.2. Emülsiyon sıvı membranlar .....	7
2.1.3. Destekli sıvı membranlar .....	8
2.2. Polimer İçerikli Membranlar .....	10
2.2.1. Polimer destek maddesi.....	11
2.2.2. Taşıyıcılar.....	12
2.2.2.1. Bazik taşıyıcılar.....	14
2.2.2.2. Asidik ve şelatlaştırıcı taşıyıcılar .....	15
2.2.2.3. Nötral taşıyıcılar.....	17
2.2.2.4. Makro halkalı ve makromoleküler taşıyıcılar .....	17
2.2.3. Plastikleştiriciler.....	19

### BÖLÜM 3.

HUMİK MADDELER .....	21
3.1. Humik Maddelerin Tarihi.....	21
3.2. Humik Maddeler Nereden Geliyor.....	22
3.3. Humik Asit ve Fulvik Asit .....	22
3.3.1. Doğal kaynaklardan humik ve fulvik asit elde edilmesi .....	25
3.3.2. Humik asit ve fulvik asit uzaklaştırılması .....	25
3.3.3. Humik asit ve fulvik asit membran kirlenmesi .....	26
3.4. Humik Maddelerin Uygulama Alanları.....	27
3.4.1. Tarım uygulamaları .....	27
3.4.2. Endüstriyel uygulamaları .....	28
3.4.3. Çevre uygulamaları .....	28
3.5. Humik Asit ve Fulvik Asit Literatür Çalışmaları.....	29

### BÖLÜM 4.

MATERYAL VE YÖNTEM .....	34
4.1. Kimyasal Maddeler .....	34
4.2. Polimer İçerikli Membranların Hazırlanması .....	34
4.3. Kullanılan Cihazlar .....	34
4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	35
4.3.2. Floresans spektroskopisi .....	35
4.3.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	35
4.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) .....	36
4.4. Yapılan Çalışmalar .....	37

### BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR .....	39
-------------------------------------	----

### BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	66
----------------------------	----

KAYNAKLAR .....	67
ÖZGEÇMİŞ .....	72



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AFM	: Atomik kuvvet mikroskobu
BLM	: Hacimli sıvı membran
CAP	: Selüloz astetat propiyonat
CTA	: Selüloz triasetat
CTB	: Selüloz tri bütirat
ELM	: Emülsiyon sıvı membran
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
PVC	: Polivinil klorür
PIM	: Polimer içerikli membran
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SLM	: Destekli sıvı membran
TBP	: Tri-bütıl fosfat
2-NPPE	: 2-Nitro fenil pentil eter

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Bir membranın şematik olarak gösterimi.....	3
Şekil 2.2. Yapılarına göre membran tipleri.....	5
Şekil 2.3. Hacimli sıvı membran düzenek çeşitleri.....	6
Şekil 2.4. Emülsiyon sıvı membran proses şeması.....	8
Şekil 2.5. Destekli sıvı membran düzeneği.....	9
Şekil 2.6. Çapraz faz akışlı hollow fiber iletkeni.....	10
Şekil 2.7. Bazı taşıyıcı (ekstraktant) yapıları.....	14
Şekil 2.8. Bazı bazik taşıyıcıların kimyasal yapısı.....	15
Şekil 2.9. Bazı asidik taşıyıcıların kimyasal yapısı.....	16
Şekil 2.10. Bazı nötr taşıyıcıların kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.11. Bazı plastikleştiricilerin kimyasal yapısı.....	20
Şekil 3.1. Jöns Jakob Berzelius ve Carl Sprenger.....	21
Şekil 3.2. Stenvenson'a göre humik asidin yapı modeli.....	23
Şekil 3.3. Buffle ve ark. göre fulvik asidin yapı modeli.....	24
Şekil 3.4. Humik maddeler renk skalası.....	24
Şekil 3.5. Üç bölgeden seçilmiş fulvik aside ait FT-IR görüntüleri.....	29
Şekil 3.6. Dört bölgeden seçilmiş humik aside ait FT-IR görüntüleri.....	30
Şekil 3.7. Humin, fulvik asit ve humik aside ait FT-IR görüntüleri.....	31
Şekil 3.8. Fulvik aside ait IR görüntüsü.....	31
Şekil 3.9. Fulvik asit ve humik aside ait floresans spektrumu.....	32
Şekil 3.10. pH = 5'de Humik asit SEM görüntüsü.....	33
Şekil 3.11. pH = 11'de Humik asit SEM görüntüsü.....	33
Şekil 3.12. pH = 10'da düşük tuz konsantrasyonunda humik asit SEM görüntüsü ...	33
Şekil 4.1. Polimer içerikli membran hazırlanmış şeması.....	34
Şekil 4.2. SEM (Atomik Elektron Mikroskobu) çalışma prensibi.....	36
Şekil 4.3. AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) çalışma prensibi.....	37

Şekil 4.4. Deney başlangıcındaki hücre fotoğrafı.....	38
Şekil 4.5. Deney sonundaki hücre fotoğrafı.....	38
Şekil 5.1. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	39
Şekil 5.2. Sodyum karbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	40
Şekil 5.3. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.....	41
Şekil 5.4. Optimum şartlar ekstraksiyon hızı.....	42
Şekil 5.5. Saf humik asit ekstraksiyon grafiği.....	43
Şekil 5.6. Humik asit ve fulvik aside ait floresans spektrumu.....	44
Şekil 5.7. a) Deney öncesi membran yüzeyi (CTA/Aliquat 336/TBP/2-NPPE), b) 0,25M NaOH-1200 dev/dak deney sonrasındaki membran yüzeyinin FT-IR görüntüleri.....	45
Şekil 5.8. a) Besleme fulvik asit, b) 2 saat sonra sıyırma fulvik asit, c) 24 saat sonra sıyırma fulvik asit FT-IR görüntüleri.....	46
Şekil 5.9. a) Humik asit, b) deney sonu sıyırma fazı humik asit FT-IR görüntüsü...	47
Şekil 5.10. Sodyum humat deney sonu besleme çözeltisi FT-IR görünütüsü.....	49
Şekil 5.11. Sodyum humat 2 saatlik sıyırma çözeltisi FT-IR görüntüsü.....	50
Şekil 5.12. Sodyum humat 3 günlük deney sonrası sıyırma çözeltisi FT-IR görüntüsü.....	51
Şekil 5.13. a) Sodyum humat başlangıç, b) sodyum humat deney sonu besleme çözeltisi, c) sodyum humat 2 saatlik sıyırma çözeltisi, d) sodyum Humat 3 günlük deney sonrası sıyırma çözeltisi FT-IR görüntüleri...	52
Şekil 5.14. Buharlaştırma yöntemi ile elde edilen; a) deney sonu sıyırma çözeltisi, b) 2 saat sıyırma fulvik asit, c) 10 saat sonra sıyırma çözeltisinin FT-IR görüntüsü.....	53
Şekil 5.15. CTA/Aliquat 336/2-NPPE ve TBP'ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu.....	54
Şekil 5.16. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin AFM görüntüsü 3 boyutlu.....	55
Şekil 5.17. CTA/Aliquat 336/2-NPPE ve TBP'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu.....	55
Şekil 5.18. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin AFM görüntüsü 2 boyutlu.....	56

Şekil 5.19. CTA/Alıquat 336/2-NPPE ve TBP'ye ait SEM görüntüsü.....	57
Şekil 5.20. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin yan kesit SEM görüntüsü.....	57
Şekil 5.21. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin yan kesit SEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.22. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin arka kesit SEM görüntüsü.....	58
Şekil 5.23. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin ön kesit SEM görüntüsü.....	59
Şekil 5.24. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin ön kesit SEM görüntüsü.....	59
Şekil 5.25. Saf humik asidin ekstraksiyonu sonucu membran yüzeyinin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 5.26. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 5.27. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin SEM görüntüsü.....	61
Şekil 5.28. Deney sonrası besleme çözeltisinin buharlaştırılması ile elde edilen numune ait SEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.29. Sodyum humat 10 saatlik deney sonrası elde edilen sıyırma çözeltisinin SEM görüntüleri.....	62
Şekil 5.30. Besleme çözeltisi: Saf humik asit, Sıyırma çözeltisi: NaOH deney sonundaki sıyırma çözeltisinin suyu uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	62
Şekil 5.31. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH 3 gün sonundaki sıyırma çözeltisinin dondurulması ile elde edilen humik aside benzer numunenin SEM görüntüsü.....	63
Şekil 5.32. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH olan deney sonundaki besleme çözeltisindeki suyun dondurulması ile elde edilen numunenin SEM görüntüsü.....	64
Şekil 5.33. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> olan sarı sıyırma çözeltisinin suyu buharlaştırıldıktan sonra fulvik aside benzer FSEM görüntüsü.....	63
Şekil 5.34. Deney esnasında alınan numunelerin saatlik görüntüleri.....	65

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. PİM çalışmalarında kullanılan makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar .....	18
Tablo 5.1. Sıyırma özeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi .....	39
Tablo 5.2. Sodyum karbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi .....	40
Tablo 5.3. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.....	41
Tablo 5.4. Optimum şartlar ekstraksiyon hızı .....	42
Tablo 5.5. Saf humik asit ekstraksiyonu .....	43

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Polimer İçerikli Membran, Humik asit, Fulvik asit, CTA

Humik asit (HA) humik maddelerin önemli bileşenlerinden biridir. Humik maddeler bitkilerin biyolojik ayrışması sonucu doğal su kirleticileri olarak meydana gelmektedir. Humik asit direk olarak toksik olmamasına rağmen istenmeyen renk, tat ve koku üretebilir. Humik asit aynı zamanda içme sularının dezenfeksiyonu sırasında klor ile reaksiyona girerek kanser yapabilen dezenfeksiyon yan ürünü üretir. Adsorpsiyon, membran ayırması, koagülasyon dahil birçok yöntem içme sularından humik asidin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Membran ayırması, ayırma işlemlerinin nispeten yeni bir türüdür, geleneksel ayırma sistemlerinin çoğunun yerini alacağı tahmin edilmektedir.

Bu çalışmada, modifiyer olarak tri-bütil fosfat (TBP), taşıyıcı olarak trioktilmetilamonyum klorür (Aliquat 336), plastikleştirici olarak 2-Nitrofenil pentil eter (2-NPPE) ve polimer olarak selüloz triasetat (CTA)'dan oluşan polimer içerikli membranlar kullanılarak sulu çözeltilerden humik asidin uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon verimi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu gibi çeşitli deneysel koşullar altında incelendi.

# **EXTRACTION OF HUMIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTION WITH POLYMER INCLUSION MEMBRANE**

## **SUMMARY**

Keywords: Polymer inclusion membrane, humic acid, fulvic acid, CTA

Humic acids (HA) are one of the major components of humic substance. Humic substances are naturally occurring water contaminants which result from the biodegradation of plants. Although humic acid is not directly toxic, it does produce undesirable colour, taste and odour. Humic acid also reacts with chlorine during drinking water disinfection to produce carcinogenic disinfection by-products. Many methods have been used to remove humic acid from drinking water including coagulation, membrane separation and adsorption. Membrane separation is a relatively new type of separation process, which is predicted ultimately to replace a majority of the conventional separation systems.

In this study, we carried out to remove an humic acid from their aqueous solutions using polymer inclusion membranes (PIMs) consisting of cellulose triacetate (CTA) as the base polymer, 2-Nitro phenyl pentyl ether (2-NPPE) as the plasticizer, trioctylmethylammoniumchloride (Aliquat 336) as carrier and tributylphosphate (TBP) as a modifier. Extraction efficiency was studied under various experimental conditions, such as, stirring speed, stripping solution type and concentration.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Membran proseslerinin gelişimi ve kullanım alanının artması ile birçok endüstri için büyük önem arz etmektedir. Membran ayırma prosesleri daha az enerjiye, daha düşük yatırım ve daha düşük işletme maliyetine sahip olduğundan diğer konvansiyonel proseslerden avantajlıdır.

Humik maddeler doğal sularda bol miktardadır. Bunlar mikroorganizmaların sentez aktiviteleri, hayvan ve bitki artıklarının kimyasal ve biyolojik bozunmasının sonucudur. Humik ve fulvik asitler su ortamlarında çözünmüş doğal organik maddenin büyük bölümünü temsil eder. Bunlar eser metalleri ve organik bileşiklerin her ikisinin fotokimyasal dönüşümlerin başlatılmasından ve doğal su renginden sorumludur. Bu maddeler ayrıca organik kolloidal fazın önemli bileşenleridir. Ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyonda yüzey sularının filtrasyonu sırasında bir numaralı ana kirlenme ajanlarıdır [1].

Bugün dünyanın karşılaştığı en önemli sorunlarından biri insan tüketimi için temiz suyun nasıl sağlanacağıdır. 7 milyarı aşan nüfus ve 2050 yılında 10 milyara ulaşacak olması içilebilir su için talebi arttırmıştır. Yüzey sularında esas kirletici türlerinden biri olan doğal organik maddeler birincil olarak humik bileşikleri içermektedir. Bunlar humik asit ( $\text{pH} < 2$  değerlerinde çözünmez), fulvik asit (herhangi pH değerinde çözünebilir) ve humin (tamamıyla çözünmez) olarak sınıflandırılır ve doğada bol miktarda bulunur. Humik asit trihalometan ve haloasetik asit dahil dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına yol açabilir, insan sağlığı için tehlikelidir.

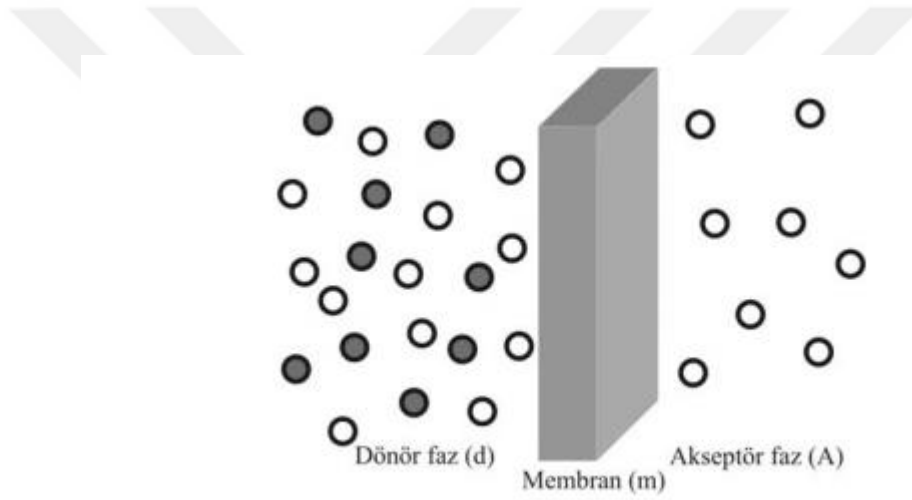
İçme suyu arıtma tesislerinde humik asidin uzaklaştırılmasındaki en önemli prosesler kimyasal oksidasyon, ozonlama ya da klorlama kullanılması, aktifleştirilmiş karbon adsorpsiyonu, koagülasyon ve membran prosesleridir. Bu prosesler arasından

membran teknolojisi düşük maliyet, düşük enerji tüketimi, basit proses ve çevre ile uyumundan dolayı çok dikkat çekmiştir. Membran teknolojisi son olarak nanokompozit membranlar kullanılarak atık su ve sudan kirliliklerin uzaklaştırılması için uygulanmıştır [2].

Bu çalışmada, Aliquat 336'nın kullanıldığı polimer içerikli membran (PIM) ile sodyum humat içerisinde bulunan humik asit ve fulvik asit içeren seyreltik sulu çözeltilerden ekstraksiyonu incelenmiştir. Polimer içerikli membran ile gerçekleştirilen deneylerde sodyum humat içerisinde bulunan fulvik ve humik asit içeren seyreltik çözeltilerden polimer içerikli membranlarla gerçekleştirilen deneylerde karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyon gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar araştırılmıştır.

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

Membranları, bazı molekül veya iyonların geçişine müsaade eden yarı geçirgen zar olarak kabul edebiliriz. Membranlar bazı molekül veya iyonların geçişini kısıtlamazken, bazılarının geçişini kısıtlamasıyla moleküler ayırımı gerçekleştirir. Şekil 2.1.'de membran şematik olarak gösterilmiştir.



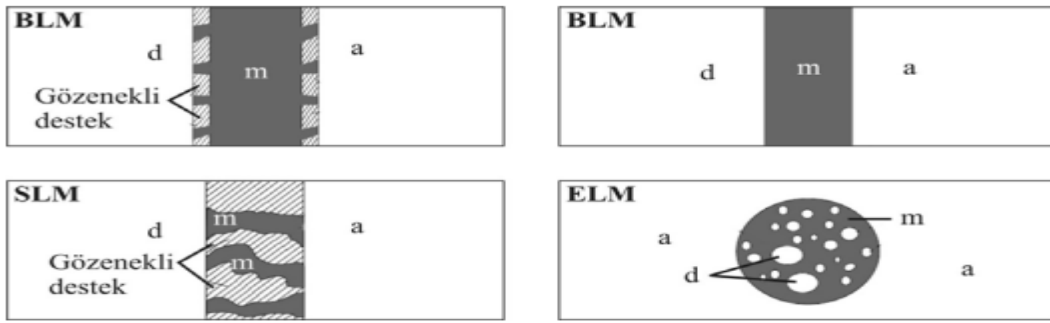
Şekil 2.1. Bir membranın şematik olarak gösterimi [3]

Membranlar yapıları (gözenekli ve gözeneksiz), morfolojik özellikleri (katı ve sıvı membranlar), uygulama alanları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), transport mekanizmaları (adsorpsiyon ve difüzyon) ve destek maddesinin türü (doğal ve sentetik) gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilir [3]. Ayırma işlemi membranın hem kimyasal hemde fiziksel yapısıyla belirlenmekte olup basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkının biri veya birkaçıyla oluşturulan yürütücü kuvvetle gerçekleştirilmektedir [4]. Membran prosesleri basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı yürütücü kuvvetlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [5].

1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;
  - Ters osmoz
  - Nanofiltrasyon
  - Ultrafiltrasyon
  - Mikrofiltrasyon
  - Pervoporasyon
  - Gaz ayırma
2. Konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
  - Diyaliz
  - Membran ekstraksiyonu
3. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
  - Elektrodializ
4. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
  - Membran distilasyonu

## **2.1. Sıvı Membranlar**

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nerst ve Riasafelt tarafından yapılmıştır. Sıvı membran prosesinin esası; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir grup olup membran fazı oluşturur [6]. Yapılarına göre membranlar Şekil 2.2.'de gösterildiği gibi BLM, SLM ve ELM olarak üç gruba ayrılmaktadır. Bazı kaynaklarda polimer içerikli membran, jel membran ve delikli lif destekli (HF-SLM) membranların bu gruplamaya dahil edildiği görülmektedir. Ancak ilk ikisi destekli sıvı membranın, üçüncüsü de hacimli sıvı membranın kısmen değiştirilmiş hali olduğundan ayrı bir gruplamaya ihtiyaç duyulmamıştır [7].



Şekil 2.2. Yapılarına göre membran tipleri (a;akseptör faz, d;donör faz, m;membran) [6]

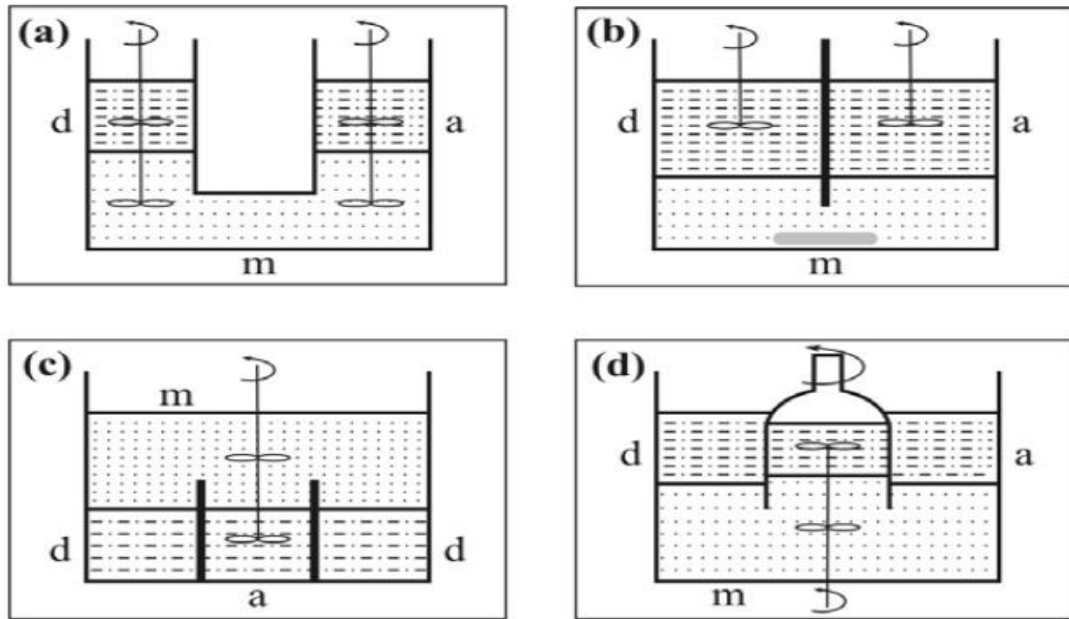
Sıvı membran sistemleri özellikle hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli metallerin kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknoloji ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir [6]. Karışımdaki bileşenler birbirlerinden farklı olmadıkça polimer membran sistemlerinde genellikle seçicilik düşük olmaktadır. Bu sebeple yüksek performansa sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Membran malzemesi olarak sıvıların kullanılması ve bir bileşenin membran boyunca transferini kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak için membran sıvısına ilave maddelerin katılmasıyla seçicilik önemli oranda artırılabilir. Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir [8].

- Yüksek ayırma faktörleri
- Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları
- Çok yüksek seçicilik
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti
- Ölçeklendirme kolaylığı
- Yüksek besleme-çözücü hacim oranları
- Pahalı ekstraktanların kullanılması
- Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi
- Düşük konsantrasyonlardan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme

### 2.1.1. Hacimli sıvı membranlar

Hacimli sıvı membranlar donör ve akseptör fazların su ile karışmayan organik bir faz ile ayrılmasıyla meydana gelmektedir. Fazlar sıvı membran donör ve akseptör fazları ayıran mikro gözenekli destek maddesi ile veya mikro gözenekli destek maddesi olmaksızın ayrılabilir.

Hacimli sıvı membran çalışmalarında kullanılan düzeneklerin tasarlanması donör, akseptör ve membran fazlarının yoğunlukları dikkate alınarak yapılır. Sıvı membran düzeneklerinden bazıları Şekil 2.3.'de verilmektedir [9]. Bu sistemler basit, ucuz ve kolay olması nedeniyle laboratuvar çalışmalarında tercih edilmektedir. Bununla birlikte düşük bir arayüzey alanına sahip olması nedeniyle düşük transport hızına sahiptirler. Bu sistemlerde arayüzey alanının artırılması, membran kalınlığını azaltılması ve karıştırma ile transport hızı artırılabilir [10]. Hacimli sıvı membranlarda en çok tercih edilen deney sistemi U şeklinde olmaktadır. U tüpünün tabanına organik faz yerleştirilir ve iki koldan donör ve akseptör sulu fazları ilave edilir. Bu sistemde hem sıvı faz hem de organik faz ayrı ayrı ya da her ikisi aynı anda karıştırılabilmektedir. U tipi deney sisteminde yüksek hızlarda karıştırma yapılabilmektedir [11].



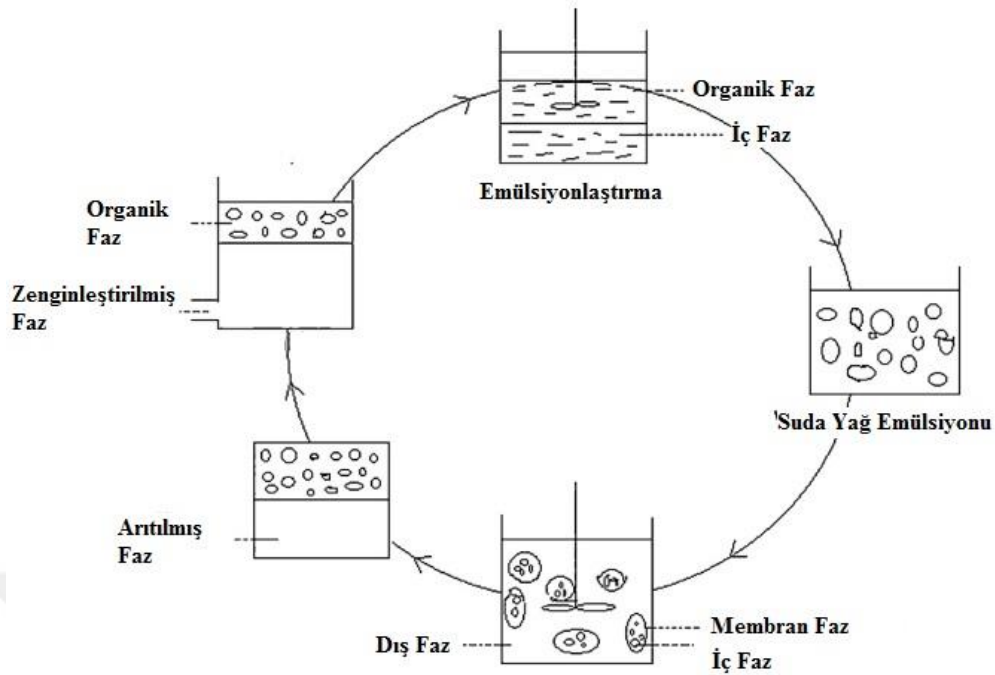
Şekil 2.3. Hacimli Sıvı Membran düzenek çeşitleri; (a) U tüpü (Schulmann Köprüsü), (b) Düz düşey ayırma duvarlı, (c) Deney şişesi tipi, (d) Eş merkezli halka, m; membran, a;akseptör, d;donör

### 2.1.2. Emülsiyon sıvı membran

Emülsiyon sıvı membranlar 1968'de Norman Li tarafından bulunmuş olup donör ve akseptör faz (dış faz), membran ve akseptör (iç faz) fazlardan meydana gelmektedir [12]. Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon üçüncü faz içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz ile sürekli faz birbiriyle karışır. Emülsiyonun stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karıştırılmamalıdır. Bu sebepten sürekli faz organik ise emülsiyon O/W tipidir, sürekli faz su ise emülsiyon W/O tipidir [13]. Şekil 2.4.'de emülsiyon sıvı membran prosesi şematik olarak gösterilmiştir.

ELM çalışmalarında, emülsiyon kararlılığını sağlamak için çeşitli sürfaktanlar denenmiş ve bunlardan Span 80, ECA 4360 gibi birkaç tanesinin uygun olduğu belirlenmiştir. Sürfaktanlar genellikle organik bileşiklerdir ve hem hidrofobik gruba (kuyruk) hem de hidrofilik gruplara (kafa) sahiptirler. Bundan dolayı hem organik çözücülerde hem de suda çözünebilirler. Sürfaktanlar sıvı-sıvı ara yüzeyinde adsorbe edilerek su ve yağ arasındaki ara yüzey gerilimini düşürürler. Yaygın olarak kullanılan sürfaktan türleri şunlardır;

- Anyonik; Sodyum dodesil sülfat (SDS), amonyum lauril sülfat, yağ asidi tuzları.
- Katyonik; Setil trimetilamonyum bromit (CTAB).
- Noniyonik; Alkil poli(etilen oksit), etilen oksit ve poli(propilen oksit), alkil poliglükozit.
- Amfoterik; Dodesil betain, dodesil dimetilamin oksit, kokamidopropil betain, koko ampho glisinat [7].

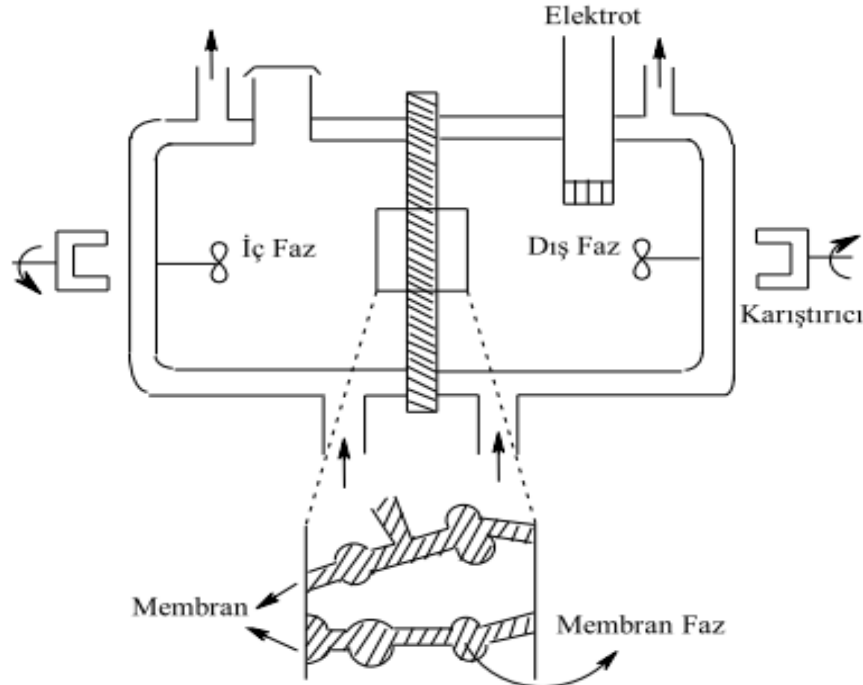


Şekil 2.4. Emülsiyon Sıvı Membran prosesinin şeması [14]

### 2.1.3. Destekli sıvı membran

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, boşluklu bir membranın boşlukları içinde sabitlenmiştir. Boşluklu membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar hareketsizleştirilmiş destekli membranlar (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması ile kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici) türleri de içermelidir. Mikro gözenekli desteğin kalınlığı, taşıyıcı-madde kompleksinin geçişinin kolaylığını büyük ölçüde etkiler. Sıvı membran destekleri seçilirken birkaç unsur göz önünde tutulmalıdır. Destek maddesinin yüzey kimyası, boşluk boyutu, boşluğun geçirgenliği ve kalınlığı oldukça önemlidir. Bu yüzden destek maddesi, uygulanan periyot boyunca şişmeyen ve bozunmayan bir madde olmalıdır. Membran hazırlanırken, destek maddesinin boşlukları çözücü (solvent) ve taşıyıcı içeren sıvı membran ile tamamen doldurulur. Kullanılan çözücünün yüzey geriliminin, destek

materyalinin kritik yüzey geriliminin altında olması daha iyi bir ıslanmayı sağlar [15]. Şekil 2.5.'de destekli sıvı membran örneği gösterilmiştir.

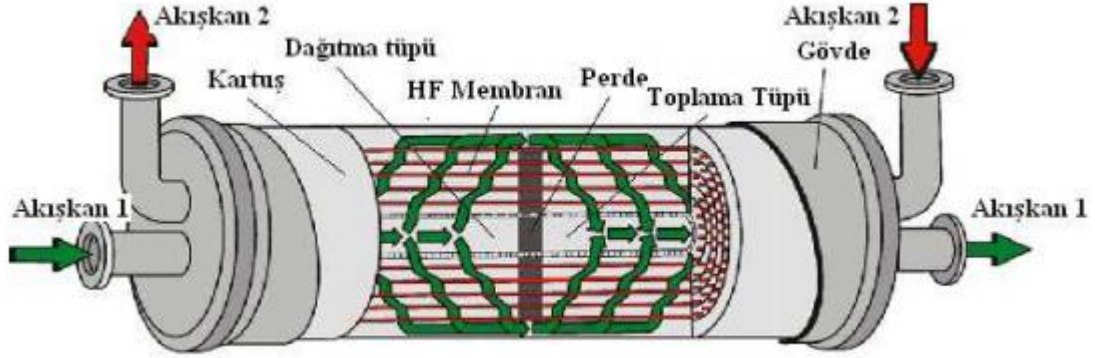


Şekil 2.5. Destekli Sıvı Membran Düzenegi

SLM'lerin avantajları az miktarda organik çözücü ve taşıyıcının kullanılması, bir basamakta kütle transferinin gerçekleşmesi, yüksek ayırma faktörüne ulaşılabilmesi, ayırma boyunca ekstrakte olan tür ve türlerin ayrılması ve düşük ayırma maliyetine sahip olmasıdır. Bununla birlikte SLM'lerin uygulamalarını kısıtlayan bazı problemler vardır. Esas problem destek maddesi içindeki sıvı membranın kararsızlığıdır. Yani, transport işlemi boyunca membran faz bileşenlerinin membrandan uzaklaşması olayıdır. Ancak uygun polimerik destek maddesinin seçimi, membran faz olarak kullanılan organik çözücü ve membran faz bileşenlerinin bu kararsızlığını önemli derecede azaltabilmektedir.

Yaygın olarak kullanılan SLM'ler düz tabaka destekli (FL-SLM), spiral sarmal destekli (SW-SLM) ve delikli lif destekli (HF-SLM) sıvı membranlardır. Bunlardan düz tabaka destekli sıvı membran araştırmalar için daha kullanışlıdır. Ancak yüzey alanının hacme oranı çok küçük olduğundan endüstriyel uygulamalarda

kullanılmamaktadır. Spiral sarmal destekli ve delikli lif destekli sıvı membranlar ise sıvı membran modüllerinin en yüksek yüzey alanına sahip membranlardır [16].



Şekil 2.6. Çapraz faz akışlı hollow fiber iletkeni

Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük sağlar. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir [17]. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalarak membranın etkinliğini kaybetmesi en önemli problemi oluşturur [18]. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir [6,19].

## 2.2. Polimer İçerikli Membranlar

Son yıllarda polimer içeren membranlar (PIM), destekli sıvı membranlara göre madde, gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin kontrolü bakımından ve ekonomik olmaları nedeniyle büyük öneme sahip olmuştur. PIM; uzun süreli kararlılıkları, yüksek seçiciliği, hızlı transport ve istenilen şartlara göre membranın tasarlanabilmesi sebebiyle avantaj sağlamaktadır. PIM; polimerik destek, plastikleştirici ve organik bir taşıyıcıdan oluşur.

PIM çalışmalarında çoğunlukla polimer destekleyicisi olarak; selüloz triasetat, polivinil klorür, plastikleştirici olarak; o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), o-nitrofenil pentil eter (oNPPE), taşıyıcı olarak ise makrosiklik bileşikler (taç eterler, kaliksarenler vs.) kullanılmaktadır. Geliştirilen membranlarda, membran materyalinin yüksek seçicilik ve geçirgenliğe sahip olmasının yanında yüksek termal ve mekanik dayanıma da sahip olması istenmektedir [20].

Polimer içerikli membranlar şu özelliklere sahiptir;

- Yüksek seçicilik ve kararlılığa sahiptirler [21].
- SLM'ye göre membran ekstraksiyon prosesi boyunca taşıyıcı kaybı önemsenecek kadar azdır [22].
- Bu membranlar plastikleştirilmiş polimer destek maddesi içerisinde taşıyıcının fiziksel olarak sabitlenmesiyle hazırlanır ve özellikleri plastikleştirici, taşıyıcı ve destek maddesinin uygun seçimi ile ayarlanabilir. Bu yüzden bu membranlar özel uygulamalar için özel olarak hazırlanabilir [23].
- Polimer içerikli membranlar çoğunlukla pahalı, oldukça uçucu ve kolay alev alabilen özellikteki çözücülerin aşırı miktarda kullanıldığı geleneksel çözücü ekstraksiyonuna alternatif sağlamaktadır. Ayrıca, PIM'de hem ekstraksiyon hem de geri ekstraksiyon eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir. Bu işlem seçiciliği ve ayırma oranını arttırmaktadır ve endüstriyel ayırma proseslerinin karışıklığını azaltmaktadır [24].
- PIM'in mekaniksel özellikleri filtrasyon membranlarınkine benzerdir. Bu da filtrasyon membranları ile gerçekleştirilmiş teknolojik ilerlemelerin PIM içinde geniş ölçekli pratik uygulamalarda kullanılabileceği anlamına gelmektedir [25].

### 2.2.1. Polimer destek maddesi

Polimer destek maddesi membrana dayanıklılık sağlamada hayati bir öneme sahiptir. Membranın mekaniksel dayanıklılığı polimer ve diğer moleküller arasındaki kuvvetlerinin birleşimi ile belirlenebilir. Bu kuvvetlerden en etkili olanı polar etkileşimlerdir ve kararlı polimer yapıları oluştururlar. PIM'in iskeletini oluşturan

polimer maddesi, zincirler arasında çapraz bağların olmadığı doğrusal polimer zincirlerinden meydana gelen termoplastiklerdir [26].

PIM araştırmalarının büyük bölümünde polivinil klorür (PVC) ve selüloz tri asetat (CTA) destek maddesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca destek maddesi olarak selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz asetat bütirat (CAB) ve selüloz tri bütirat (CTB) gibi birkaç selüloz türevi ile çalışılmıştır. Ancak bunların çoğu uygulanabilirlik açısından yetersiz kalmıştır. PVC ve CTA dipol-dipol etkileşimlerine katılma yeteneğine sahip polar gruplar içerirler. CTA sahip olduğu asetil gruplarıyla güçlü hidrojen bağları oluşturabilir. Diğer yandan CTA'dan daha az polar olan PVC'nin hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yoktur. C-CI fonksiyonel gruplarına sahiptir ve kısmen polardır. PVC amorf yapılı ve az derecede kristal özelliği gösterirken CTA oldukça kristal yapılıdır. Hatta CTA çok az hidrasyon olabiliyorken, PVC hiç hidrasyon olamamaktadır. CTA polimerinin kristalli yapısı ve polaritesi hidrofobik polar olmayan taşıyıcıların yüksek konsantrasyonu ile uyumsuz hale gelebilmektedir. Örneğin CTA membranda yüksek crown eter konsantrasyonunda crown eterin membran içerisinde kristalimsi tabakasının oluşumu incelenmiştir. Sonuç olarak yüksek taşıyıcı konsantrasyonunda metal iyon transferi etkisiz olmuştur [27].

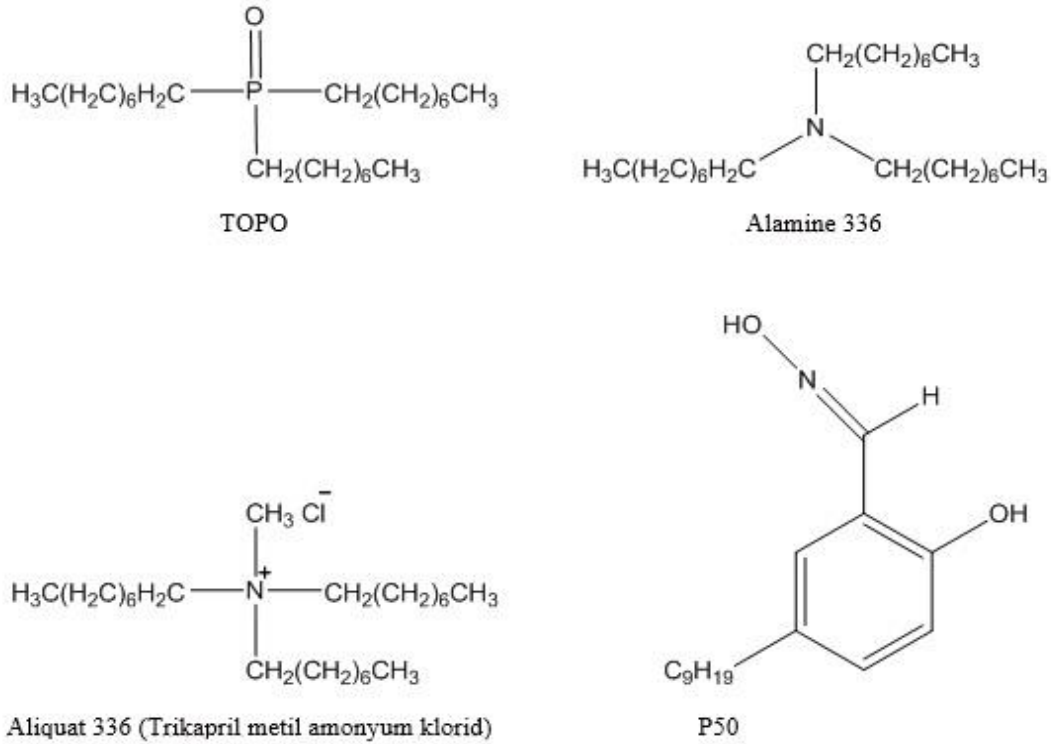
### 2.2.2. Taşıyıcılar

Taşıyıcılar polimerik membranda geçişi sağlayan iyon değiştiriciler veya kompleksleştirici ajanlardır. Membranda metal iyonlarının geçişini kolaylaştırır, metal iyonu ile taşıyıcı arasında iyon çifti formunda veya kompleks halinde membran içerisinde çözünür. Solvent ekstraksiyonunun en iyi bilinen sınıfları asidik çözücüler, bazik çözücüler, kompleksleştiriciler, makromoleküler taşıyıcılardır. Bazı ekstraktant yapıları da Şekil 2.7.'de verilmiştir. Polimerik membran kullanımında besleme ve sıyırma çözeltilisinin ekstraksiyonla tutulmasındaki kimyasal reaksiyonlar, solvent ekstraksiyon sistemleriyle olan ilişkiye benzer. Bununla beraber iki sistem arasında asıl fark membrandan besleme çözeltilisine geçişle ilişkilidir ve bu görüş polimerik membranalardaki araştırmalarının çoğunun amacını oluşturur.

Polimerik membran araştırmalarının ana amacı solvent ekstraksiyon sisteminde meydana gelen seçicilik, ekstraksiyon ve membran akısında maksimumu elde edebilmektir. Polimerik membranlar ve SLM'lerdeki asıl olay geçiştir. Bu geçişle oluşan komplekse, taşıyıcının ve hedef çözeltilinin fizikokimyasal özelliklerinin etkisi güçlüdür [28, 29].

Sıvı membranların performansı taşıyıcı karakteristiği ile bağlantılıdır. Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcıların şu özelliklere sahip olması gerekir;

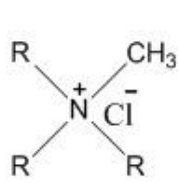
- Taşınacak türlere karşı yüksek seçicilik
- Taşıyıcının yüksek ekstraksiyon, dağılma ve ayrılma sabitine sahip olması
- Yüksek dekompleksleşme ve sıyırma sabitine sahip olması
- Membran yüzeyinde hızlı kompleksleşmeye ve dekompleksleşmeye sahip olması
- Taşıyıcı çözünen kompleksinin sıvı membran boyunca difüzyonunun hızlı olması
- Karalı olması
- Yan reaksiyonlar vermemesi
- Sulu fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olması
- Suda kompleksleşmemesi
- Kolay rejenere olmaması
- Yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerinin uygun olması
- Endüstriyel uygulamalar için makul fiyatlarda olması [7].



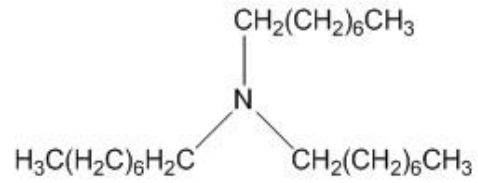
Şekil 2.7. Bazı taşıyıcı (ekstraktant) yapıları

### 2.2.2.1. Bazik taşıyıcılar

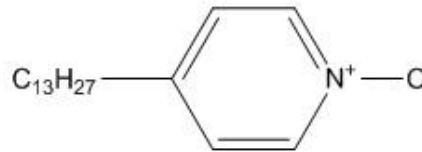
Bazik taşıyıcılar yüksek molekül kütleli aminler içerir. Örneğin, tri-n-butil amin. Ek olarak, 4-(1'-n-tridesil) piridin N-oksit (TDPNO), piridin N oksitlerinin alkil türevleri gibi bazı zayıf bazik bileşikler de bu gruba aittir. Bazı araştırmacılar, azot atomunda elektron çiftine sahip olmamalarına rağmen kuaterner amonyum bileşiklerini (Örneğin Aliquat 336) bazik taşıyıcılar olarak sınıflandırmışlardır. Bu sınıflandırmanın sebebi, aminler ve kuaterner amonyum bileşenleri içeren ekstraksiyon mekanizmasındaki benzerliğe dayalıdır. Bazı taşıyıcıların kimyasal yapıları Şekil 2.8.' de verilmiştir.



Kuaterner amonyum klorid (Aliquat 336)



Tri-n-oktilamin (TOA)



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

Şekil 2.8. Bazı bazik taşıyıcıların kimyasal yapısı

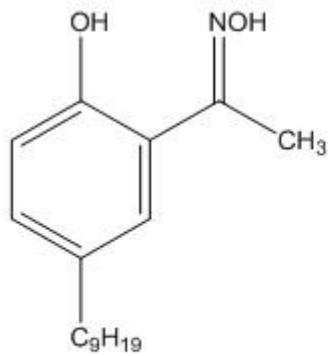
Bazik taşıyıcılar, değerli ve ağır metallerin ekstraksiyonu ve taşınmasında PİM çalışmalarında yaygın bir biçimde kullanılmıştır. Çalışmaların çoğu bu metallerin klorit iyonlarıyla anyonik kompleksler oluşturmasından faydalanmaktadır [30].

#### 2.2.2.2. Asidik ve şelatlaştırıcı taşıyıcılar

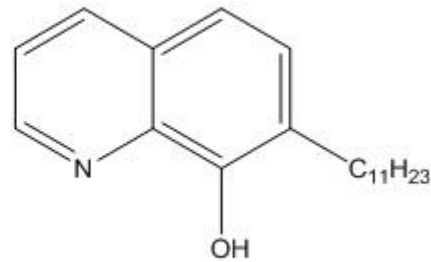
Solvent ekstraksiyon kimyasında asidik taşıyıcılar olarak sınıflandırılan bazı bileşik türleri vardır. Bunlara fosforlu ve tiyofosforlu asit esterleri, karboksilik asitler ve sülfonik asitler dahildir. Fosforlu gruba D2EHPA, di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik (Cyanex 272) ve di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyofosfinik asit (Cyanex 302) gibi fosforik, fosfonik ve fosfinik asit örnekleri dahildir. Karboksilik asitlere naftenik ve versatik asitler örnek olarak verilebilirken, DNNS (3,7-dinonil-naftalen-1-sülfonik asit) sülfonik asit taşıyıcısı örneğidir. Yukarıda geçen asidik taşıyıcıların yanı sıra, bugüne kadar kullanılmış bazı ticari taşıyıcılar LIX® 84-I, Kelex 100 ve D2EHPA'dır. Bu taşıyıcılarının kullanımının kısıtlı oluşu solvent ekstraksiyonunda geçiş metalleri, nadir toprak metalleri ve aktinit de dahil olmak üzere çok çeşitli metallerin

ayrılmasında asidik ayıraçlar için özel öneme sahip olduklarını kanıtlandığı için şaşırtıcıdır. Bu taşıyıcıların molekül yapıları Şekil 2.9.'da verilmiştir.

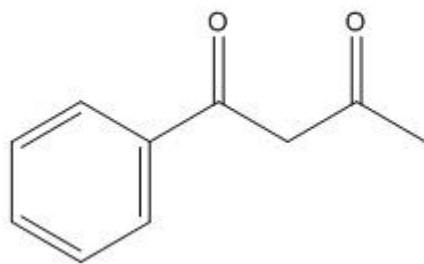
Şelatlaştırıcı taşıyıcılara oranla daha az seçici olan fosfoalkil bileşikleri hem ucuz hem de organik çözücülerde daha iyi çözünebilir asidik taşıyıcılardır. Bunlar yapı olarak nötral taşıyıcılara benzemelerine rağmen özellik olarak şelatlaştırıcı taşıyıcılara benzemektedirler. Örnek olarak di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA), dibütül fosforik asit (DBP), di(2.4.4-trimetilpentil) fosfinik asit (CYANEX 272), di(2-etilheksil) ditiyofosforik asit (DTPA), di(2.4.4-trimetilpentil) monotiyo fosfinik asit (CYANEX 302) ve di(2.4.4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit (CYANEX 301) verilebilir [25].



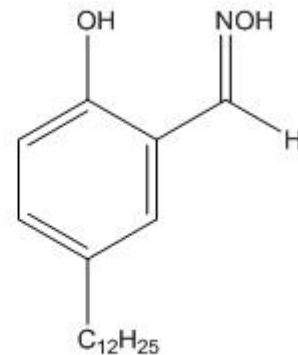
LIX 84-I



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



Benzoksiaseton



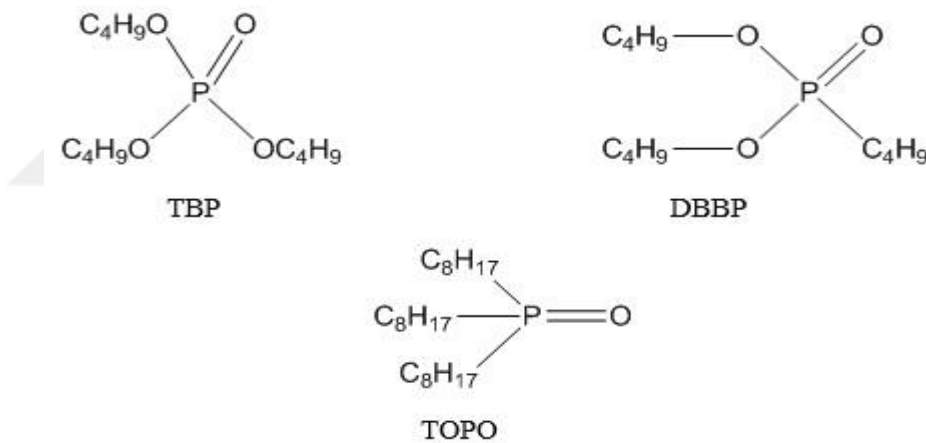
LIX 860-I

Şekil 2.9. Bazı asidik taşıyıcıların kimyasal yapısı

### 2.2.2.3. Nötral taşıyıcılar

Nötral taşıyıcılar genellikle hem katyonları hem de anyonları birlikte taşırlar. Böylece yüksüz metal komplekslerini veya membran faz içerisindeki elektriksel nötralliği korurlar. Şekil 2.10.'da bazı nötr taşıyıcıların kimyasal yapısı gösterilmiştir.

Piyasada mevcut nötr ya da solvate edici taşıyıcılar tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) ve dibütül butil fosfonat (DBBP) fosfor bazlı ekstraksiyon ayıraçlarıdır. Ancak, Lewis asidik merkezleri yada hidrojen bağları (örneğin amitler) nedeniyle bu grup güçlü bir solvasyon kapasitesiyle diğer nötr organik ayıraçları da bünyesinde barındırabilir [30].



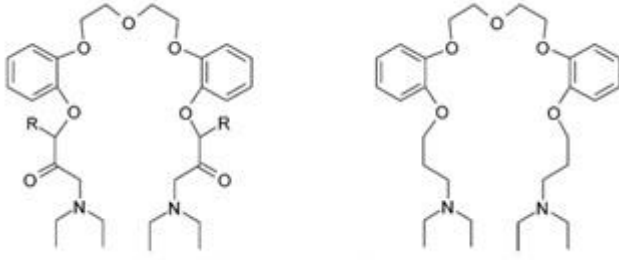
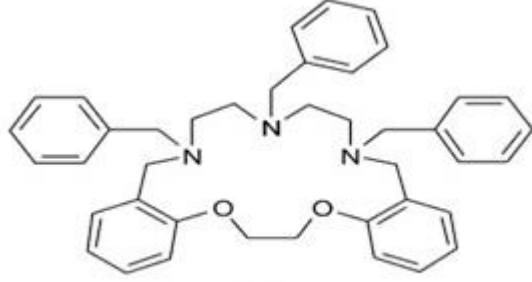
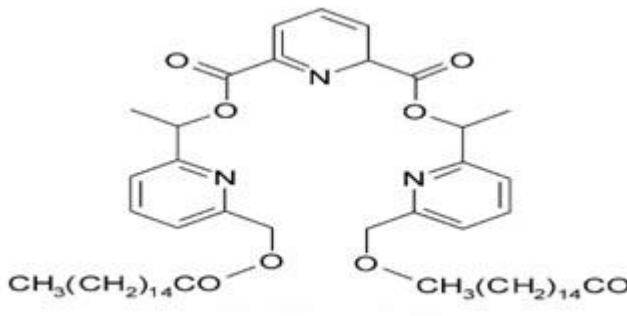
Şekil 2.10. Bazı nötr taşıyıcıların kimyasal yapısı

### 2.2.2.4. Makro halkalı ve makromoleküler taşıyıcılar

Supramoleküler kimyasında birinci ve ikinci kuşak olarak anılan crown eterler ve siklodekstrinlerden sonra üçüncü kuşak olarak da kaliksarenler tanımlanmıştır. Kaliksarenler glukoz birimlerinden oluşan siklodekstrinler ve etilen birimlerinden oluşan crown etere benzer olarak fenol ve metilen birimlerinden oluşan metasiklofan sınıfına ait bileşiklerdir. Sabit halka yapıları nedeniyle metal iyonlarını ve nötral

molekülleri seçici olarak tutma özelliğine sahiptirler. Supramoleküler kimyasında yer alan bu moleküller hidrojen bağı, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek host-guest türü kompleksler oluşturabilirler [31]. Tablo 2.1.'de bazı taşıyıcılar gösterilmiştir.

Tablo 2.1. PIM çalışmalarında kullanılan makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar [25]

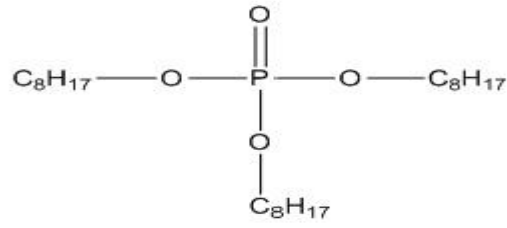
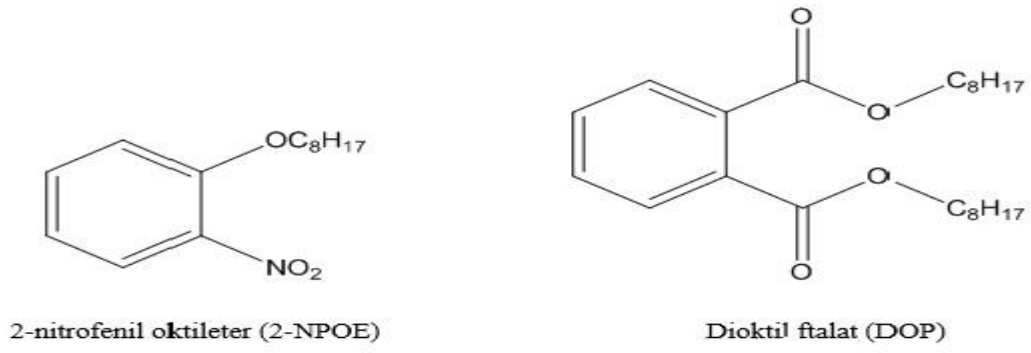
Makrosiklik taşıyıcılar	Hedef türler	Destek /plastikleştirici
<p>Asiklik Polieter Diamid</p> 	Ag(I)	CTA/2-NPOE ve TBEP
<p>N-benzil Makrosiklik</p> 	Ag(I)	CTA/2-NPOE
<p>Piridin bipyridin podans</p> 	Ag(I)	CTA/2-NPOE

### 2.2.3. Plastikleştiriciler

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

Membranın oluşmasında plastikleştiricinin doğası dikkate alınması gereken önemli bir bileşendir. Plastikleştiriciler, bir hidrofobik alkil ve bir veya birkaç derece çözüldürücü polar gruplar içeren organik bileşiklerdir. Plastikleştiricinin rolü moleküller arasında girerek moleküller arasında mesafeyi arttırmak ve bu sayede moleküller arası kuvveti azaltmaktır. Bu rolü de, polimerin içerisindeki polar gruplar arasında girerek yapar. PIM çalışmalarında başarıyla kullanılan plastikleştiriciler 2-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) ve 2-nitro fenil pentil eter (2-NPPE)'dir.

PIM çalışmalarında kullanılan plastikleştiriciler, polimer desteğe uygunluk, moleküler büyüklük, taşıyıcıyı çözebilme yeteneği, viskozite, dipol moment, dielektrik sabiti, buharlaşma sıcaklığı ve destek polimerden uzaklaşmaya karşı gösterilen direnç gibi çeşitli özelliklere sahip olmaları önemlidir. Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi plastikleştiricilerin biri veya birkaçı çözücü polar gruplar ile yüksek çözünürlüğe sahip hidrofobik alkil zinciri içeren organik bileşiklerdir [30].



Tris-(2-etilheksil) fosfat (T2EHP)

Şekil 2.11. Bazı plastikleştiricilerin kimyasal yapısı

## BÖLÜM 3. HUMİK MADDELER

### 3.1. Humik Maddelerin Tarihi

Humus terimi Romalılardan kaynaklanan, tanıdık olan tüm toprakları belirtmek için kullanılmıştır. Daha sonra bu terim organik maddenin farklı kısımları için katı organik madde ya da gübrelemeyi adlandırmak için kullanılmıştır. Humusun temel tanımı, çözülmüş organik madde olarak 1761'de yapılmıştır.

Humik maddelerin kimyasal doğası ve kökeni ile ilgili ilk çalışma Sprengel tarafından yapılmıştır. Humik asitlerin asidik doğası üzerine kapsamlı çalışması humus kimyası için yaptığı en önemli yarar olduğu düşünülmektedir. Humik maddelerin kimyasal özellikleri üzerine çalışmalar İsveçli araştırmacı Berzelius tarafından genişletildi. Ana katkısı demir oksit ve maden suyu bakımından zengin sümüksü çamurdan iki açık sarı renkli humik maddenin izolasyonu oldu. Müthiş gelişmeler modern fizikokimyasal metotlar sayesinde son on yıl boyunca yapılmıştır. Yine de humik maddeler ve ligninin yapısal kimyası hayvan kaynaklı biyopolimerlerin kimyası kadar hızlı gelişmedi [42].



Şekil 3.1. Jöns Jakob Berzelius ve Carl Sprengel

### 3.2. Humik Maddeler Nereden Geliyor

Humik maddelerin oluşum süreçleri uzun zamandan beri incelenmiş olmasına rağmen, oluşumları uzun zaman süren ve devam eden araştırmaların hala konusudur. Bazı teoriler yıllarca sürdü; örneğin, şeker-amin yoğunlaşma teorisi, lignin teorisi yada polifenol teorisi. Bu tür teorilerin bir araştırması 1999'da Davies ve Ghabbour'un tek konulu yazısında bulunmuştur. Bu günlerde birçok araştırma humik maddelerin ligninden köken aldığını varsaymaktadır.

Polifenoller çoğunlukla biyodegrasyon sırasında ligninden gelmekte ve muhtemelen oluşum sürecinde anahtar bir rol oynamaktadır. Polifenoller ayrıca lignin olmayan bitkileri içeren ya da çok lignin içermeyen bazı bitkilerden humik maddelerin oluşumlarında ana ajan olarak kabul edilir. Polifenoller humik asit öncüleri olarak kabul edilebilir.

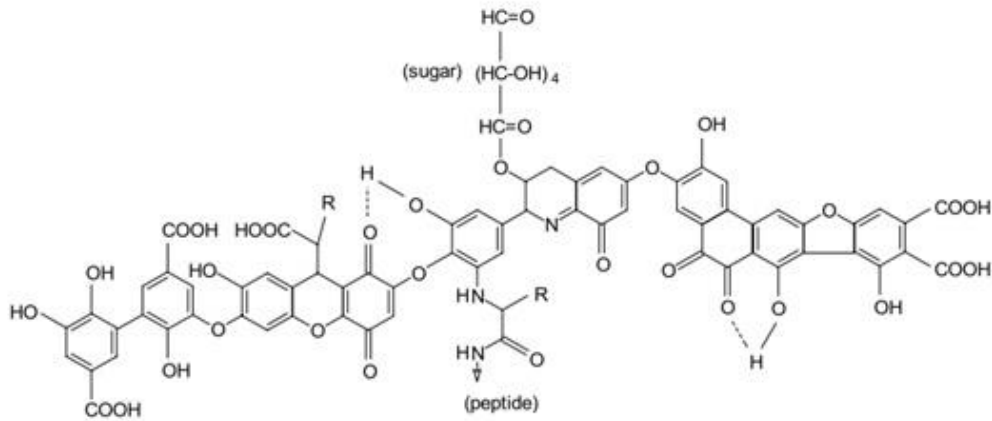
Humik maddeler sistemi amino asitler, ligninler, pektinler yada karbonhidratlar gibi moleküller arası kuvvetler aracılığıyla humifikasyon sürecinde mevcut çeşitli bileşenlerin birleştirilmesinden oluşturulmuştur. Humik maddelerin oluşum mekanizması sırasıyla iklimsel, coğrafiye, fiziksel ve biyolojik durumlara bağlı olarak biraz farklı olabilir. Bu bileşikler çeşitli yollarla oluşabilir ve ligninin rolü bu işlemlerinin çoğunda önemlidir [42].

### 3.3. Humik Asit ve Fulvik Asit

Humik maddeler, oksijen içeren fonksiyonel gruplar bakımından zengin olan hem alifatik hem de aromatik yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin heterojen karışımlardır [32]. Bunlar doğal sularda çözülmüş organik karbonun yaklaşık olarak %40-60 ve topraklarda ki toplam organik karbonun %60-70'ni ihtiva etmektedir [33]. Humik maddelerin yapısal bileşenlerindeki geniş çeşitlilik, bileşenlerine ayrılmış maddelerin çeşitliliğinin rastgele polimerizasyonun sonucudur. Buna ek olarak humik maddelerin yapısı çıkarıldığı yöntem ve kaynağa bağlı olarak değişir. Bu yapısal heterojenlik humik maddelerin yapısal ve konformasyonel karakterizasyonunu son

derece zorlu yapmıştır. Humik maddeler sudaki çözünürlüklerine göre işlevsel olarak tanımlanabilirler. Humik asitler  $\text{pH} < 2$  olan sulu çözeltilerde çözünmez fakat daha yüksek pH değerlerinde çözünebilir; fulvik asitler tüm pH koşulları altında çözünebilir ve huminler herhangi pH değerinde suda çözünmez [34].

Fulvik asitler ve humik asitler yer altı suyu, yüzey suları, çökelti ve topraklarda ki doğal organik maddenin en önemli reaktif fraksiyonudur. Humik maddeler silikat kil ve metal oksit mineraller üzerine kolaylıkla adsorplanır. Humik asitlerin adsorpsiyonu doğal organik maddelerin çözünürlüğünü azaltır ve bu yüzden besin öğeleri ve kirleticilerin hareketliliği değişebilir.



Şekil 3.2. Stenvenson'a göre humik asidin yapı modeli (1982); R alkil, aril yada arkil olabilir [35]

Fulvik asit ve humik asit, asit ve bazlardaki çözünürlüklerinin farkına dayanılarak doğal organik madde fraksiyonları işlevsel olarak tanımlanır. Fulvik asit ve humik asit bir bütünün özelliklerini göstermekte ve kimyasal olarak heterojen maddelerdir. Benzerliklerine karşın, bazı genel ayırmalar yapılabilir. Fulvik aside göre humik asit parçacıkları daha fazla karbon içeren, daha büyük boyutlu ve daha az çözünür. Milne ve arkadaşları, fulvik asit ve humik asidin pH-yük davranışı modellemesinde, fulvik aside göre humik asidin daha düşük bir toplam yüke ve yüksek çekim kuvvetli bölgelerin türü düşük çekim kuvvetli bölgelerin türüne göre daha az oranda sahip olduğu sonucuna varmışlardır.



lipitler, humik asit benzeri materyaller, kerogen ve siyah karbon gibi kompleks yapılardan oluşmuştur. Humin kompleksleri makro organik maddeler olarak düşünülmüş çünkü molekül ağırlıkları yaklaşık olarak 100.000 ile 1.000.000 arasında değişmektedir [38].

### 3.3.1. Doğal kaynaklardan humik ve fulvik asit elde edilmesi

Doğal kaynaklardan humik ve fulvik asit elde edilmesinde kullanılan metot Schnitzer ve Khan (1978) tarafından önerilmiş ve Tatzber ve arkadaşları (2007) tarafından geliştirilmiştir. Bu uygulamada her bir numuneden 10g alınır ve 1 molar NaOH çözeltisi ile bir gece boyunca çalkalanır. Daha sonra 11,000 devirde yarım saat boyunca santrifüj edilir ve çökeltiler ile süzüntüler birbirinden ayrılır. Süzüntüler koruyucu bir kaptaki saklanırken çökelti kısımları tekrar NaOH çözeltisi ile çözündürülür ve bu şekilde ekstraksiyon iki kez daha tekrarlanır. Üçüncü ekstraksiyonla birlikte ele geçen bütün süzüntüler birleştirilir ve karışıma %37'lik konsantrasyon HCl eklenerek humik asidin çökmesi sağlanır. Bu karışım 6 saat çalkalayıcıda çalkalandıktan sonra 20 dakika 11,000 devirde santrifüj edilir. Katı ve sıvı kısımlar ayrılır. Katı kısım humik asit sıvı kısım ise fulvik asit olup saflaştırılmaları gerekmektedir [39].

### 3.3.2. Humik asit ve fulvik asit uzaklaştırılması

Humik maddeler, bitkilerin ayrışması sonucu doğal su kirleticiler olarak meydana gelmektedir. Humik asit doğrudan toksik olmamasına rağmen istenmeyen renk, tat ve koku üretebilir. Humik asit aynı zamanda içme sularının dezenfeksiyonu sırasında klor ile reaksiyona girerek kanser yapabilen dezenfeksiyon yan ürünü üretir. Doğal sular 10-15 mg/L altında humik asit konsantrasyonuna sahip olabilirler. Adsorpsiyon, membran ayırması, koagülasyon dahil birçok yöntem içme sularından humik asidin uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Koagülasyon alüminyum sülfat kullanılarak geleneksel olarak gerçekleştirilmiş fakat yüksek hacimli atık üretmekte ve pahalıdır. Membran ayırması, humik asit için sınırlı uzaklaştırma kapasitesi vardır ve aynı zamanda membranlar kirlenme eğilimindedir. Humik asidin adsorpsiyonu basit ve

ekonomik olarak en umut verici uzaklaştırma metodudur. Aktifleştirilmiş karbon sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için popüler bir adsorbandır, fakat pahalıdır. Bu nedenle büyük miktarlarda suyun işlenmesi için ekonomik değildir. Aktifleştirilmiş karbon gibi gözenekli malzemeler humik asit gibi büyük moleküllerin uzaklaştırılmasında etkili olmadığı için gözeneklere nüfuz etmez. Düşük maliyetli adsorbanların birkaçı uçucu kül, bentonit, vermikülit, biyokütle ve polistiren sudan humik asit uzaklaştırmak için incelenmiştir [40].

Bu kahverengimsi bipolimerler su, toprak, sedimanlar, bitkiler ve hayvanlarda bulunabilir. Özellikle, doğal sularda organik maddelerin baskın bir tipidir. Suda fulvik asit varlığı tat ve görüntüsünü olumsuz etkileyebilir ve dezenfeksiyon yan ürünlerini oluşturan içme suyunun arıtımında kullanılan dezenfektanlar ve çeşitli oksidantlar ile özellikle reaktif olduğu gösterilmiştir. Bir dizi laboratuvar hayvanlarında kansere sebep olduğu gösterilmiştir [41].

### **3.3.3. Humik asit ve fulvik asit membran kirlenmesi**

Proteinler gibi kısmen iyi karakterize edilmiş makromoleküller tarafından membran kirlenmesi kapsamlı olarak araştırılmış olmasına rağmen humik maddeler tarafından kirlenmenin mekanizmaları bu makromoleküllerin heterojen doğasından dolayı henüz iyi anlaşılabilir değildir. Önceki çalışmalara göre humik maddeler tarafından membran kirlenmesi besleme suyunun kimyasal bileşimi, hidrodinamik koşullar, humik maddeler ve membranın özelliklerinden etkilenmiştir. Bu faktörlerin anlaşılması humik asit ve doğal organik maddenin diğer türleri tarafından membran kirlenmesinin daha iyi kontrol edilebilmesi için gereklidir.

Çeşitli çalışmalar humik asit özellikleri üzerinde odaklanmıştır. Cornel ve ark. humik asidin moleküler boyut dağılımını etkileyen pH ve iyonik gerilmeleri buldu. Karboksilik ve fenolik -OH fonksiyonel grupların çok sayıda varlığından dolayı humik maddeler yüksek pH değerlerinde sulu çözeltilerde genellikle negatif yüklüdür. Bu yük aynı zamanda humik konsantrasyonu ve iyonik gerilimi gibi çözeltinin fizikokimyasal özellikleri ile farklılık gösterir. Ghost ve Schnitzer tarafından önerilen

teori humik asit makromolekülleri için iki konfigürasyon ileri sürüyor: düşük çözelti konstrasyonu, yüksek pH ve çok düşük iyonik gerilim de esnek bir lineer makromolekül ve yüksek çözelti konstrasyonu, düşük pH ve yüksek iyonik gerilimde sert bir kompakt sferokolloidal makromolekül.

Membran gözenek büyüklüğü, gözeneklilik, yük ve hidrofobik/hidrofilik karakter organik madde tarafından kirlenmeyi etkileyecektir. Örnek olarak, humik asit adsorpsiyonu hidrofobik membranlar üzerinde artmış gibi görünüyor. Hong ve Elimelech, nanofiltrasyon membranlarda kirlenmenin ultrafiltrasyon ya da mikrofiltrasyon membranların kirlenme durumunda kullanılan mekanizmalar tarafından açıklanamayacağını belirtmişlerdir [1].

### **3.4. Humik Maddelerin Uygulama Alanları**

Humik maddelerin birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Örnek olarak tarım uygulamaları, çevresel uygulamaları ve endüstriyel uygulamaları sayılabilir.

#### **3.4.1. Tarım uygulamaları**

Humik maddeler agronomik bakış açısından önemli bir rol oynamaktadır. Bunlar toprağın kalitesini ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Ek olarak yukarıda belirtilen toprağın fiziksel özellikleri ve nem koşullarının geliştirmesine, ayrıca humik maddeler toprak verimliliği için önemli derecede yüksek değişim kapasitesi göstermektedir. Şuandaki humik maddeler gübre katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Kalsiyum humat gibi humik maddelerin farklı tuzları toprak verimliliğini artırmak için kullanılmıştır.

#### **3.4.2. Endüstriyel uygulamaları**

Humus ve humus içeren maddeler örneğin beton sertleşme hızını kontrol edebilecek katkı maddeleri olarak geniş ölçekli yapılarda kullanılmıştır. Humik maddeler ayrıca derinin hazırlanmasında kullanım alanı bulmuştur. Başlangıçta deri boyası olarak daha

sonra deri tabakalama için bir ajan olarak ve son olarak deriyi bitirmek için çözeltinin bir katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Ağaç endüstrisi humik maddelerin kullanımında başka bir alandır. Humik maddeler özellikle Nylon 6 ya da PVC plastiklerin renklendirilmesi için boya olarak, poliüretan köpüklerin sertleştiricileri ya da PVC için plastikleştirici malzemeler olarak plastiklerin üretiminde uygulama alanı bulmuştur.

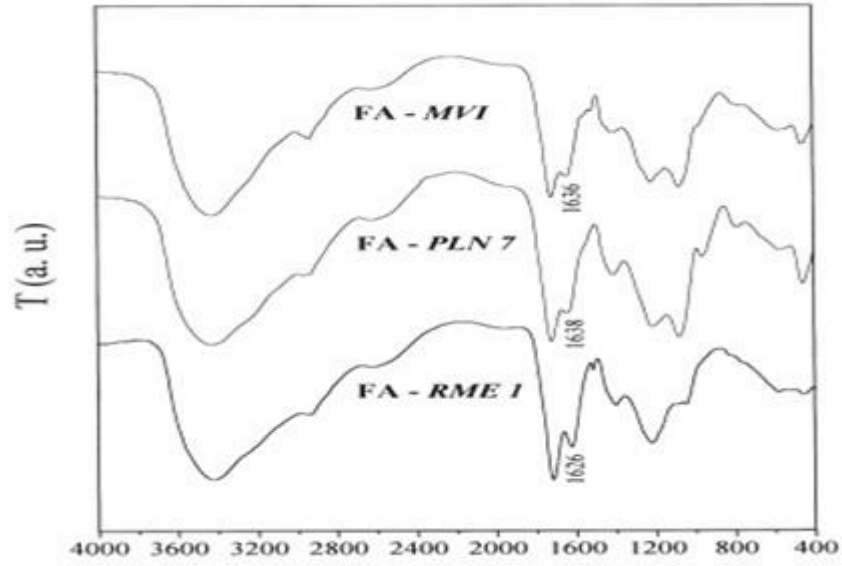
### 3.4.3. Çevre uygulamaları

Doğal organik kolloidler (humik asit, fulvik asit) önemlidir çünkü radyonüklidler dahil birçok metal ile suda çözünebilir kompleksler oluşturabilirler. Bu organikler bu nedenle çevre yoluyla radyonüklidler taşıma ajanları olarak önemli olabilirler. Çevre kimyasında humik maddelerin ana görevi sudan toksik metaller, antropojenik organik kimyasallar ve diğer kirlilikleri kaldırmaktır. Kalsiyum humata dayalı iyon değiştirme maddeleri sudan demir, nikel, civa, kadmiyum ve bakır gibi ağır metallerin kaldırılmaları için uygun olduğu görülmüştür. Humusa dayalı filtreler birçok uygulama ile kanalizasyon arıtması için geliştirilmiştir. Herbistler, mantar öldürücüler, nematisitler, dioksinler ve ayrıca östrojenik bileşikler gibi bazı farmostik ilaçlar gibi farklı grupların bileşikleri olası çevresel endokrin bozucular olarak belirlenmiştir. Çevreden organik kirlilikleri adsorbe edebilme yetenekleri sayesinde humik maddeler kanalizasyon atıkları toprak ve sudan bu kirliliklerin uzaklaştırılması için kullanışlı olduğu bulunmuştur. Humik maddeler ve mikroorganizmalar arasındaki etkileşim geçtiğimiz 30 yıl boyunca yoğun olarak çalışılmıştır. Humik maddelerin fermente bakterileri azaltabileceği bulunmuştur. Bu etki kayalar ve topraklardaki anaerobik bakterilerin autokolojisi için önemli etkileri vardır [43].

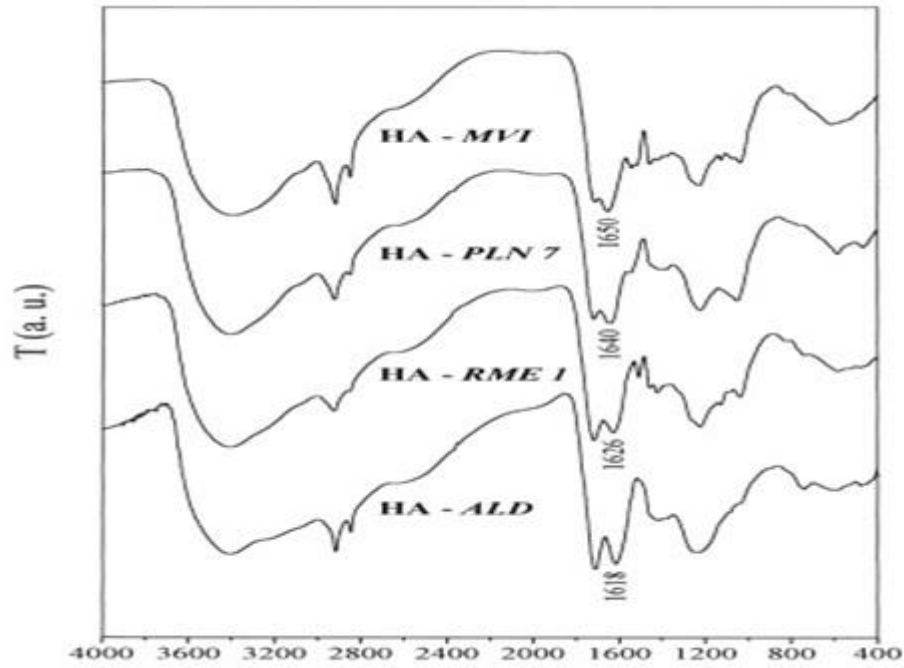
### 3.5. Humik Asit ve Fulvik Asit Literatür Çalışmaları

M. Giovanela ve arkadaşları yayınladıkları makalede şunları belirtmiştir. Kökenlerine bakılmaksızın FA ve HA benzer infrared spektrumu mevcuttur. Fulvik asit ile karşılaştırıldığında humik asidin daha yüksek doyma derecesi 2940-2850  $\text{cm}^{-1}$  aralığında doğrulanmıştır. Humik asit için iki pik bu bölgede gözlenmiştir. (Şekil 3.5.) Bu absorpsiyon pikleri sırasıyla alifatik ve gerilmemiş halkalı hidrokarbonların

karakteristik varlığı metilen ( $\text{CH}_2$ ) gruplarının simetrik ve asimetrik gerilmeleri ile ilişkilendirilir.  $2940 \text{ cm}^{-1}$  civarında metil gruplarının asimetrik C-H gerilmeleri ile ilişkilendirilebilir. Fulvik asit ve humik asit spektrumları arasındaki diğer sistematik fark  $1618 \text{ cm}^{-1}$ 'den  $1720 \text{ cm}^{-1}$ 'e kadar olan aralıktaki dalga boylarında tespit edilmiş iki pik gözlenmektedir. (Şekil 3.6.) İlk olarak karboksil C=O gerilme absorpsiyon piki ( $1718 \text{ cm}^{-1}$  çevresinde) fulvik asitin humik asit spektrumlarından biraz daha güçlüdür. Fulvik asidin yüksek çözünürlüğü daha yüksek karboksil grup içerdiğinden dolayı bunun beklenmekte olduğunu belirtmişlerdir [44].

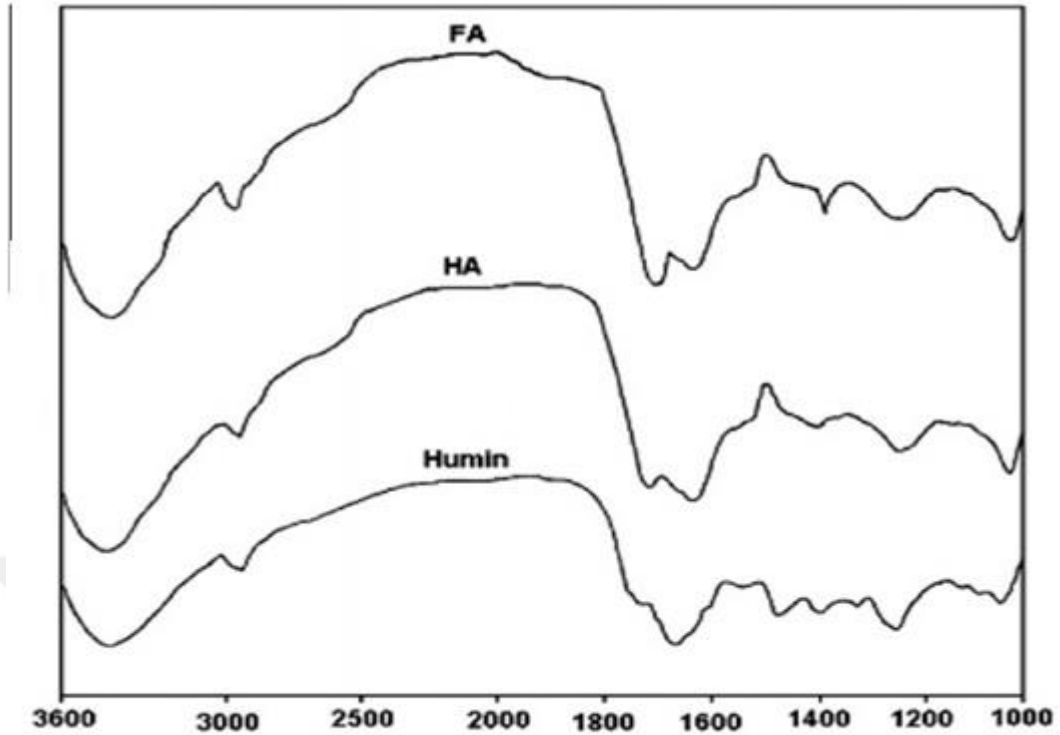


Şekil 3.5. Üç bölgeden seçilmiş fulvik aside ait FT-IR görüntüleri



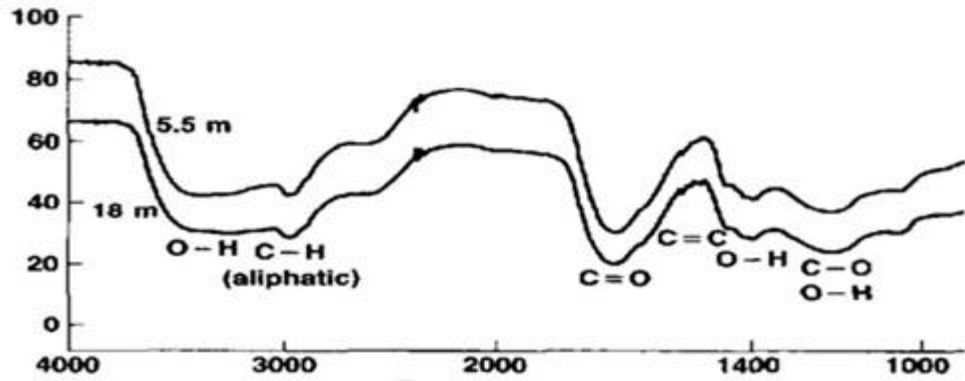
Şekil 3.6. Dört bölgeden seçilmiş humik asit'e ait FT-IR görüntüleri [44]

Aly A. Helal ve arkadaşları yaptıkları çalışmada şu ifadelerle yer vermiştir. Ana absorpsiyon bantları  $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$  (H bağlanmış OH grupları),  $2940\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$  (alifatik C–H gerilmeleri),  $1750\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  (COOH'nın C=O gerilmeleri),  $1620\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C=C, COO, H bağlanmış C=O),  $1280\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$  (C–O gerilmeleri ve COOH'nın OH defarmosyanu) ve  $1040\text{ cm}^{-1}$  (silikat yabancı maddelerin Si-O yada polisakkaritlerin C-O gerilmeleri). Spektrumlar açıkça toprak humik maddelerinin en karakteristik özellikleri OH, COOH VE COO<sup>-</sup> gruplarının baskınlığını göstermektedir. (Şekil 3.7.) Yüksek karboksilat kapasitesi anlamına gelen  $1720\text{ cm}^{-1}$  güçlü absorpsiyonu ile karakterize edilmiş fulvik asit spektrumundan açıkça anlaşılmaktadır. Fulvik asit spektrumu ayrıca  $1400\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ 'de (fenolik OH'in C-O gerilmeleri ve OH deformasyonu) absorpsiyonu ile karakterize edilmiştir. IR spektrumlarının sonuçları fulvik asit daha alifatik ve humik asit ve humin daha aromatik olduğunu göstermekte olduğunu çalışmalarında ifade etmişlerdir [45].



Şekil 3.7. Humin, Fulvik asit ve Humik asit'e ait FT-IR görüntüleri [45]

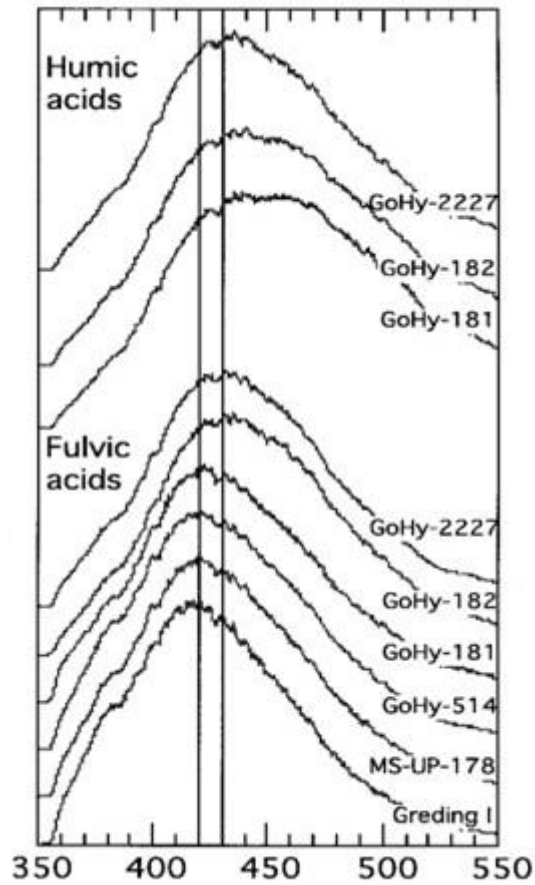
Diane M. McKnight ve arkadaşları ise gerçekleştirdikleri çalışmada fulvik aside ait IR görüntüsünün Şekil 3.8.'deki gibi olduğunu belirtmişlerdir [46].



Şekil 3.8. Fulvik aside ait IR görüntüsü [46]

R. Artinger ve arkadaşları yaptıkları çalışmada şunları belirtmişlerdir. Spektrumlar sulu humik maddelerin genel özelliklerine sahiptir. Humik asit numunelerinin floresans spektroskopisi için spektrumun daha yüksek dalga boylarındaki omuzda bir

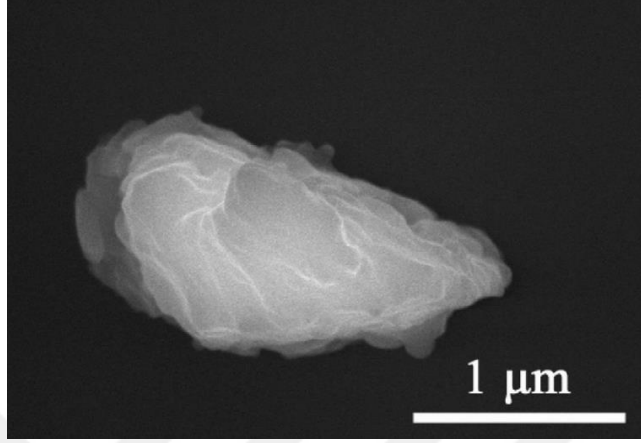
azalma gözlenmiştir. fulvik asit benzer spektrum göstermiştir. humik asidin floresans yoğunluğunun fulvik asitten daha az olduğunu belirtmişlerdir. (Şekil 3.9.) Fulvik asitlerin biraz daha uzun dalga boyuna kaydığı ifade edilmiştir. Fulvik asidin hidrodinamik boyut ve floresans spektroskopisi arasındaki ilişki floresans spektroskopisinin humik maddelerin kaynağı hakkında ayrıca bazı bilgiler sağlayabileceğini içermektedir. Genel olarak humik asidin floresans yoğunluğu fulvik asitten daha düşüktür. Floresans spektroskopisi fulvik asitlerin kökenlerini belirlemek için ek bir araç olabileceğini ifade etmişlerdir [42].



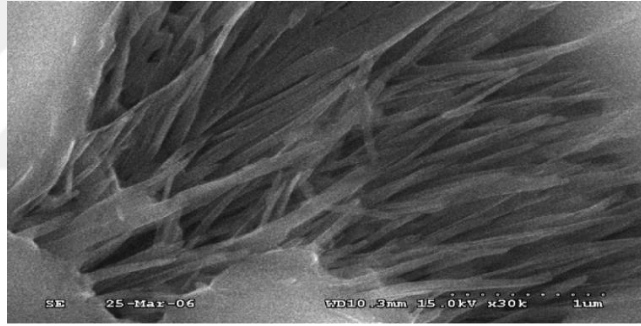
Şekil 3.9. Fulvik asit ve Humik asit'e ait floresans spektrumu [42]

Changlun Chen ve arkadaşları humik asit için AFM ve SEM ile gerçekleştirdikleri çalışmada şu ifadeleri belirtmişlerdir. Doğal çevrede katı küresel kolloidler olarak yüksek elektrolit konsantrasyonlarında ve düşük pH değerinde humik asidin tipik olarak sıkıştırılmış faz şeklinde gözlenmektedir (Şekil 3.10.). Yüksek pH değerlerinde

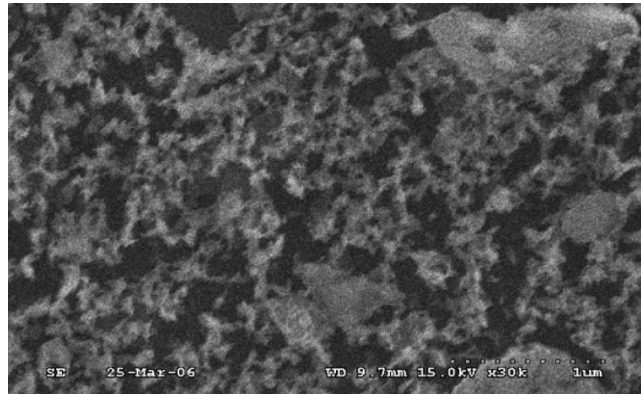
humik asit kütlelerinin oluşumundan ziyade doğrusal lifli yapı olarak gözlenmektedir. Humik asitlerin gevşek ağ yapısı (Şekil 3.12.) ve doğrusal yapısı (Şekil 3.11.) yüksek pH değerlerinde humik asidin tipik fazıdır [47].



Şekil 3.10. pH = 5’de humik asit SEM görüntüsü



Şekil 3.11. pH = 11’de humik asit SEM görüntüsü



Şekil 3.12. pH = 10’da düşük tuz konsatrasyonunda humik asit SEM görüntüsü [47]

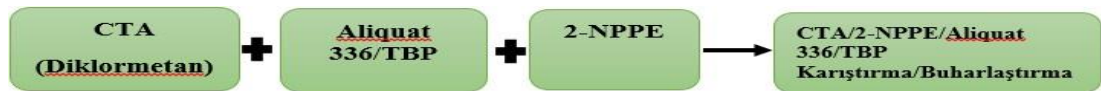
## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasallar; Selüloz triasetat (CTA), 2-nitrofenol pentil eter (2-NPPE) Fluka'dan, tributil fosfat (TBP), diklormetan, NaOH, Merck firmasından temin edilmiştir. Taşıyıcı (Aliquat 336) Cognis Corp. (Germany)'dan temin edilmiştir. Sodyum humat Sakarya Üniversitesi kimya bölümünden temin edilmiştir. Bütün çözeltiler de-iyonize su içerisinde çözünerek hazırlanmıştır.

### 4.2. Polimer İçerikli Membranların Hazırlanması

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



Şekil 4.1. Polimer içerikli membran hazırlanış şeması

### 4.3. Kullanılan Cihazlar

Analizler esnasında kullanılan cihazlar FT\_IR analizleri için Perkin Elmer Spectrum Two, AFM görüntüleri için Minus K Technology, SEM görüntüleri için Jeol markalı

cihazlar kullanılmıştır. Numunelerin dondurulmasında (Freze Dryer, -45°C, 0,045 mbar) olarak Labconco Freezone 6 liyofilizatör kullanılmıştır.

#### **4.3.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)**

Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip olan kızılötesi spektroskopisi bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Bu cihaz ile her türlü katı, sıvı ve gaz numunelerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilmektedir. Uygulama alanları; kimya, eczacılık, biyoloji, gıda, jeoloji, çevre, polimer filmler, fiberler, su, proteinler, düşük molekül kütleli hidrokarbonları tarım ve petrol ürünleri gibi birçok maddenin analizinde kullanılır [48].

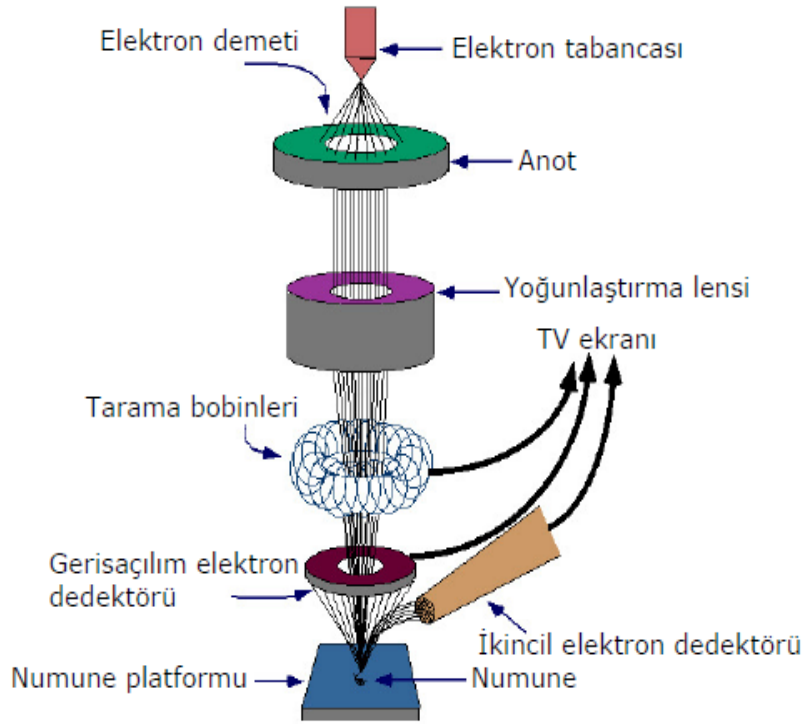
#### **4.3.2. Floresans spektroskopisi**

Bir atom veya molekülde elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile atom veya molekülün temel enerji düzeyi veya temel hali oluşur. Elektronların daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ile atom veya molekülün uyarılmış hali (eksitasyon) oluşur. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır; fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom veya molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (ışık emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki bir singlet sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Uyarılma (eksitasyon) ortadan kalkınca floresans olayı,  $10^{-10}$ - $10^{-6}$  s sürer [49].

#### **4.3.3. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskopunda görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler

sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Uygulama alanları; topografi, morfoloji, şekil, boyut vs. analizleri [48]. Şekil 4.1.'de SEM çalışma prensibi gösterilmiştir.

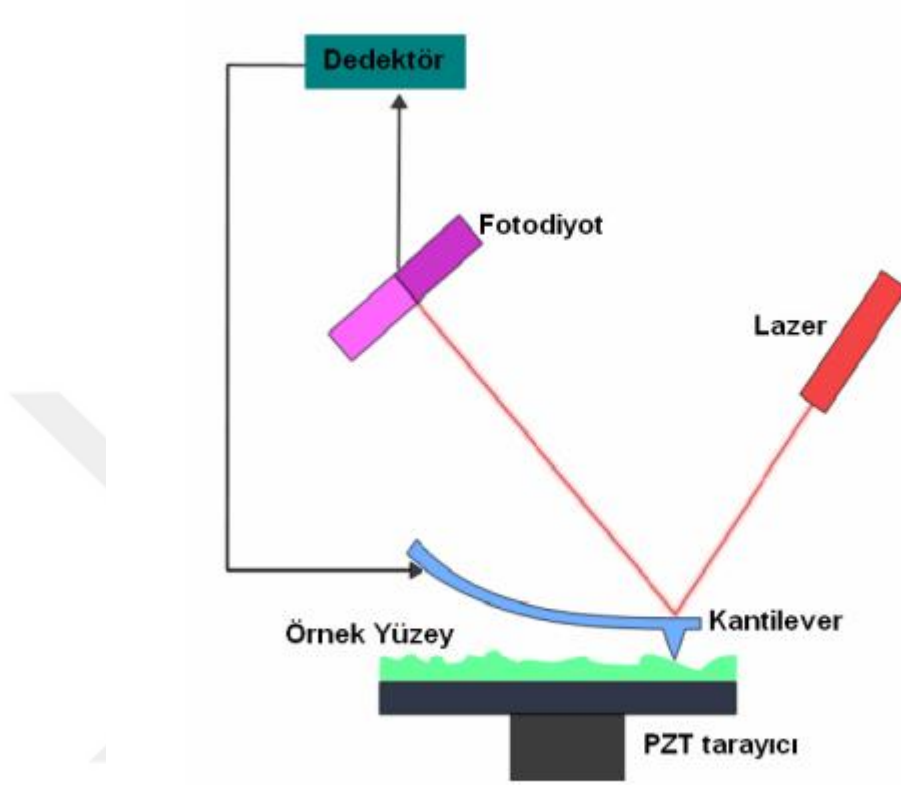


Şekil 4.2. SEM (taramalı elektron mikroskobu) çalışma prensibi

#### 4.3.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) karakteristikleri üç boyutta analiz edebilen ve  $1 \text{ \AA}$ 'dan küçük yükseklik değişimlerini rahatlıkla algılayarak resim görüntülere çeviren bir cihazdır. AFM incelemesi, yüzeyin fiziksel özellikleri ve topografisini yüksek çözünürlükte ve üç boyutlu görüntülenmesini sağlar. AFM, üç boyutlu bir yüzey görüntüsü üzerinde incelemeye olanak sağlamakla birlikte, yüzey pürüzlüğü parametrelerini rakamsal olarak da verebilir. Bu mikroskop sayesinde ulaşılmış çözünürlük birkaç nanometre ölçeğinde olup optik tekniklerden en az 1000 kat daha fazladır. AFM uygulama alanları; ince veya kalın film şeklindeki kaplamalar,

seramikler, kompozitler, camlar, yapay ve biyolojik zarlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenlerdir [48]. Şekil 4.2.'de AFM çalışma prensibi gösterilmiştir



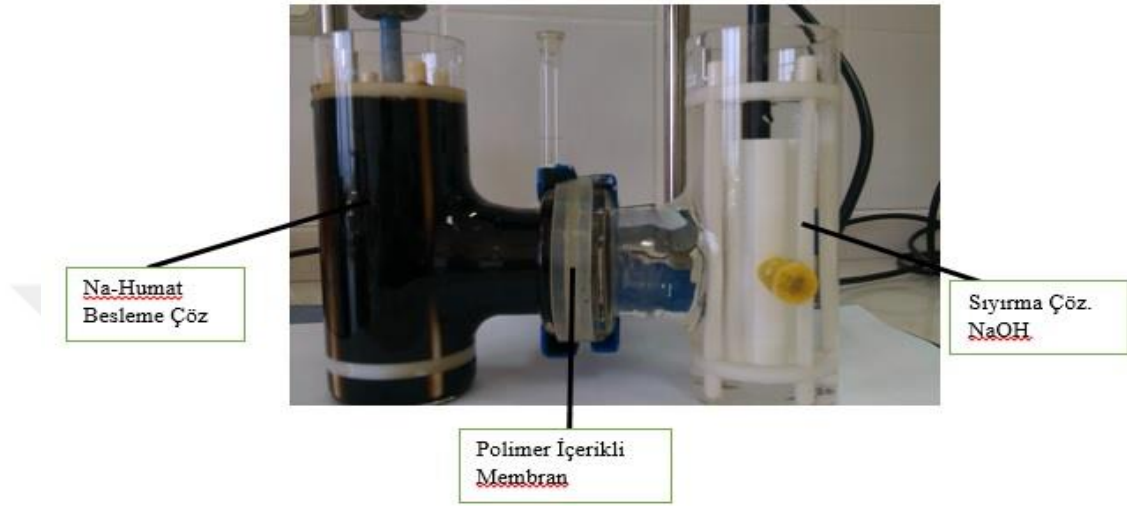
Şekil 4.3. AFM (atomik kuvvet mikroskobu) genel çalışma prensibi

#### 4.4. Yapılan Çalışmalar

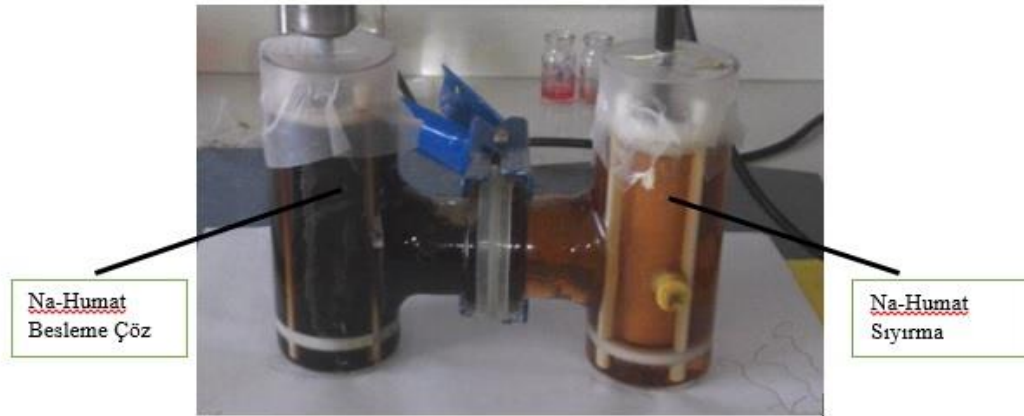
Sıvı membran sistemleriyle sıyırma çözeltileri olduğu kadar, membranın da uygun bileşenler ve oranlarda seçilerek oluşturulması sonucu, bir veya daha fazla bileşenin (metal iyonları, organikler vs.) giderilmesi, ekstraksiyonu, seyreltilmesi veya konsantre hale getirilmesi de mümkündür. Şekil 4.4. ve Şekil 4.5.'de deney başlangıcı ve sonu gösterilmiştir.

Humik ve fulvik asit ihtiva eden humatın sodyum tuzu ile gerçekleştirilen deneylerde, sodyum humatın içerisinde bulunan humik ve fulvik asidin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltisi cinsi, konsantrasyon gibi parametreler incelenerek

ekstraksiyon için en uygun şartlar araştırılmıştır. Bu parametrelerin besleme çözeltisinde ki humik ve fulvik asidin ekstraksiyonuna etki eden parametrelerin her biri ayrı ayrı incelenmiştir.



Şekil 4.4. Deney başlangıcındaki hücre fotoğrafı



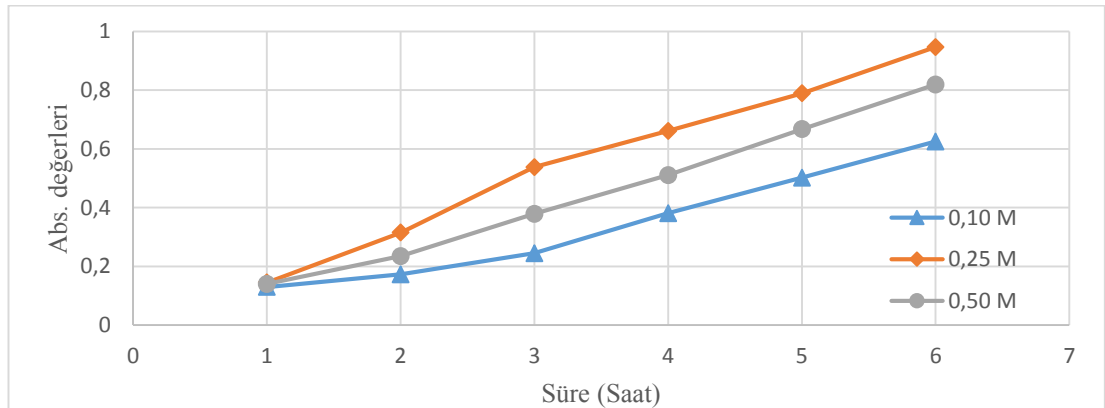
Şekil 4.5. Deney sonundaki hücre fotoğrafı

## BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

Sodyum humatın (humik asit ve fulvik asit) seyreltik sulu çözeltilerinden, polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonuna etki eden, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı gibi deneysel parametreler deneysel olarak incelenmiştir.

Tablo 5.1. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

NaOH Abs. değerleri (254nm)			
Süre (Saat)	0,10M NaOH çözeltisi	0,25M NaOH çözeltisi	0,50M NaOH çözeltisi
1	0,13	0,145	0,14
2	0,173	0,315	0,235
3	0,245	0,538	0,379
4	0,381	0,661	0,511
5	0,502	0,789	0,667
6	0,625	0,947	0,819

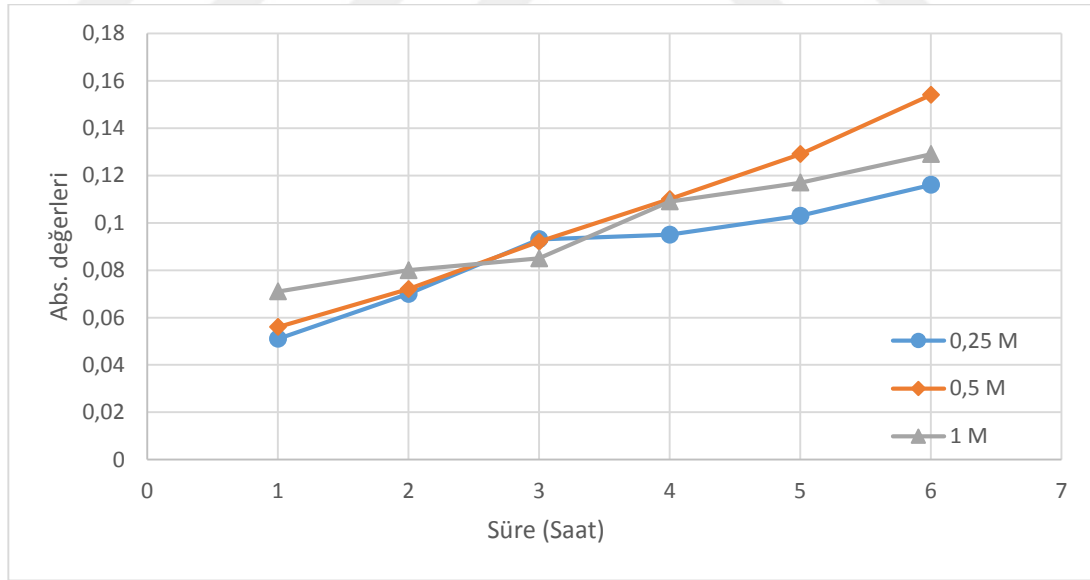


Şekil 5.1. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

- Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi Şekil 5.1. ve Tablo 5.1.'de gösterilmiştir. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu yükseldikçe ekstraksiyon hızının arttığı görülmektedir. Konsantrasyon yüksek olduğu zamanlarda sıyırma çözeltisi membran fazı geçerek besleme çözeltisinin pH'sını yükselterek ekstraksiyonu engellemekte ve durdurmaktadır.

Tablo 5.2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Süre (Saat)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Abs. değerleri (254nm)		
	0,25M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisi	0,50M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisi	1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> çözeltisi
1	0,051	0,056	0,071
2	0,07	0,072	0,08
3	0,093	0,092	0,085
4	0,095	0,11	0,109
5	0,103	0,129	0,117
6	0,116	0,154	0,129



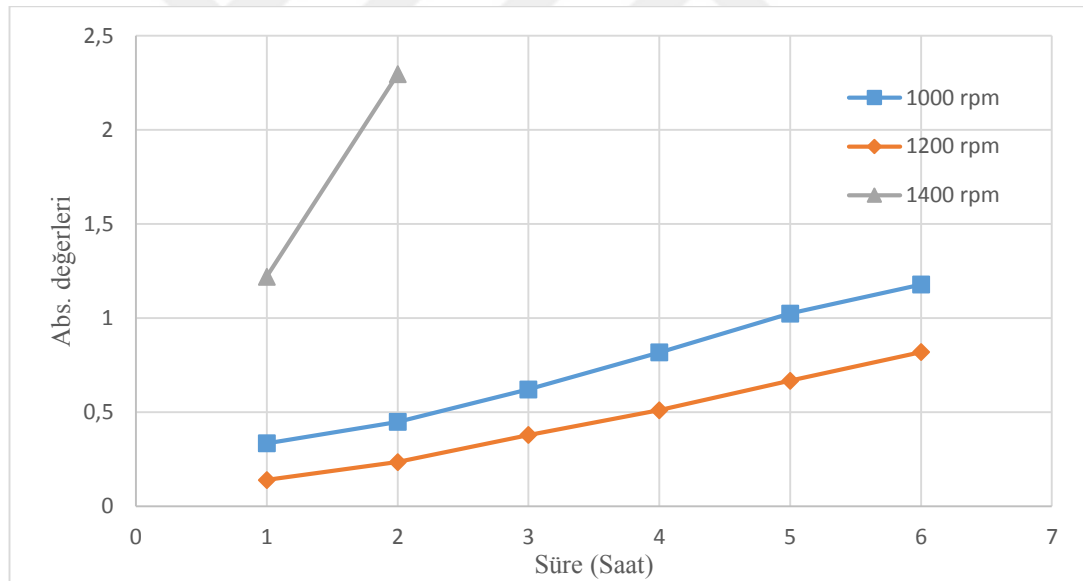
Şekil 5.2. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

- Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 5.2. ve Tablo 5.2.'de gösterilmiştir. Şekil ve tabloda görüldüğü gibi en uygun sıyırma

çözültüsü cinsi sodyum hidroksittir (NaOH). Sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verim oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Tablo 5.3. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL

Karıştırma hızları Abs. değerleri (254nm)			
Süre (Saat)	1000 devir/dakika	1200 devir/dakika	1400 devir/dakika
1	0,335	0,14	1,22
2	0,449	0,235	2,295
3	0,621	0,379	membran yırtılır
4	0,818	0,511	membran yırtılır
5	1,024	0,667	membran yırtılır
6	1,178	0,819	membran yırtılır

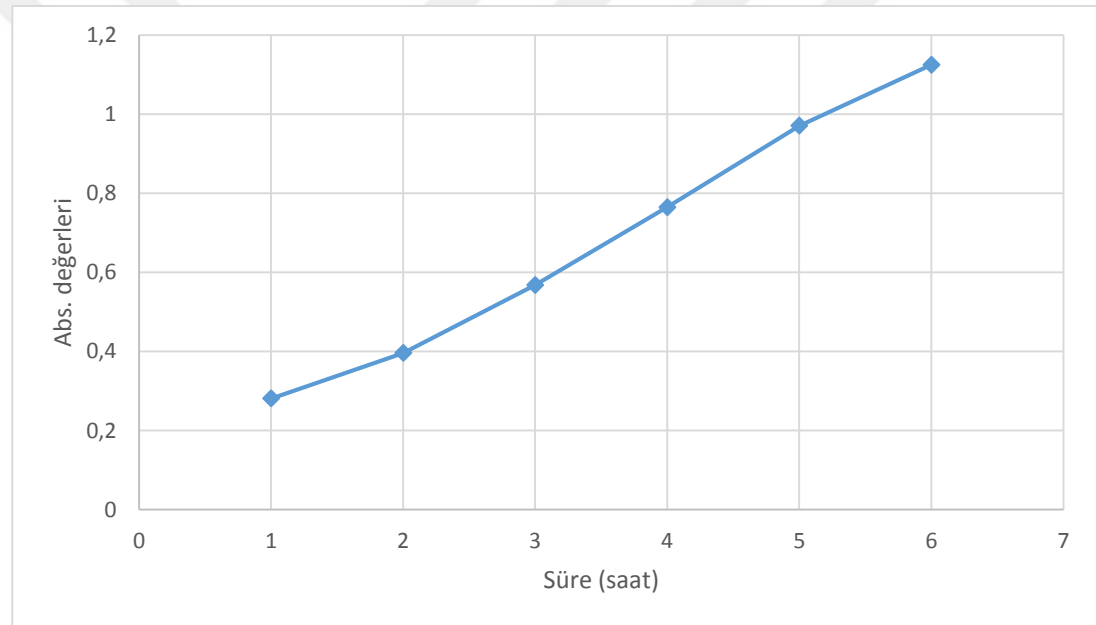


Şekil 5.3. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL

- Karıştırma hızlarının ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 5.3. ve Tablo 5.3.'de gösterilmiştir. Şekil ve tabloda görüldüğü gibi en uygun karıştırma hızı 1000 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Diğer karıştırma hızlarında 1200 devirde verim çok düşük kalırken 1400 devirde membran yırtılmıştır.

Tablo 5.4. Optimum şartlar ekstraksiyon hızı: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Sıyırma konstrasyonu: 0,25M, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL Karıştırma hızı; 1000 dev/dak

Optimum deney sonuçları	
Süre (Saat)	Abs. değerleri
1	0,281
2	0,396
3	0,568
4	0,765
5	0,971
6	1,125

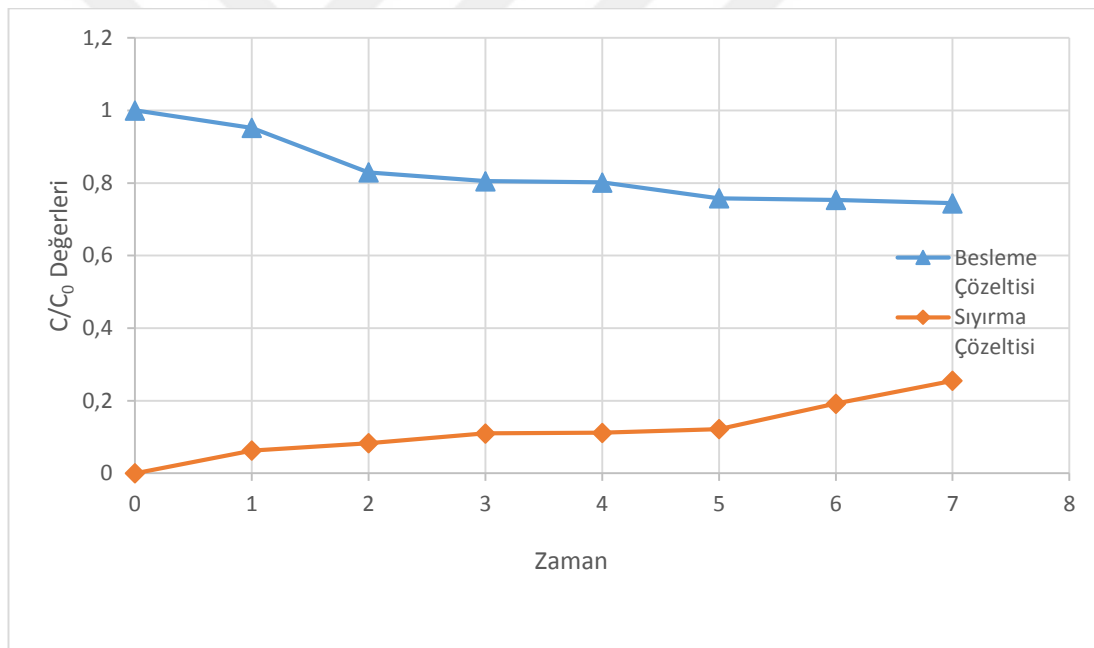


Şekil 5.4. Optimum şartlar ekstraksiyon hızı: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL Karıştırma hızı; 1000 dev/dak.

- Optimum şartlarda gerçekleştirilen deneyler Şekil 5.4. ve Tablo 5.4.’de gösterilmektedir. Düşük karıştırma hızları ve düşük konsantrasyonlarda ekstraksiyon hızının artmakta olduğu gösterilmiştir. Ekstraksiyon hızının artmasıyla verimde artmaktadır.

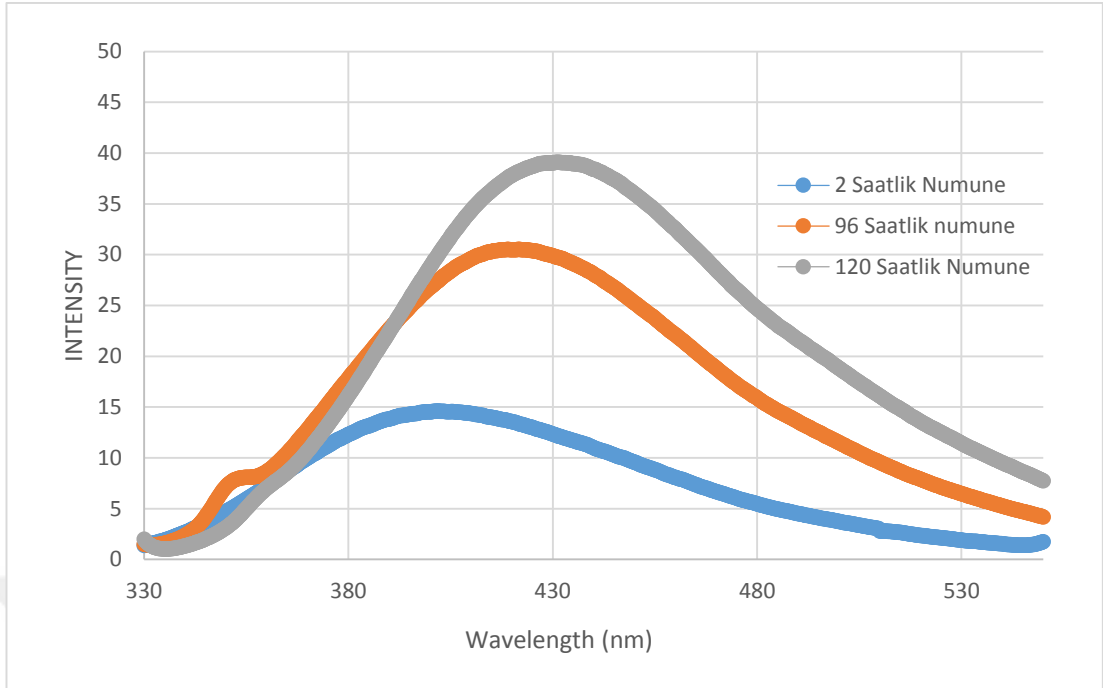
Tablo 5.5. Saf humik asit ekstraksiyonu: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Saf humik asit (42 ppm), Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

Saf humik asit ekstraksiyonu				
Besleme çözeltisi(42 ppm humik asit çözeltisi)			Sıyırma çözeltisi (NaOH çözeltisi)	
Süre(Saat)	C(mg/L)	C/C <sub>0</sub> (-)	C(mg/L)	C/C <sub>0</sub> (-)
0	41,976	1	0	0
1	39,961	0,951	2,635	0,062
2	34,806	0,829	3,448	0,083
3	33,798	0,805	4,612	0,109
4	31,643	0,801	4,689	0,111
5	31,821	0,758	5,116	0,121
6	31,627	0,753	8,062	0,192



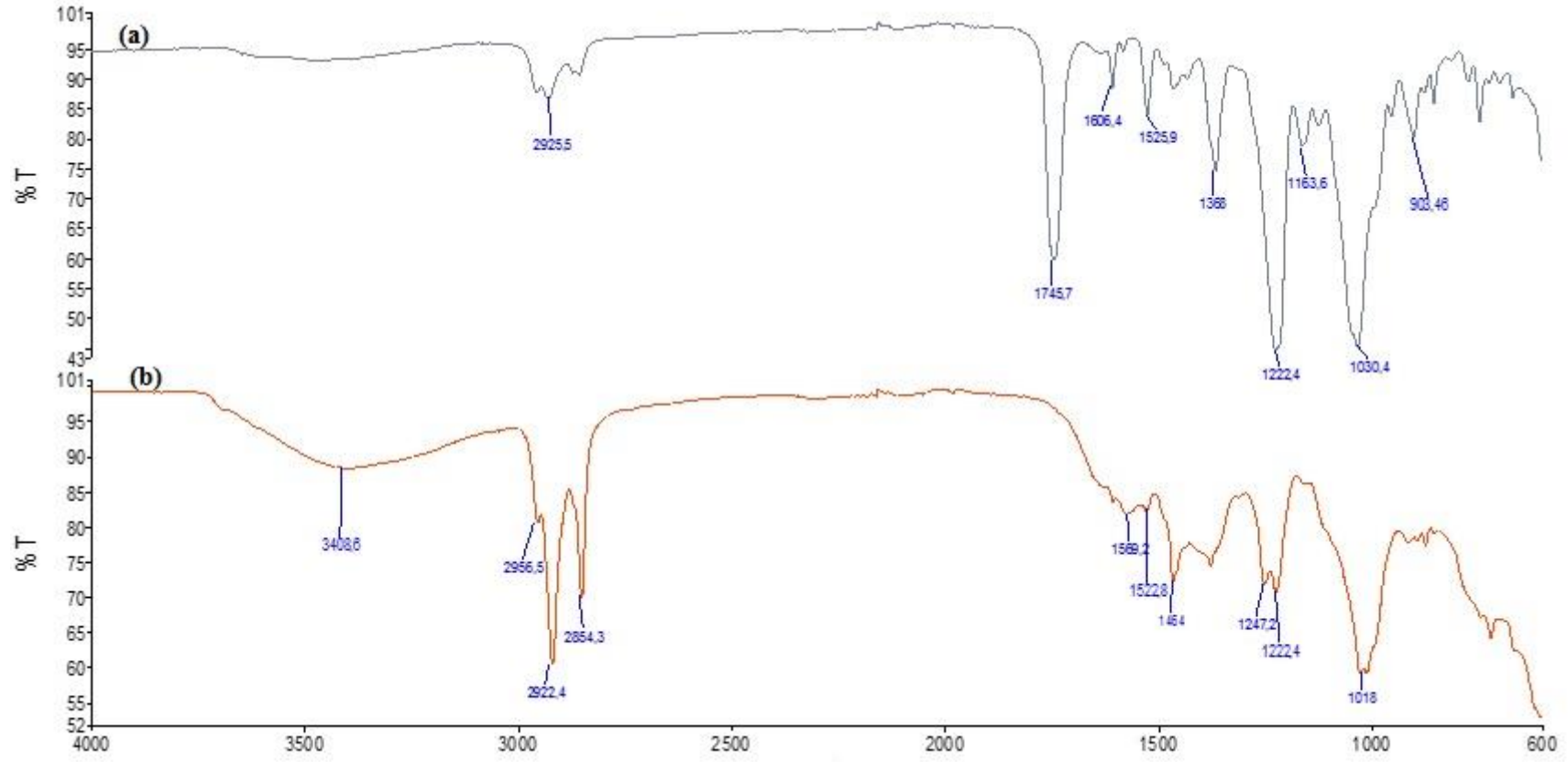
Şekil 5.5. Saf humik asit ekstraksiyon grafiği: Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan, Besleme çözeltisi: Saf humik asit (42 ppm), Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak

- Saf humik asit ekstraksiyonuna ait veriler Şekil 5.5. ve Tablo 5.5.’de gösterilmiştir. Saf humik asidin membranlardan geçişi sağlanmıştır. 6 saat boyunca elde edilen verim %25 olarak gösterilmiştir.

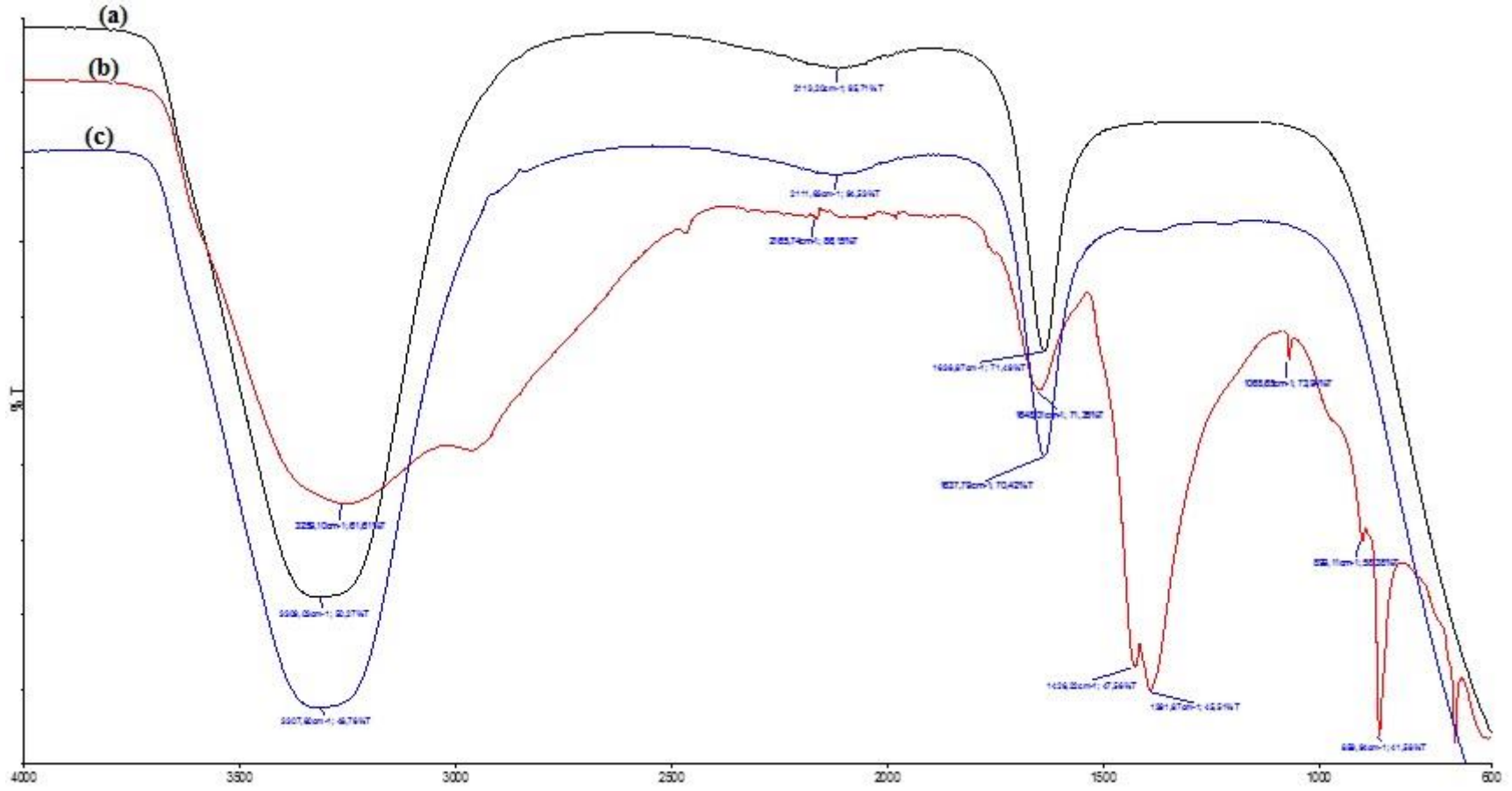


Şekil 5.6. Humik asit ve fulvik aside ait floresans spektrumu: (2, 96, 120 saatlik numuneler için) Polymer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklormetan Besleme çözeltisi: Na-Humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı; 1200 dev/dak.

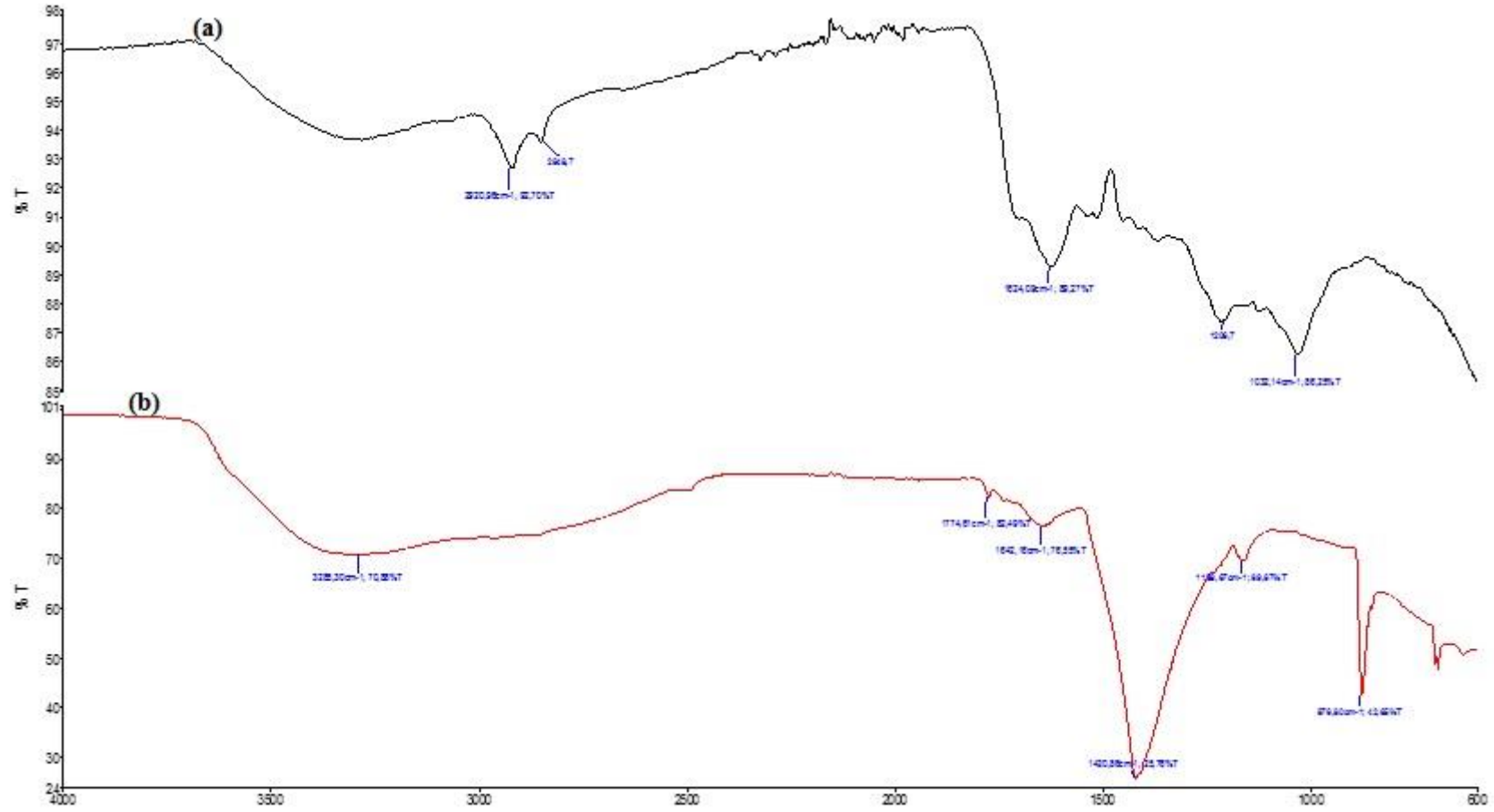
- Floresans spektroskopisi Şekil 5.6.'da gösterilmiştir. R. Artinger ve arkadaşları [42] yaptıkları çalışmada genel olarak humik asidin floresans yoğunluğunun fulvik asitten daha az olduğunu ayrıca fulvik asitlerin biraz daha uzun dalga boyuna kaydığını belirtmişlerdir. Floresans spektrumları ve fulvik asitlerin hidrodinamik boyutları arasındaki bağlantı ayrıca floresans spektrumların humik maddelerin kaynağı hakkında bazı bilgileri sağlayabileceğini göstermişlerdir. Ayrıca floresans spektroskopisinin fulvik asitlerin kökenlerinin belirlenmesinde ek bir yöntem olabileceğini ifade etmişlerdir. Şekil 5.6.'da fulvik asit olarak düşünülen 2 saatlik pikin daha geniş bir dalga boyunda bulunduğunu ve son numune olarak düşünülen humik asidin daha dar bir dalga boyunda olduğu görülmektedir. Şekil 5.6.'daki fulvik asit ve humik asit floresans spektrumu R. Artinger ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarla uyumluluk göstermektedir.



Şekil 5.7. a) Deney öncesi membran yüzeyi (CTA/Aliquat 336/TBP/2-NPPE) [50], b) 0,25M NaOH-1200 dev/dak deney sonrasındaki membran yüzeyinin FT-IR görüntüleri

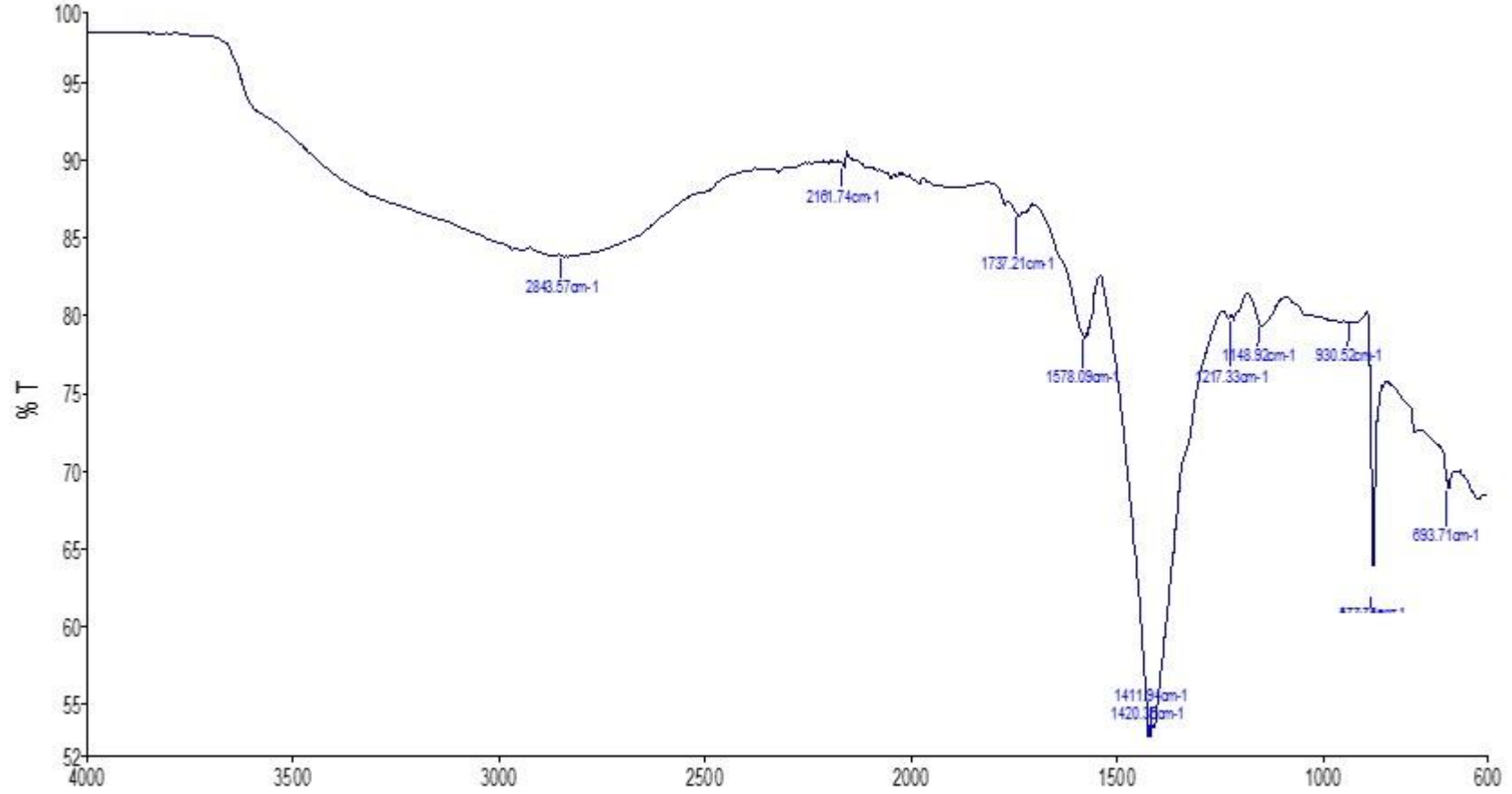


Şekil 5.8. a) Besleme fulvik asit, b) 2 saat sonra sıyırma fulvik asit, c) 24 saat sonrası sıyırma fulvik asit FTIR görüntüleri

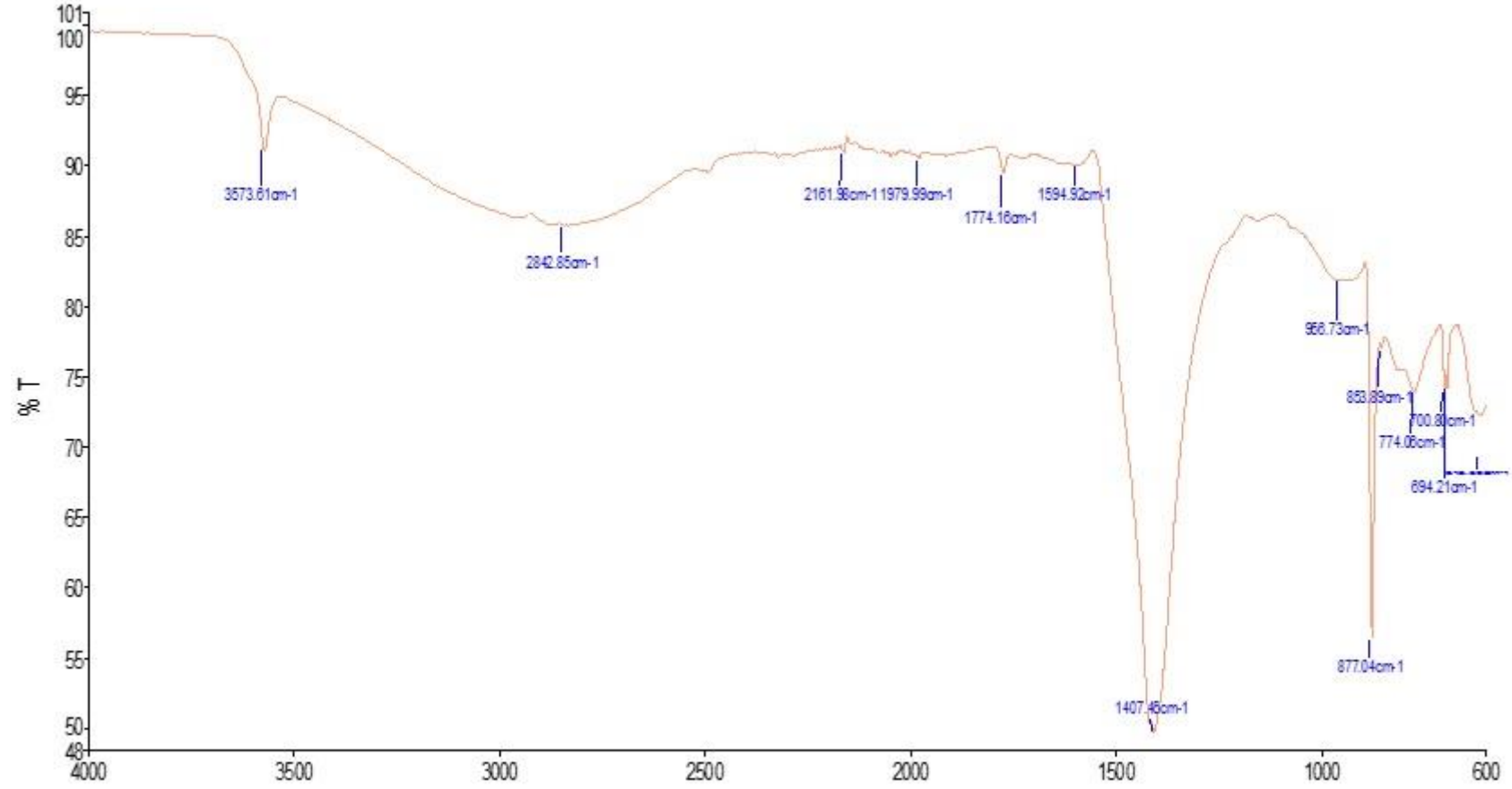


Şekil 5.9. a) Humik asit, b) deney sonu sıyırma fazı humik asit FTIR görüntüleri

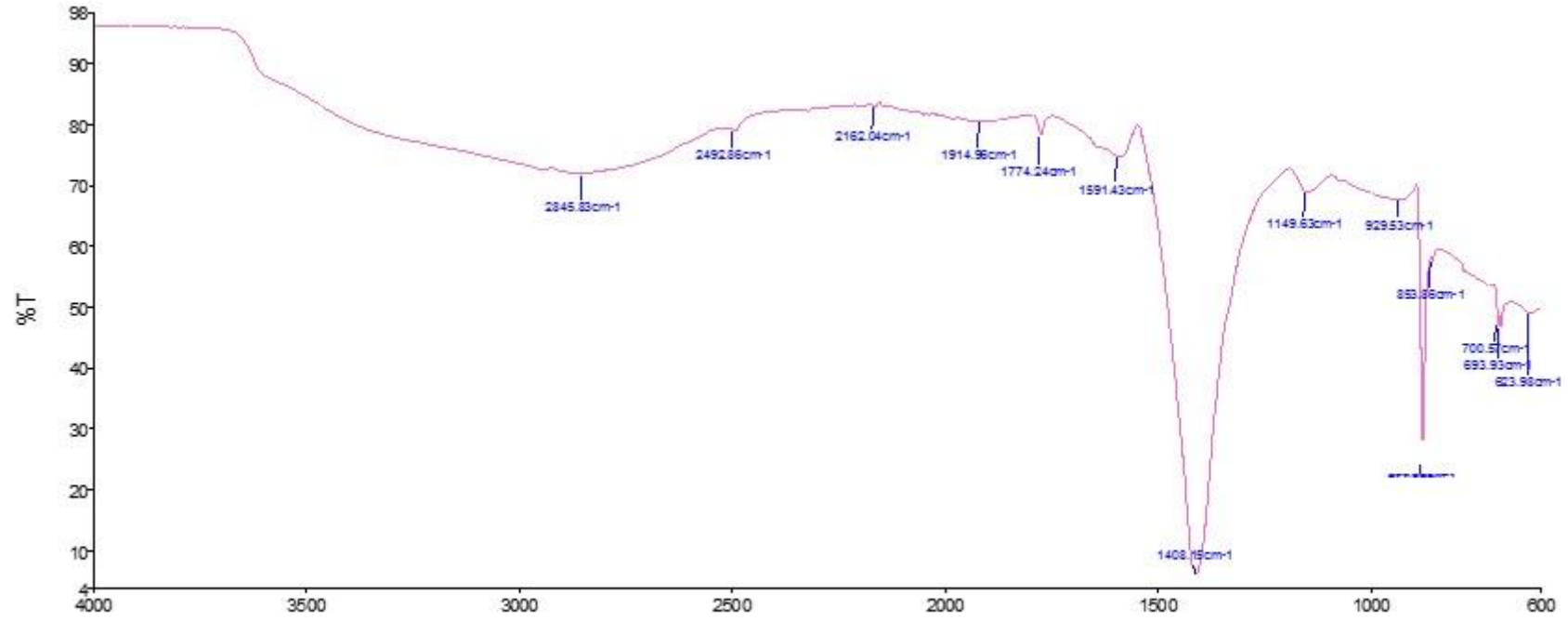
- Şekil 5.7.'de CTA-TBP-Aliquat 336 ve 2-NPPE'ye ait FT-IR görüntüsündeki  $2927\text{ cm}^{-1}$  'deki band  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$  içerisindeki C-H gerilme titreşim bandı olarak atfedilmiştir.  $1738\text{ cm}^{-1}$ 'deki band ise CTA içerisindeki C=O gerilme titreşim bandına aittir.  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant -OH grubundan ve  $2920\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik gruplardan kaynaklanmaktadır.  $1560\text{ cm}^{-1}$ 'deki band  $\text{COO}^-$ ,  $-\text{C-NO}_2$  ve C=C bağlarından kaynaklanabilmektedir.
- Şekil 5.8.'de fulvik aside ait FT-IR görüntüsünde  $3330\text{ cm}^{-1}$  civarında gelen geniş pik hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarından kaynaklanabilir.  $1640\text{ cm}^{-1}$  gelen keskin pik doymamış C=C yapısı (aromatik C=C,  $\text{COO}^-$ , C=O) amid gruplarının C=O grupları ve kinon ketonların C=O bağları nitrat ve nitritlerin katkılarından kaynaklanabilir.
- Şekil 5.9.'da humik aside ait FT-IR görüntüsü  $3285\text{ cm}^{-1}$  gelen geniş pik hidrojen bağı yapmış hidroksil gruplarından,  $1640\text{ cm}^{-1}$  gelen keskin pik doymamış C=C yapısı (aromatik C=C,  $\text{COO}^-$ , C=O) amid gruplarının C=O grupları ve kinon ketonların C=O bağları nitrat ve nitritlerin katkılarından kaynaklanabilir.  $1420\text{ cm}^{-1}$  fenolik OH bozunması, C-H gerilmeleri, primer amidlerin C-N bandı ve  $\text{COO}^-$  gibi gruplardan katkılar olarak meydana gelmiş olabilir.  $1160\text{ cm}^{-1}$  gelen keskin pik alifatik  $\text{CH}_2$ , OH simetrik bağından ya da çeşitli grupların C-O gerilmelerinden kaynaklanabilir.



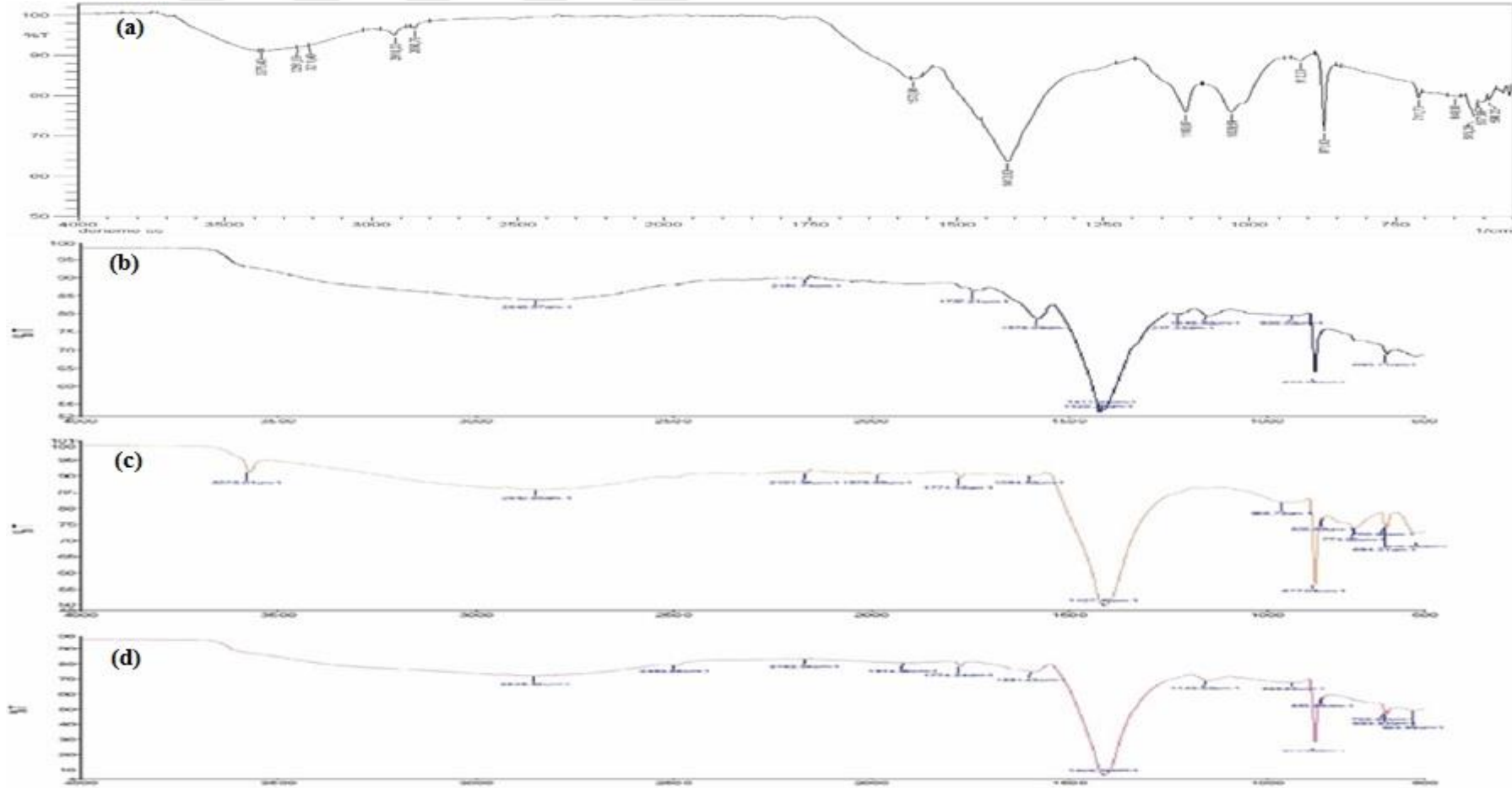
Şekil 5.10. Sodyum humat deney sonu besleme çözeltisi FTIR görüntüsü (dondurma yöntemi)



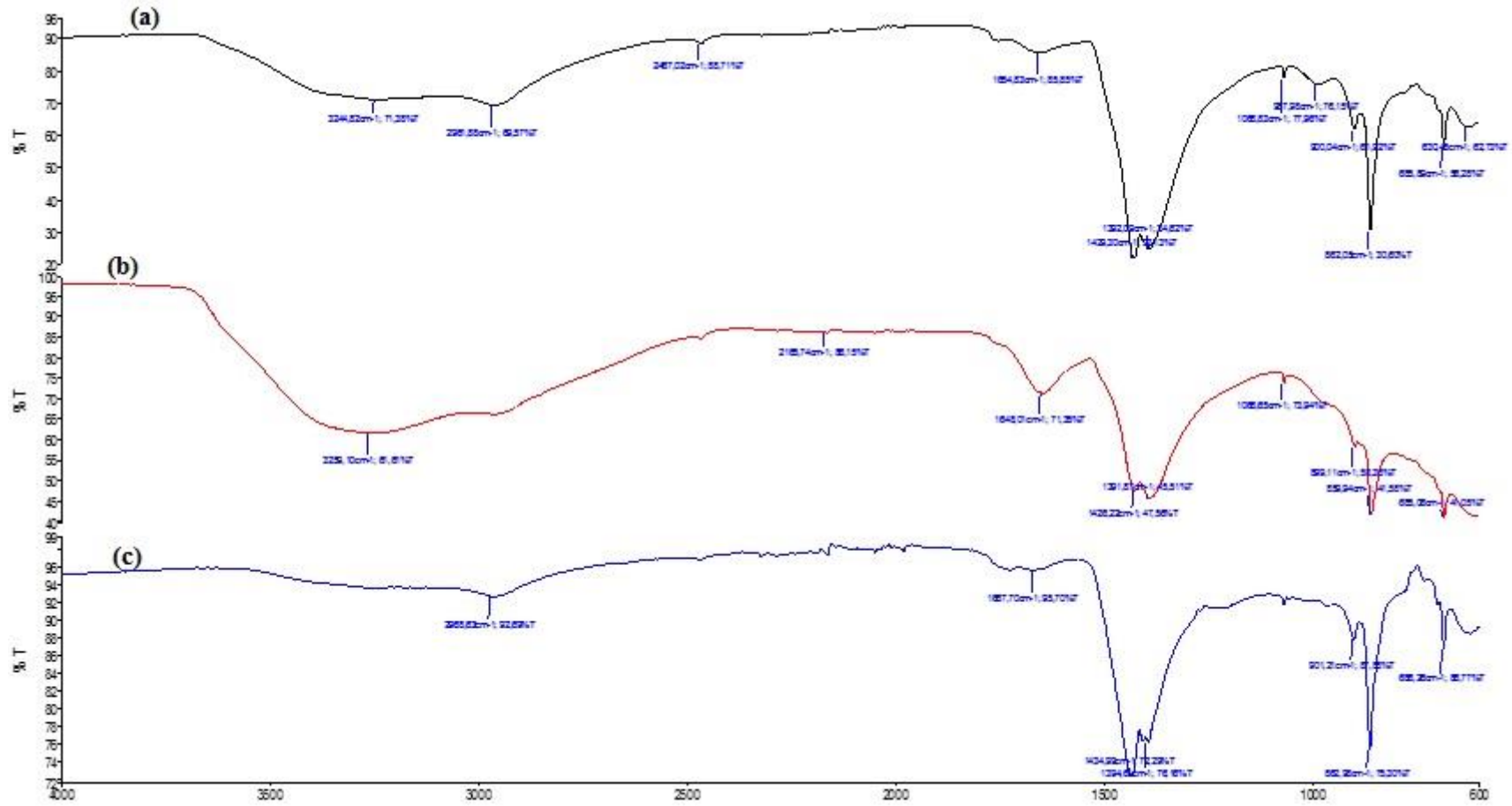
Şekil 5.11. Sodyum humat 2 saatlik sıyrma çözeltisi FTIR görüntüsü (dondurma yöntemi)



Şekil 5.12. Sodyum humat 3 günlük deney sonrası sıyrma çözeltisi FTIR görüntüsü (dondurma yöntemi)

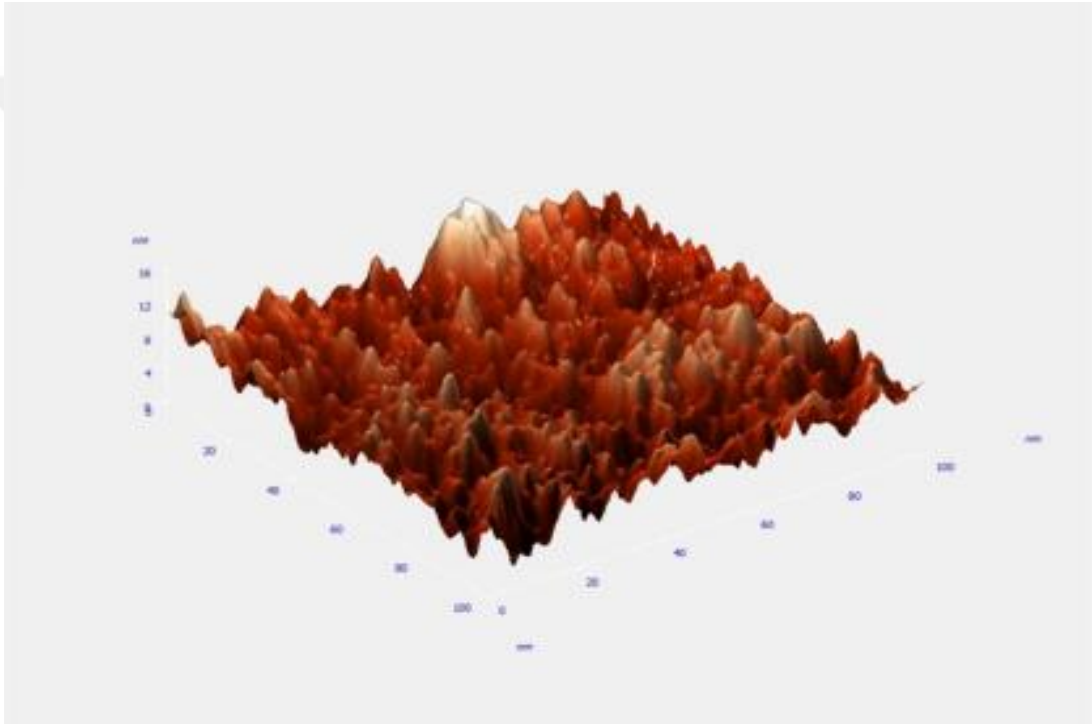


Şekil 5.13. a) Sodyum Humat başlangıç, (b) sodyum humat deney sonu besleme çözeltisi, c) sodyum humat 2 saatlik sıyırma çözeltisi, d) sodyum humat 3 günlük deney sonrası sıyırma çözeltisi FTIR görüntüleri (dondurma yöntemi)

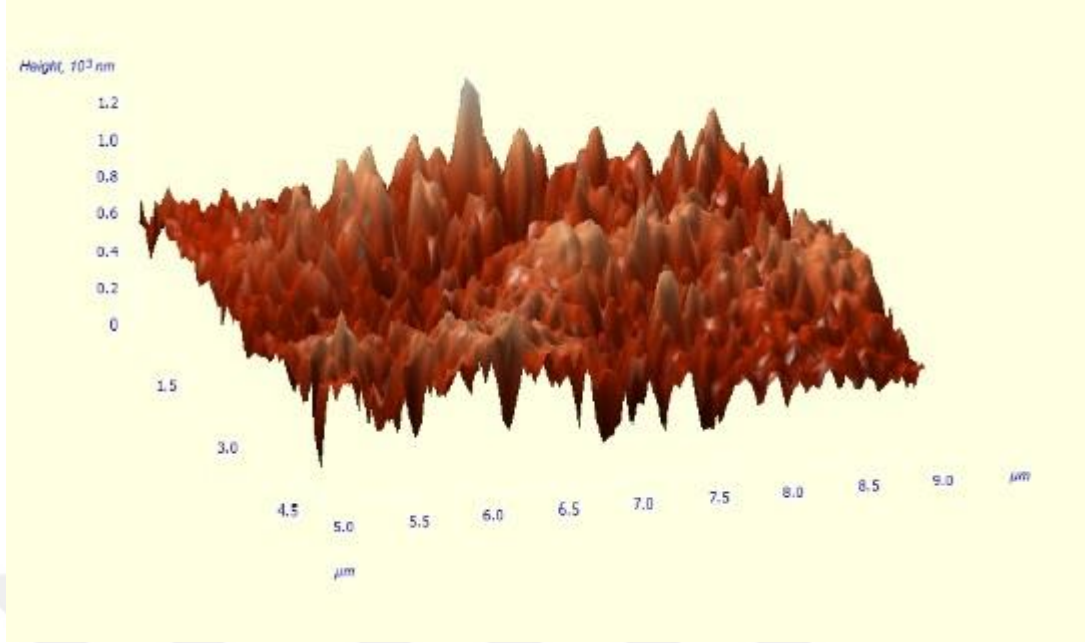


Şekil 5.14. Buharlaştırma yöntemi ile elde edilen; a) deney sonu sıyrma çözeltisi, b) 2 saat sonra sıyrma fulvik asit, c) 10 saat sonra sıyrma çözeltisinin FT-IR görüntüleri

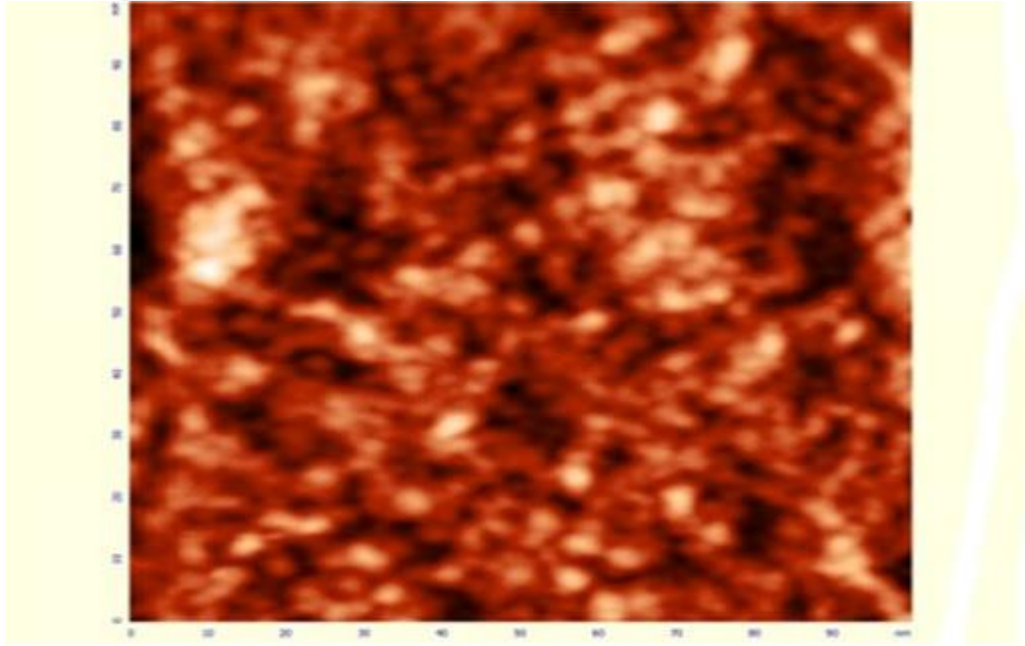
- Şekil 5.10., Şekil 5.11. ve Şekil 5.12, Şekil 5.13’de karşılaştırma amaçlı bir araya konulmuştur. Burada (c)’de gösterilen spektrumda 2 saat sonunda sıyırma çözeltisinin dondurulmasıyla elde edilen ürünün FT-IR’nda  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında  $-\text{OH}$  kaynaklı pik daha belirgindir. Şekil 5.14.’de ise deney sonu sıyırma çözeltilerinin buharlaştırma yöntemi ile elde edilen FT-IR görüntüleridir. Dondurma yönetimi ile edilen FT-IR görüntüsünde  $1420\text{ cm}^{-1}$ ’deki pik buharlaştırma yönetimi ile karşılaştırıldığında dondurma yönteminde bir ayırt edici özellik gözlenmemiştir.



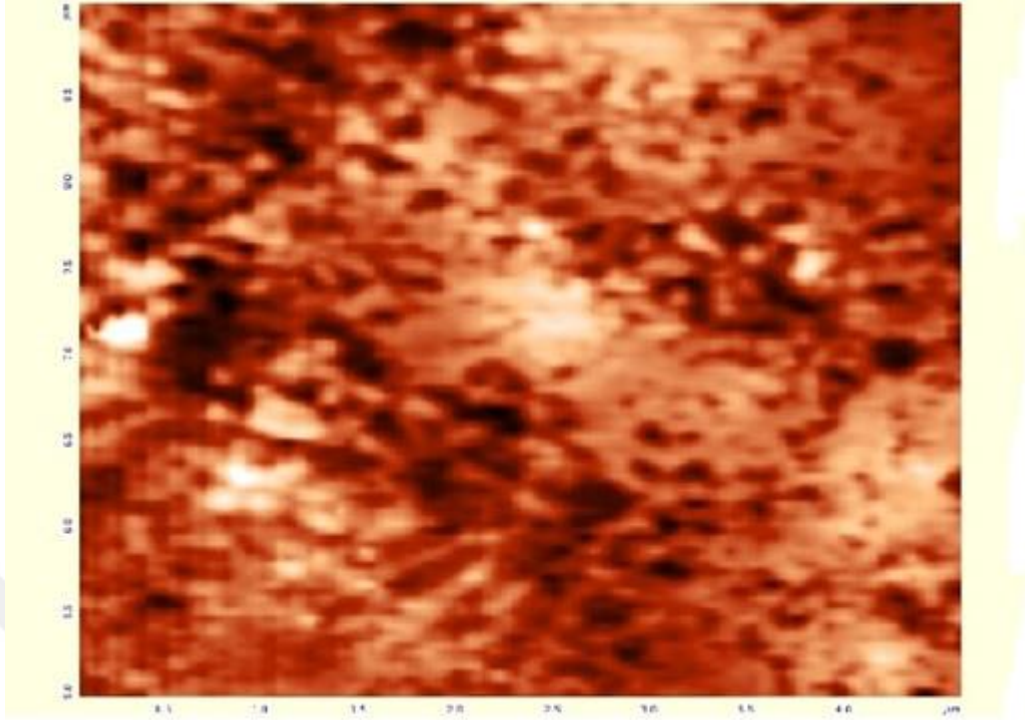
Şekil 5.15. CTA/Aliquat 336/2-NPPE ve TBP’ye ait AFM görüntüsü 3 boyutlu [50]



Şekil 5.16. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin AFM görüntüsü 3 boyutlu

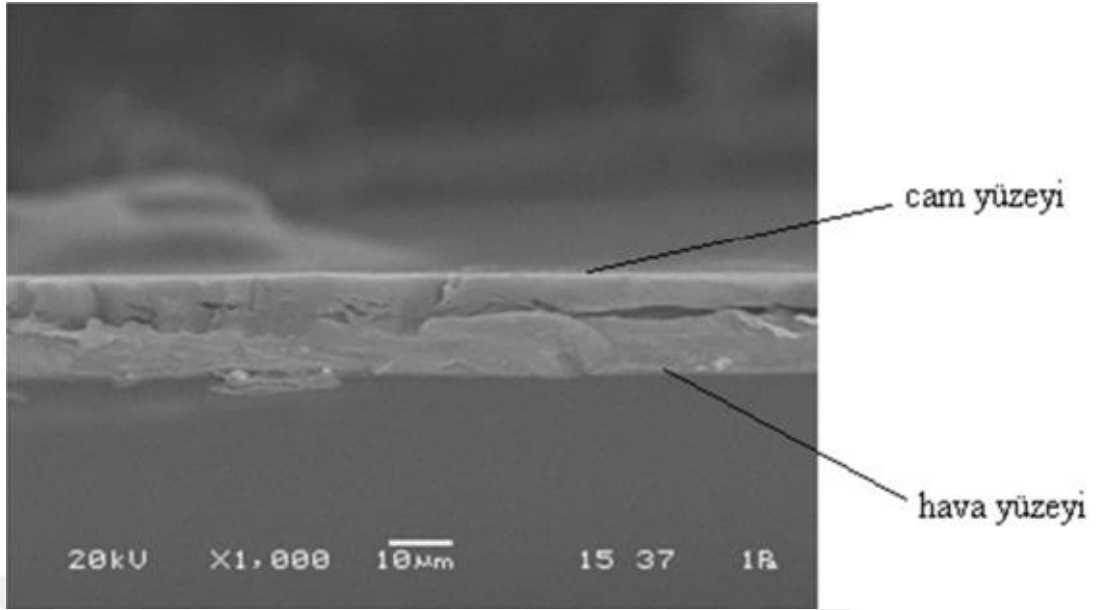


Şekil 5.17. CTA/Aliquat 336/2-NPPE ve TBP'ye ait AFM görüntüsü 2 boyutlu [50]

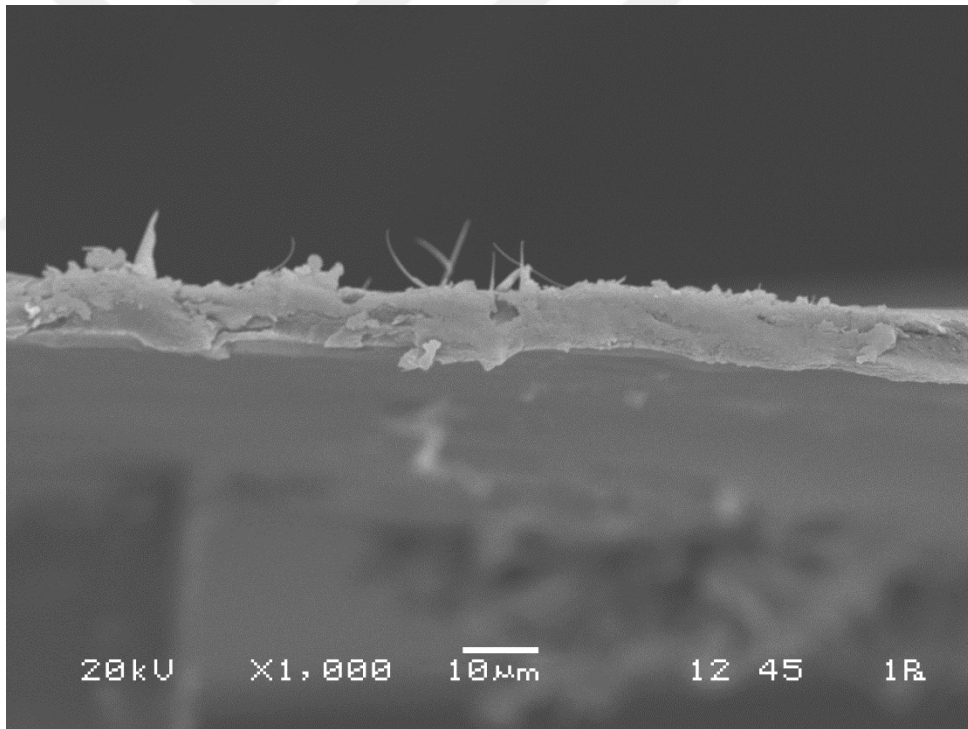


Şekil 5.18. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin AFM görüntüsü 2 boyutlu

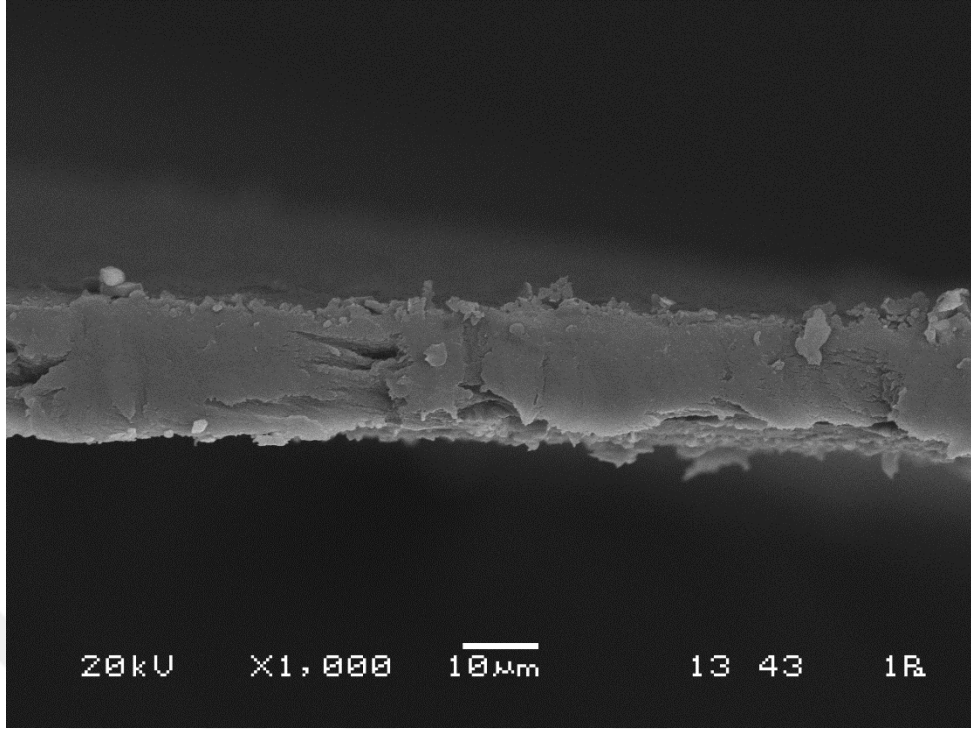
- Deney sonrası elde edilen membranların yüzeyinin AFM görüntüleri 2 boyutlu ve 3 boyutlu olmak üzere Şekil 5.15., Şekil 5.16., Şekil 5.17. ve Şekil 5.18.’de gösterilmiştir. Şekil 5.15. ve Şekil 5.17.’de CTA/2-NPPE/Aliquat 336/TBP’e ait membranın 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleridir. Şekil 5.16. ve Şekil 5.18. fulvik asit ait 2 boyutlu ve 3 boyutlu AFM görüntüleridir. Kim H. Tan [52] Toprak kimyasının ilkeleri adlı kitabında humik asit AFM görüntülerini fenol halkalı yapılar ve çıkıntılı görülen çeşitli boyutlarda yan zincirler şeklinde olduğunu belirtmiştir. Şekil 5.15.’deki homojen olan görüntü Şekil 5.16.’da birikimlerden dolayı homojen yapı bozulmuştur. Deneyler sonrası elde edilen AFM görüntüleri benzer şekilde tanımlanmış olarak SEM görüntüleri ile desteklenmiştir.



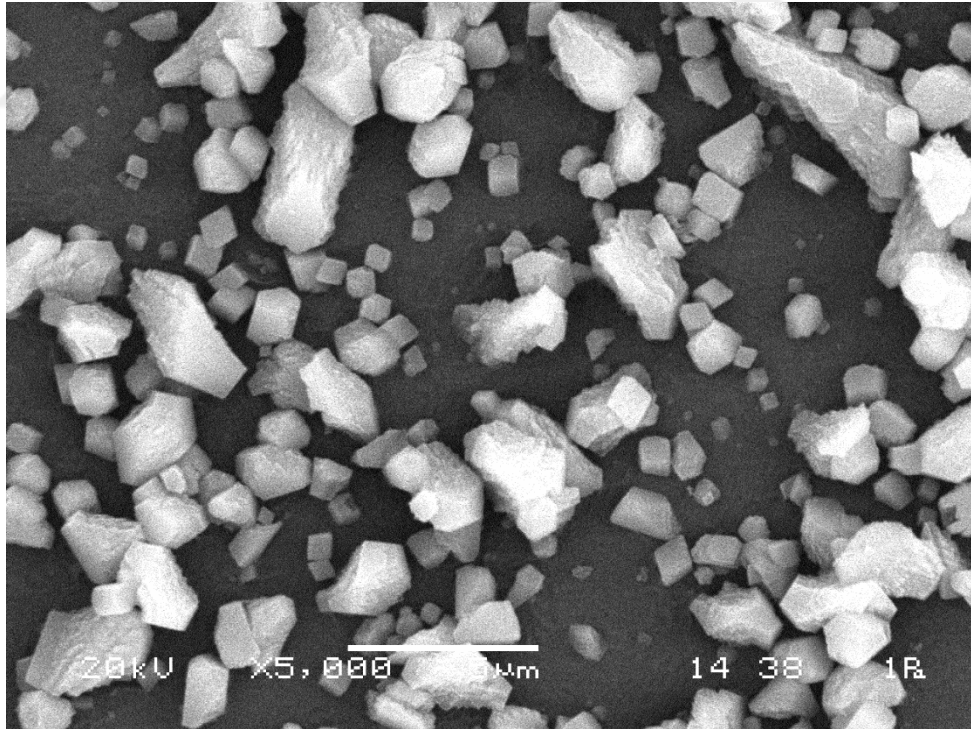
Şekil 5.19. CTA/Aliquat 336/2-NPPE ve TBP'ye ait SEM görüntüsü [50]



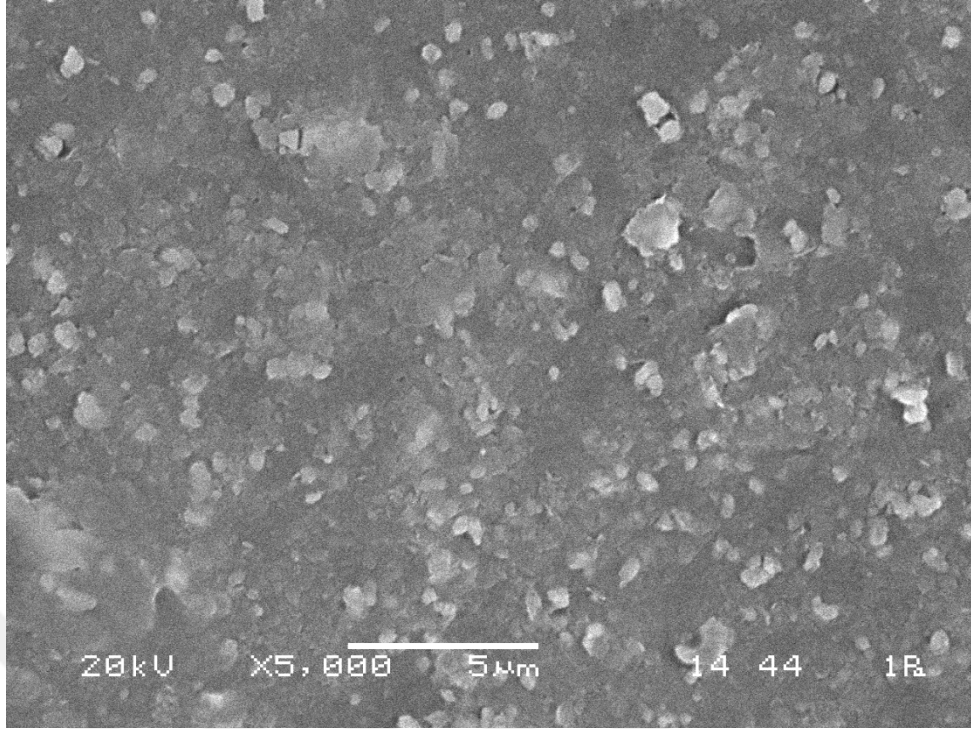
Şekil 5.20. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin yan kesit SEM görüntüsü



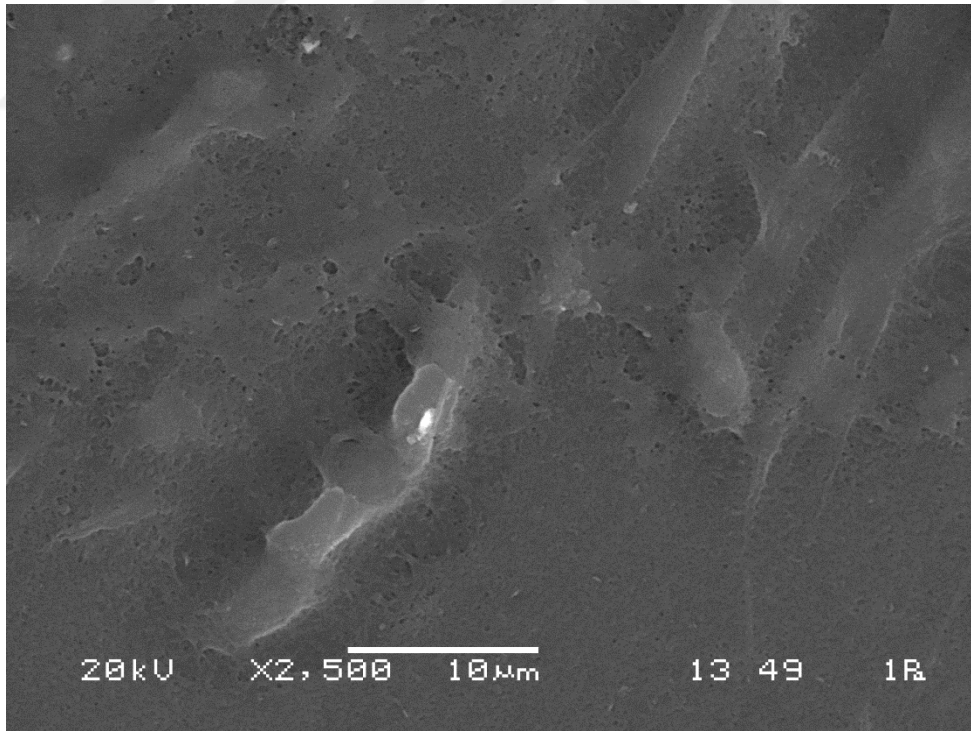
Şekil 5.21. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin yan kesit SEM görüntüsü



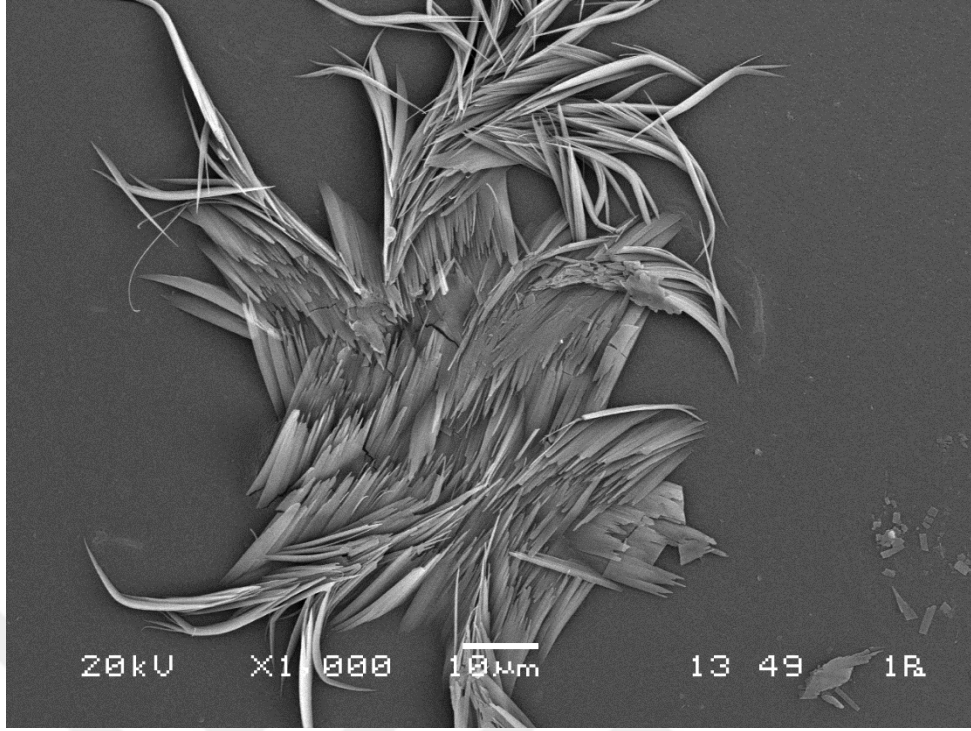
Şekil 5.22. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin arka kesit SEM görüntüsü



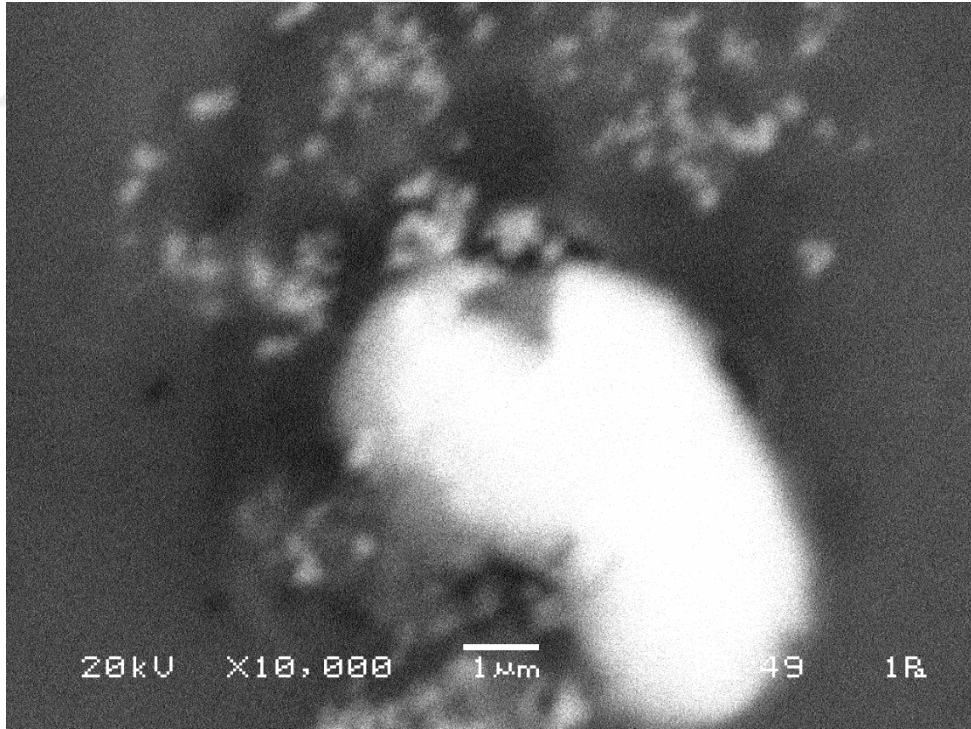
Şekil 5.23. Deney sonrası sodyum humata ait membran yüzeyinin ön kesit SEM görüntüsü



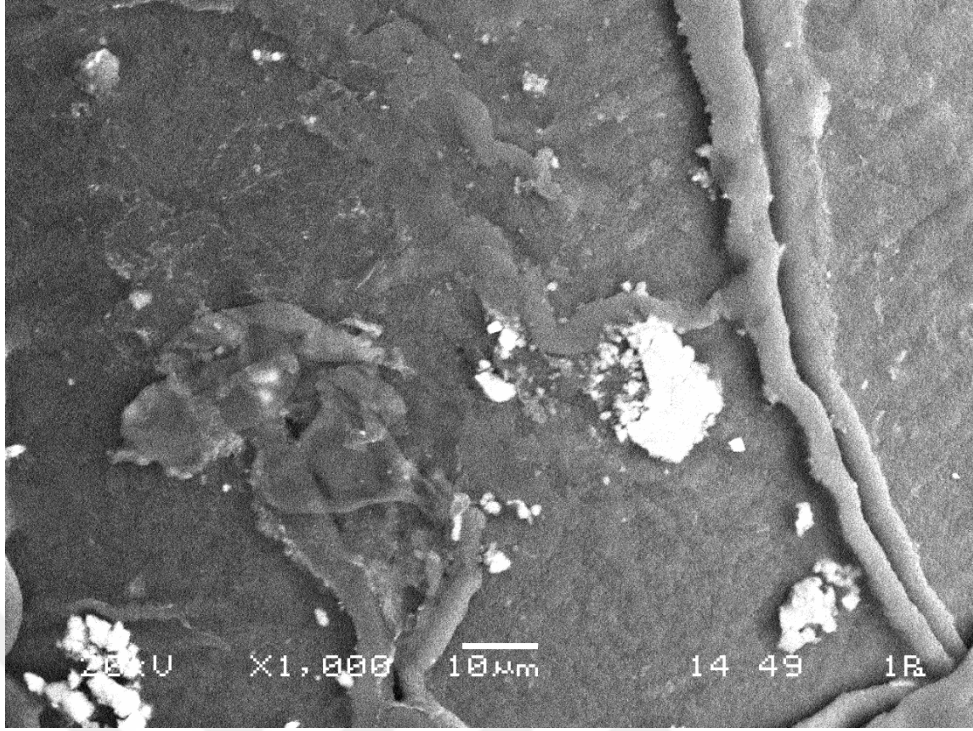
Şekil 5.24. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin ön kesit SEM görüntüsü



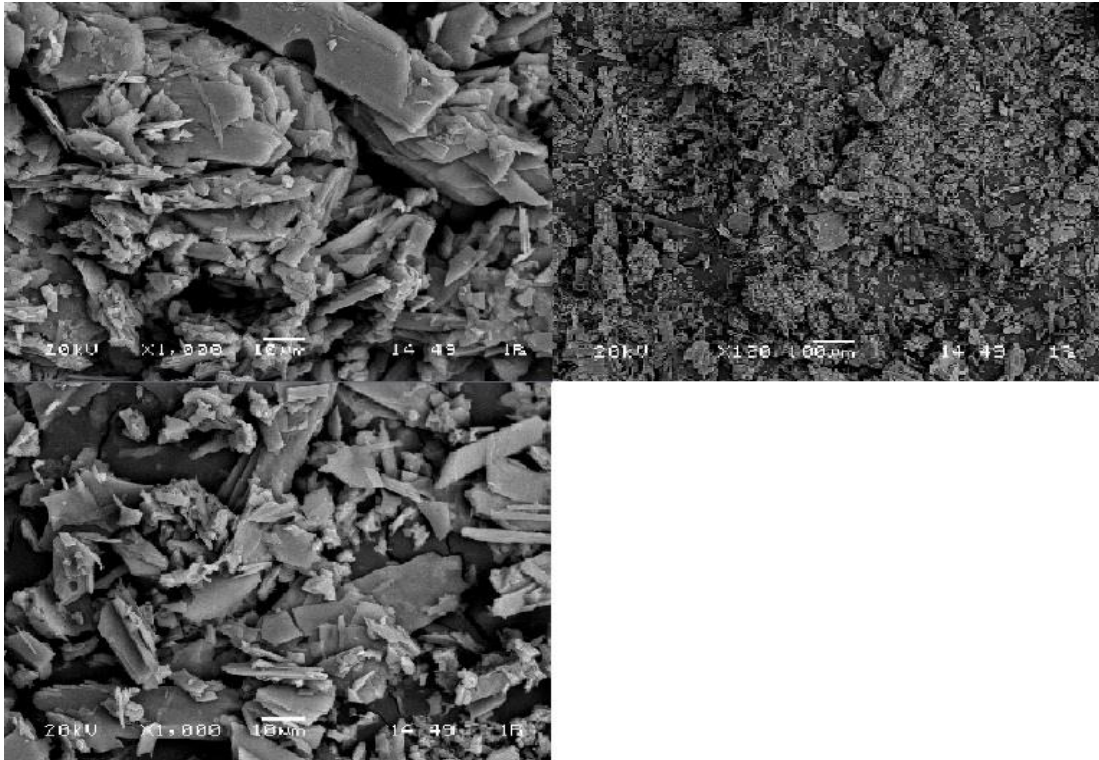
Şekil 5.25. Saf humik asidin ekstraksiyonu sonucu membran yüzeyinin SEM görüntüsü



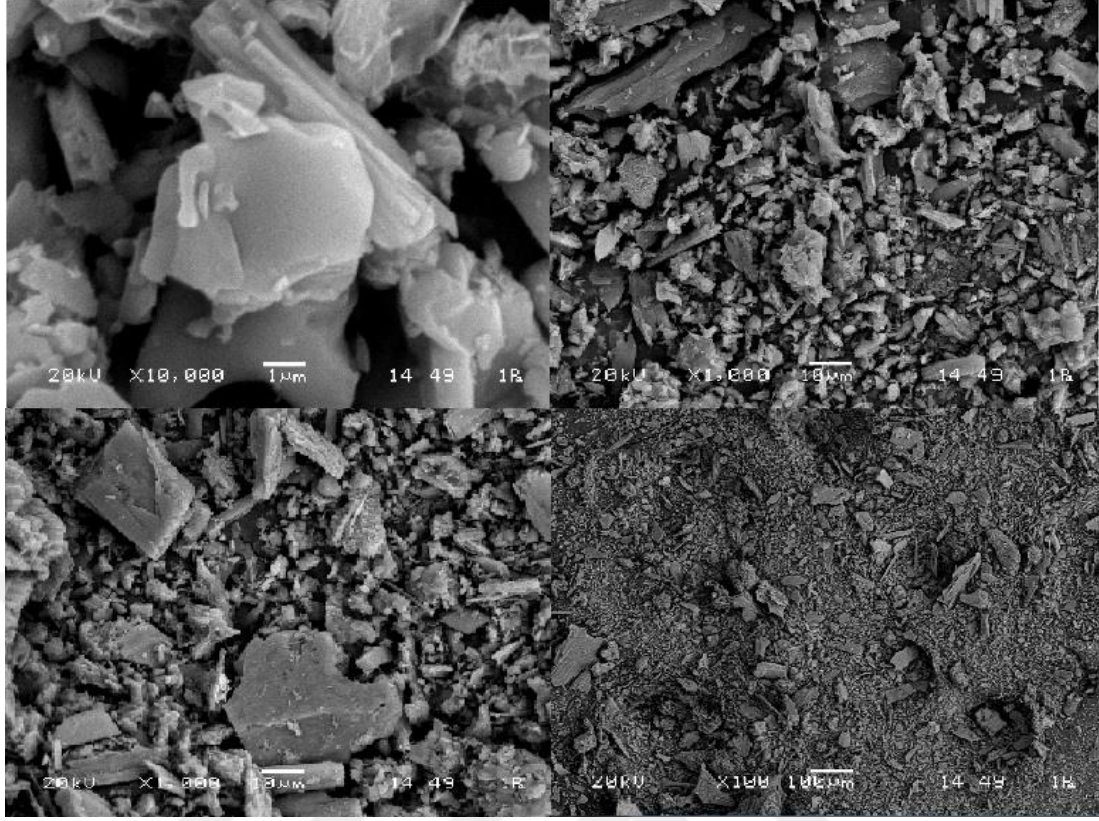
Şekil 5.26. Deney sonrası humik aside ait membran yüzeyinin SEM görüntüsü



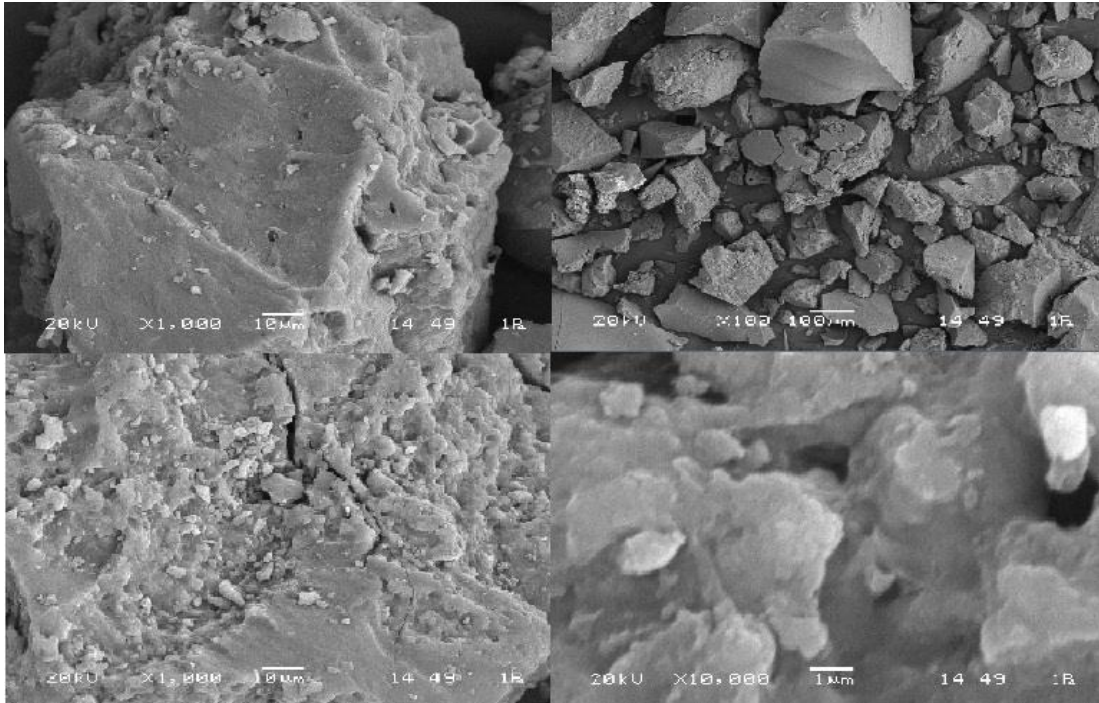
Şekil 5.27. Deney sonrası fulvik aside ait membran yüzeyinin SEM görüntüsü



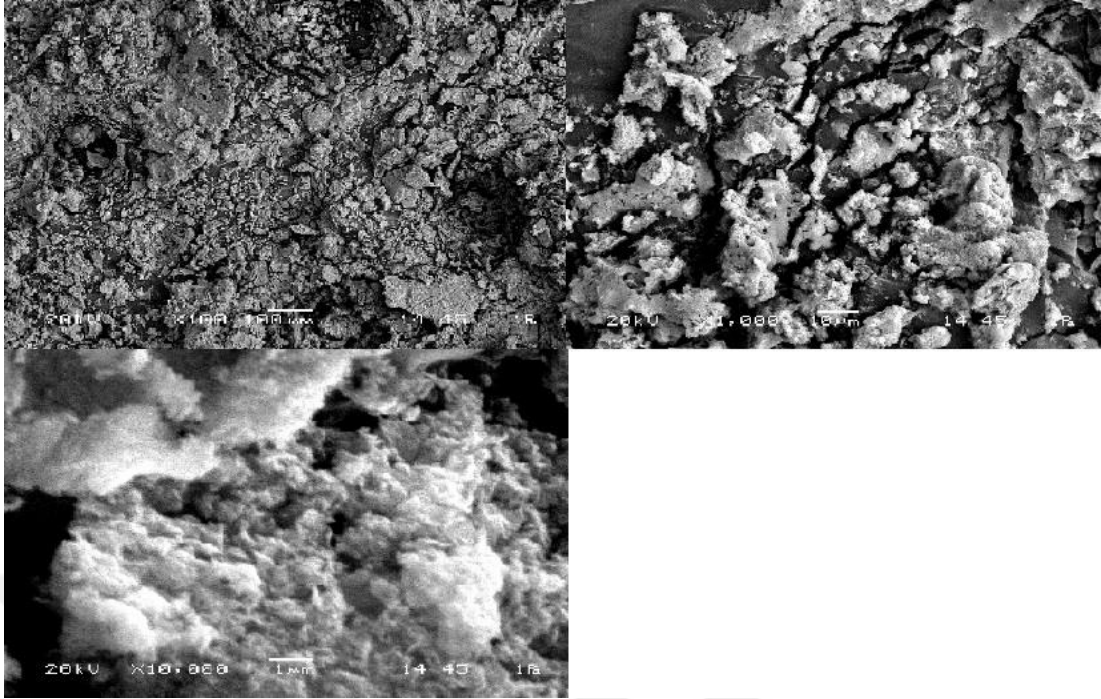
Şekil 5.28. Deney sonrası besleme çözeltisinin suyun buharlaştırılması ile elde edilen numuneye ait SEM görüntüleri



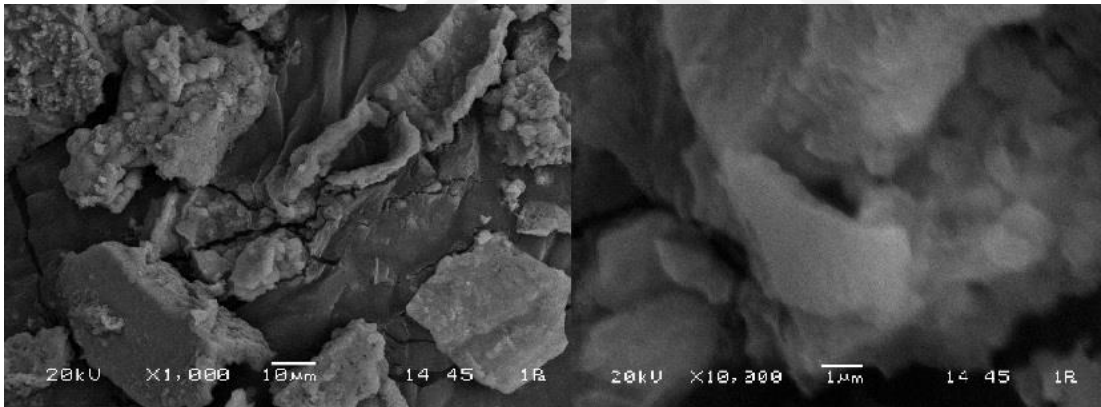
Şekil 5.29. Sodyum humat 10 saatlik deney sonrası elde edilen sıyrma çözeltisinin SEM görüntüleri



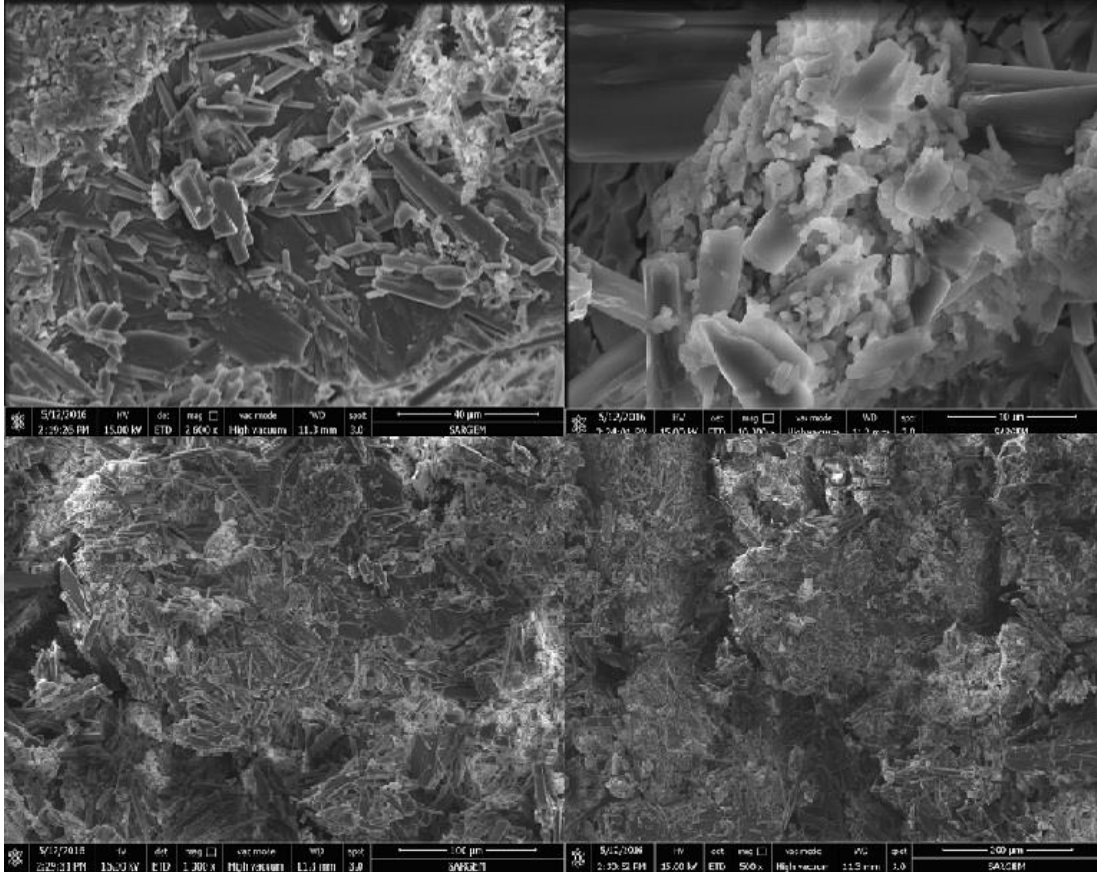
Şekil 5.30. Besleme çözeltisi: Saf humik asit, Sıyrma çözeltisi: NaOH deney sonundaki sıyrma çözeltisinin suyu uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 5.31. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH 3 gün sonundaki sıyırma çözeltisinin dondurulması ile elde edilen humik aside benzer numunenin SEM görüntüsü



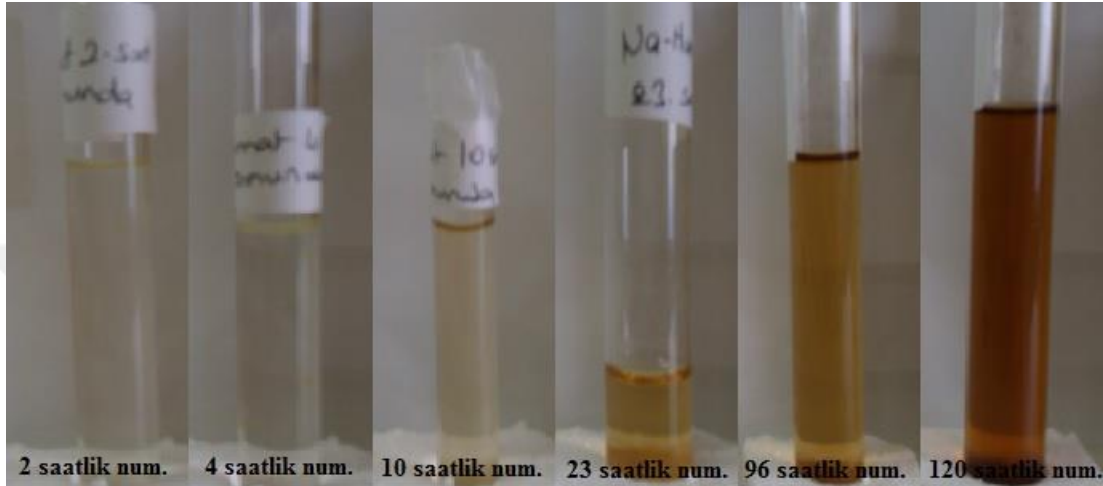
Şekil 5.32. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi: NaOH olan deney sonundaki besleme çözeltisindeki suyun dondurulması ile elde edilen numunenin SEM görüntüsü



Şekil 5.33. Besleme çözeltisi: Sodyum humat, Sıyırma çözeltisi:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  olan sarı sıyırma çözeltisinin suyu buharlaştırıldıktan sonra fulvik aside benzer FSEM görüntüsü

- Deney sonrası elde edilen membranların yüzeyinin SEM görüntüleri arka, ön ve yan kesitte literatürde de görüldüğü gibi [47] Şekil 5.19., Şekil 5.20., Şekil 5.21., Şekil 5.22., Şekil 5.23., Şekil 5.24., Şekil 5.25., Şekil 5.26., Şekil 5.27., deney sonrası elde edilen numunelere ait SEM görüntüleri ise Şekil 5.28., Şekil 5.29., Şekil 5.30., Şekil 5.31., Şekil 5.32. ve Şekil 5.33.’de gösterilmiştir. Şekil 5.20., Şekil 5.24., Şekil 5.25., Şekil 5.26. ve Şekil 5.30.’da gösterilen humik asit SEM görüntüleri, Şekil 5.21, Şekil 5.22., Şekil 5.23., Şekil 5.28., Şekil 5.29., Şekil 5.31., Şekil 5.32. ve Şekil 5.33.’da gösterilen Sodyum Humat’a ait SEM görüntüleri ve son olarak Şekil 5.27.’de fulvik asit gösterilmiştir. Şekil 5.33.’de sodyum karbonat sıyırma çözeltisinin FSEM görüntüsüdür. Kim H. Tan [51] yayınlamış olduğu Toprak ve çevrede humik madde: ilkeler ve tartışmalar adlı kitabında fulvik asidin lif benzeri yapılar olarak gözlenebileceğini ve liflerin kalınlığının 0,2 ile 0,5 mikron arasında olduğunu, humik asitlerin ise nerdeyse benzer yapılarda olduğunu ve

daha çok parçalanmış yaprak görünümünde olduğunu belirtmiştir. Şekil 5.25.'deki görüntüyü desteklemektedir. Changlun Chen ve arkadaşları ise yüksek pH değerlerinde kütlelerin oluşumundan ziyade doğrusal lifli yapılar olarak gözlenebileceğini belirtmişlerdir. Deneysel sonucu elde edilen SEM görüntüleri benzer özellikte olup AFM görüntüleri ile desteklenmiştir.



Şekil 5.34. Deney esnasında alınan numunelerin saatlik görüntüleri

- Şekil 5.34.'de elde edilen görüntü deney esnasında saatlik numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. Humik ve fulvik asit renk olarak sıralanmış ve açıktan koyuya doğru fulvik asitten, humik aside doğru geçiş olduğu, humik asit koyu kahve siyah renkli, fulvik asit ise açık sarı- sarı kahverengidir. Renk sıralamasında ilk önce açık sarı rengin görülmesi fulvik asit, ortam koyulaştıkça humik asidin varlığı düşünülmektedir. Fulvik asit (Şekil 3.3.) humik aside (Şekil 3.4.) [35] göre daha küçük molekül boyutuna sahip olduğundan dolayı fulvik asidin ekstraksiyon sırasında daha önce geldiği düşünülmektedir.

## **BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİ**

Gelecek çalışmalarda aşağıdaki araştırmaların yapılması konunun daha iyi anlaşılabilir olmasına yardımcı olacaktır.

- Membran bileşimi değiştirilebilir.
- Karıştırma hızları, pH değerleri, sıyırma çözeltileri değiştirilerek incelenebilir.
- Farklı spektroskopik yöntemlerle (GPC, XPS, Katı NMR, MALDİ-TOF MS) elde edilen ürünün karakteristikleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Combe, C., Molis, E., Lucas, P., Riley, R., Clark, M. M. The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid. *Journal Membrane Science.*, 154: 73-87, 1999.
- [2] Dehkordi, F. S., Pakizeh, M., Namvar-Mahboub, M. Properties and ultrafiltration efficiency of cellulose acetate/organically modified Mt (CA/OMMt) nanocomposite membrane for humic acid removal. *Applied Clay Sci.*, 105: 178-185, 2015.
- [3] Cheryan, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, 2nd edition. CRC Press, 1-552, 1998.
- [4] Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edition. Kluwer Academic Publisher, 1-564, 1998.
- [5] Nath, K. *Membrane Separation Processes*, Prentice-Hall of India Private Limited, 1-336, 2008.
- [6] Puvvada, G. V. K. Liquid-liquid extraction of gallium from bayer process liquor using kelex 100 in the presence of surfactants. *Hydrometallurgy*, 52(1): 9-19, 1999.
- [7] Kislik, V. S. *Liquid Membranes Principles & Application in Chemical Separation& Wastewater Treatment*, Elsevier, 1-430, 2010.
- [8] Bal, M. Seyretilik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [9] Izatt, R. M., Lindh, G. C., Bruening, R. L., Bradshaw, J.S., Lamb, J. D., Christensen, J. J.. Design of cation selectivity into liquid membrane systems using macrocyclic carriers. *Pure and Applied Chemistry*, 58 (11): 1453-1460, 1986.
- [10] Chrisstoffels, L. A. J., Jong, F., Reinhoudt, D. N. Mechanistic studies of carrier mediated transport through supported liquid membranes, *American Chemical Society*, 18-56, 1996.

- [11] Fyles, T. M. On the rate-limiting steps in the membrane transport of cations across liquid membranes by dibenzo-18-crown-6 and lipophilic crown ether carboxylic acids. *Journal of Membrane Sci.*, 24(3): 229-243, 1985.
- [12] Wan, Y., Zhang, X. Swelling determination of W/O/W emulsion liquid membranes. *Journal of Membrane Sci.*, 196(2): 185-201, 2002.
- [13] Nachtrieb, N. H., Fryxell, R. E. *Journal American Chemical Society.* 71: 4035, 1949.
- [14] Lende, A. B., Kulkarni, P. S. Selective recovery of tungsten from printed circuit board recycling unit wastewater by using emulsion liquid membrane process. *Journal of Water Process Eng.*, 8: 75-81, 2015.
- [15] Sittig, M. *Electroplating and Related Metal Finishing: Pollutant and Toxic Materials Control*, Noyes Data Corporation, 1-413, 1978.
- [16] Sirkar, K. K., Winston Ho, W. S. *Other New Membrane Processes*. Membrane Handbook, Kluwer Academic Publishers, 1-954, 1992.
- [17] Gefvert, D. L. Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions Thereof, US Patent No. 4, 1989.
- [18] Gulbrandsen, R. A. *Minor Elements in Phosphorates of the Phosphoria Formation*, Geochem, 1966.
- [19] Puvvada, G. V. K., Chandrasekhar, P. R. Solvent extraction of gallium from an indian bayer process liquor using kelex 100. *Minerals Eng.*, 9(10): 1049-1058, 1996.
- [20] Ersöz, M. Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers. *Advances in Colloid and Interface Sci.* 134-135: 96-104, 2007.
- [21] Gardner, J. S., Walker, J. O., Lamb, J. D. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Sci.*, 229(1-2): 87-93, 2004.
- [22] Kim, J. S., Kim, S. K., Cho, M. H., Lee, S. H., Kim, J. Y., Kwon, S. G., Lee, E. H. Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group. *Bulletin of the Korean Chemical Soc.*, 22(10): 1076-1080, 2001.
- [23] Sodaye, S., Suresh, G., Pandey, A. K., Goswami, A. Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange polymer inclusion membrane. *Journal of Membrane Sci.*, 295(1-2): 108-113, 2007.

- [24] Wool, R. P. Polymer entanglements. *Macromolecules.*, 26(7): 1564–1569, 1993.
- [25] Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R W., Kolev, S. D. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Sci.*, 281(1-2): 7-41, 2006.
- [26] Billmeyer, F. W. *Textbook of Polymer Science*, 3rd edition, John Wiley & Sons, 1-578, 1984.
- [27] Saf, A. Ö. Kromat iyonlarının trasportunu tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2010.
- [28] Nazarenko, A. Y., Lamb, J. D. Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylphthalenesulfonic acid. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chem.*, 29: 247-258, 1997.
- [29] Kozłowski, C., Apostoluk, W., Walkowiak, E., Kita, A. Removal of Cr (VI), Zn (II) and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. *Physicochemical Problems of Mineral Process.*, 36: 115-122, 2002.
- [30] Yıldız, Y. Polimer içerikli membranlar ile kobalt ve nikelin ayrılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi, 2014.
- [31] Schneider, H. J., Dürr, H. *Frontiers in Supramolecular Organic. Chemistry and Photochemistry*, Wiley, 1-450, 1991.
- [32] Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Compositions, Reactions*. 2nd edition, John Wiley and Sons, 1-512, 1994.
- [33] Beck, A. J., Jones, K. C., Hayes, M. H. B., Mingelgrin, U. *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior*, The Royal Society of Chemistry, 1-200, 1993.
- [34] MacCarthy, P., Suffet, I. H. In *Aquatic Humic Substances: Influence in Fate and Treatment of Pollutants: Advances in Chemistry Series 219*, American Chemical Society. 1-898, 1989.
- [35] Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley and Sons, 1-592, 1982.
- [36] Weng, L., Van Riemsdijk, W. H., Koopal, L. K., Hiemstra, T. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids. *Environmental Science and Tech.* 40(24): 7494-7500, 2006.

- [37] Alvarez-Puebla, R. A., Garrido, J. J., Aroca, R. F. Surface-enhanced vibrational microspectroscopy of fulvic acid micelles. *American Chemical Soc.* 76(23): 7118-7125, 2004.
- [38] Huang, W., P. Peng., Z. Yu., J. Fu. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soil and sediments. *Applied Geochem.*, 18(7): 955-972, 2003.
- [39] Yazıcı, G. Ormangülü humusundaki humik asit karakterizasyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [40] Jarvis, K. L., Majewski, P. Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal. *Journal of Colloid and Interface Sci.*, 380(1): 150-158, 2012.
- [41] Wang, S., Sun, X., Liu, X., Gong, W., Gao, B., Bao, N. Chitosan hydrogel beads for fulvic acid adsorption: Behaviors and mechanisms. *Chemical Eng. Journal.* 142: 239-247, 2008.
- [42] Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., Wolf, M., Kim, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, 15(1): 97-116, 2000.
- [43] Pena-Mendez, E., M., Havel, J., Patocka, J. Humic substance-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine. *Applied Biomedicine.* 3(1): 13-24, 2005.
- [44] Giovanela, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, J., Soldi, S. M., Sierra, M. M. Elemental composition, FT-IR spectra and thermal behaviour of sedimentary fulvic and humic acid from aquatic and terrestrial environments. *Geochemical Journal*, 38: 255-264, 2004.
- [45] Helal, Aly A., Murad, A. G., Helal, A. A. Characterization of different humic materials by various analytical techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, 4(1): 51-54, 2011.
- [46] McKnight, M. D., Aiken, R. G., Smith, L. R. Aquatic fulvic acids in microbially based ecosystem: results from two desert lakes in Antarctica. *Limnology and Oceanography*, 36(5): 998-1006, 1991.
- [47] Chen, C., Wang, X., Jiang, H., Hu, W. Direct observation of macromolecular of humic acid by AFM and SEM. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 302(1-3): 121-125, 2007.
- [48] <http://merkezlab.nku.edu.tr>, Erişim Tarihi; 11.12.2015.

- [49] [https://www.selcuk.edu.tr/ileri\\_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/29863/tr](https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/29863/tr), Erişim Tarihi; 30.05.2016.
- [50] Manzak, A., Yıldız, Y., Tutkun O. Characterization of polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier. *Membrane Water Treatment*, 6(2): 95-102, 2015.
- [51] Tan, H. K. *Humic Matter in Soil and The Environment: Principles and Controversies*. CRC Press, 1-465, 2014.
- [52] Tan, H. K. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker, 1-530, 1998.



## ÖZGEÇMİŞ

Cem KURŞUN, 28.01.1990'da Ankara iline bağlı Altındağ ilçesinde doğdu. İlköğretimi 30 Ağustos İlköğretim Okulunda tamamladı( 1997-2004 ). Lise öğrenimi Hayrullah Kefoğlu lisesinde bitirdi ( 2004-2007 ). 2008 yılında Sakarya Üniversitesi, Kimya bölümünde lisans eğitime başladı ve 2012 yılında mezun oldu.

