

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

**DESTEKLİ SIVI VE POLİSÜLFON ESASLI MEMBRANLARIN
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE AYIRMA
İŞLEMLERİNDE KULLANILMASI**

Figen ILGAZ

**Danışman
Prof. Dr. Esengül KIR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2019**



© 2019 [Figen ILGAZ]

TEZ ONAYI

Figen ILGAZ tarafından hazırlanan "**Destekli Sıvı ve Polisülfon Esaslı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Esengül KIR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Bülent DEDE
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Dr. Öğr. Üyesi Güvenç GÖRGÜLÜ
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



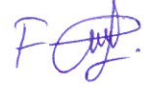
Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Şule Sultan UĞUR

TAAHHÜTNAME

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

Figen ILGAZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Ağır Metaller ile İlgili Genel Bilgiler	2
1.1.1. Nikel iyonunun özellikleri.....	3
1.1.2. Demir iyonunun özellikleri	4
1.2. Membranların Tanımı	5
1.2.1. İyon değiştirici membranlar	6
1.2.1.1. İyon değiştirici membranların hazırlanması.....	7
1.2.2. Sıvı membranlar	8
1.2.2.1. Hacimli sıvı membranlar	8
1.2.2.2. Emülsiyon sıvı membranlar	9
1.2.2.3. Destekli sıvı membranlar	9
1.2.3. Polimer esaslı membranlar	9
1.3. Membranların Kullanım Alanları.....	10
1.3.1. Diyaliz	12
1.3.2. Difüzyon diyaliz.....	13
1.3.3. Donnan diyaliz ünitesi	13
1.3.3.1. Donnan diyaliz mekanizması	14
1.3.3.2. Destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizmaları	15
2. KAYNAK ÖZETLERİ	18
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1. Kullanılan Cihazlar	24
3.1.1. Fourier transform infrared spektrometresi	24
3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	24
3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)	24
3.1.4. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES).....	24
3.1.5. Atomik güç mikroskobu (AFM)	24
3.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)	25
3.1.7. Donnan diyaliz ünitesi	25
3.2. Deneylerde Kullanılan Maddeler	25
3.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	25
3.2.2. Deneylerde kullanılan polisülfon esaslı membranlara ait özellikler	26
3.2.3. Deneylerde kullanılan destek tabakalarına ait özellikler	26
3.2.4. Deneylerde kullanılan taşıyıcılar.....	26
3.3. Yöntem.....	28
3.3.1. Polisülfon esaslı membranların hazırlanması.....	28
3.3.2. Destekli sıvı membranların hazırlanması.....	29
3.3.3. Destekli sıvı ve polisülfon esaslı membranların metal taşınım mekanizması.....	30
3.3.4. Donnan diyaliz deneyleri	31
3.3.5. Besleme faz konsantrasyon çalışmaları	31

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
4.1. Destekli Sıvı Membranlar ve Polisülfon Esaslı Membranlar.....	32
4.2. Hazırlanan Membranlar ile Demir İyonu Deneylei ve Sonuçları	33
4.2.1. Hazırlanan membranlar ile demir iyonu konsantrasyon değişimi.....	33
4.2.2. T2-HB-DSM ile süreye bağlı konsantrasyon değişimi	38
4.2.3. Destekli sıvı membranların karakterizasyonu	40
4.2.3.1. Membranların SEM görüntüleri	40
4.2.3.2. Membranların SEM-EDS sonuçları	46
4.2.3.3. Membranların AFM görüntüleri	49
4.2.3.4. Membranların FTIR spektrumları	51
4.3. Hazırlanan Membranlar ile Nikel İyonu Deneylei ve Sonuçları	53
4.3.1. Hazırlanan membranlar ile nikel iyonu konsantrasyon değişimi.....	53
4.3.2. Hazırlanan membranların karakterizasyonu	57
4.3.2.1. Membranların SEM görüntüleri	58
4.3.2.2. Membranların SEM-EDS sonuçları	63
4.3.2.3. Membranların AFM sonuçları.....	68
4.3.2.4. Membranların FTIR sonuçları	73
4.3.2.5. Membranların TGA sonuçları	75
5. SONUÇLAR	79
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	84

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DESTEKLİ SIVI VE POLİSÜLFON ESASLI MEMBRANLARIN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE AYIRMA İŞLEMLERİNDE KULLANILMASI

Figen ILGAZ

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Esengül KIR

Bu tez çalışmasında, taşıyıcı olarak farklı fonksiyonel gruplara sahip ve her biri N-N-dimetil formamit organik fazında çözünen trioktilfosfin oksit (TOPO 921), N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimidamit (BKOF) ve bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfonik asit (Cyanex 272) bileşikleri kullanılarak farklı yeni tür destekli sıvı membran (DSM) ve polisülfon membranlar (PSF) hazırlanmıştır. Destek tabakası olarak hidrofobik poliviniliden florür (PVDF), hidrofilik poliviniliden florür (PVDF), celgard 2500, non-woven, silikon, selüloz asetat ve poliamit mikroporöz membranlar kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ray spektroskopisi (SEM-EDS), atomik güç mikroskobu (AFM), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri, hazırlanan DSM ve PSF lerin yüzey morfolojilerinin orijinal destek tabakalarına ve orijinal polisülfona kıyasla farklı olması, bu membranların yeni tür olduklarını doğrulamaktadır. Hazırlanan DSM ve PSF lerin performansı, donnan diyaliz metodu kullanılarak sulu çözelti ortamından Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının uzaklaştırma deneylerinde değerlendirilmiştir. En yüksek akı değerleri besleme fazı konsantrasyonu 1×10^{-1} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya 1×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve alıcı faz konsantrasyonları 1×10^{-1} M HCl veya 1×10^{-1} M HNO_3 olduğu zaman elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Destekli sıvı membran, Polisülfon membran, Karakterizasyon, Ayırma, Ni(II), Fe(III).

2019, 84 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PREPARATION OF SUPPORTED LIQUID AND POLYSULFONE BASED MEMBRANES, CHARACTERIZATION AND USING IN SEPARATION PROCESSES

Figen ILGAZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Esengül KIR

In this thesis study, different novel supported liquid membranes (SLMs) and polysulfone membranes (PSFs) were developed by using Trioctylphosphine oxide (TOPO 921), N- (furane-2-ylmethyl) -N'-hydroxy-2-oxo-2- (4-phenylphenyl) eteneimideamide (BKOF) and Bis (2,4,4- trimethylpentyl) phosphonic acid as a carrier that have different functional groups, each dissolved in the organic phase N-N-dimethyl formamide. Hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF), hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF), celgard 2500, non-woven, silicon, cellulose acetate and polyamide microporous membranes were used as support to prepare these membranes. Developed membranes were characterized with several analytical methods, including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), and thermal gravimetric analysis (TGA). Characterization processes confirm the novelty of membranes due to different surface morphologies of prepared SLMs, compared to the compared to the all supports and polysulfone. Performance of prepared SLMs and PSFs were evaluated by removal tests for Ni(II) and Fe(III)) from aqueous solutions by using Donnan dialysis method. The highest flux values were obtained when the feed phase concentration of 1×10^{-1} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or 1×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, the strip phase concentration of 1×10^{-1} M HCl or 1×10^{-1} M HNO_3 , respectively.

Keywords: Supported liquid membrane, Polysulfone membrane, Characterization, Separation, Ni(II), Fe(III).

2019, 84 pages

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca, çalışmamın her aşamasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerini hoşgörü ile aktaran, beni hep güler yüzle ve sabırla karşılayıp bana her konuda destek olan ve beni yönlendiren, kendisiyle çalışmaktan büyük keyif aldığım ve onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. Esengül KIR'a teşekkür eder, sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca laboratuvar çalışmalarım sürecinde bana her konuda destek olan, beni her zaman sevgiyle karşılayan, kendisiyle çalışmaktan mutluluk duyduğum, sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU' na teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim sürecinde çalışmalarımda desteğini esirgemeyen sevgili hocam Prof. Dr. Bülent DEDE'ye teşekkür eder, saygı ve sevgilerimi sunarım.

4760-YL1-16 No`lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında beni yalnız bırakmayan ve ilgi ile destek olan sevgili Osman AKMAN'a ve Hatice ILGAZ' a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim süresince de maddi ve manevi destekleri ile benim her zaman yanımda olan annem, babam ve kardeşime teşekkür eder, sonsuz şükranlarımı sunarım.

Figen ILGAZ
ISPARTA, 2019

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Nikel iyonunun doğadaki görünümü.....	3
Şekil 1.2. Demir iyonunun doğadaki görünümü.....	4
Şekil 1.3. Simetrik ve asimetrik membran çeşitleri.....	5
Şekil 1.4. Pervaporasyon ünitesi.....	11
Şekil 1.5. Boyut farklılıklarına göre filtrasyon işlemleri.....	11
Şekil 1.6. Donnan diyaliz ünitesi.....	14
Şekil 1.7. İyon taşınımının genel gösterimi.....	15
Şekil 1.8. Destekli sıvı membranlarda ko-transport mekanizması.....	16
Şekil 1.9. Destekli sıvı membranlarda karşı transport mekanizması.....	17
Şekil 3.1. T1 numaralı taşıyıcı.....	27
Şekil 3.2. T2 numaralı taşıyıcı.....	27
Şekil 3.3. T3 numaralı taşıyıcı.....	28
Şekil 3.4. Metal iyonlarının membranlarla taşınma mekanizması.....	30
Şekil 4.1. T2-HL-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	34
Şekil 4.2. T2-PA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	34
Şekil 4.3. T2-NW-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	34
Şekil 4.4. T2-CD-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	35
Şekil 4.5. T2-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	35
Şekil 4.6. PSF-T2 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	35
Şekil 4.7. 1×10^{-1} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	38
Şekil 4.8. 1×10^{-2} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	38
Şekil 4.9. 1×10^{-3} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi.....	39
Şekil 4.10. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.11 T2-HL-DSM membranın SEM görüntüsü.....	40
Şekil 4.12. Orijinal poliamit destek tabakasının SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.13. T2-PA-DSM membranın SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.14. Orijinal celgard 2500 destek tabakasının SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.15. T2-CD-DSM membranın SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.16. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.17. T2-HB-DSM membranın SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.18. T2-NW-DSM membranın SEM görüntüsü.....	44
Şekil 4.19. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği.....	46
Şekil 4.20. T2-HL-DSM' in SEM-EDS grafiği.....	47
Şekil 4.21. Orijinal poliamit destek tabakası SEM-EDS grafiği.....	48
Şekil 4.22. T2-PA-DSM' in SEM-EDS grafiği.....	48
Şekil 4.23. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü.....	49
Şekil 4.24. T2-HL-DSM membranın AFM görüntüsü.....	50
Şekil 4.25. Orijinal poliamit destek tabakasının AFM görüntüsü.....	50

Şekil 4.26. T2-PA-DSM membranının AFM görüntüsü.....	51
Şekil 4.27. Orijinal poliamit ve T2-PA-DSM'nin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.28. Orijinal hidrofil PVDF ve T2-HL-DSM'nin FTIR spektrumları.....	52
Şekil 4.29. T1-HL-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	53
Şekil 4.30. T1-CA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	54
Şekil 4.31. T3-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	54
Şekil 4.33. PSF-T1 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	55
Şekil 4.34. PSF-T3 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	55
Şekil 4.35. Orijinal selüloz asetat destek tabakasının SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.36. T1-CA-DSM membranının SEM görüntüsü.....	58
Şekil 4.37. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.38. T3-HB-DSM membranının SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.39. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.40. T1-HL-DSM membranının SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.41. Orijinal polisülfon membranının SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.42. PSF-T3 membranının SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.43. PSF-T1 membranının SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.44. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği.....	63
Şekil 4.45. T1-HL-DSM'in SEM-EDS grafiği.....	64
Şekil 4.46. Orijinal selüloz asetat destek tabakası SEM-EDS grafiği.....	64
Şekil 4.47. T1-CA-DSM 'ın SEM-EDS grafiği.....	65
Şekil 4.48. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği.....	66
Şekil 4.49. T3-HB-DSM'in SEM-EDS grafiği.....	66
Şekil 4.50. Orijinal polisülfon SEM-EDS grafiği.....	67
Şekil 4.51. PSF-T3 membranının SEM-EDS grafiği.....	68
Şekil 4.52. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası AFM görüntüsü.....	69
Şekil 4.53. T3-HB-DSM membranının AFM görüntüsü.....	69
Şekil 4.54. Orijinal selüloz asetat destek tabakası AFM görüntüsü.....	70
Şekil 4.55. T1-CA-DSM membranının AFM görüntüsü.....	70
Şekil 4.56. Orijinal polisülfon AFM görüntüsü.....	71
Şekil 4.57. PSF-T3 membranının AFM görüntüsü.....	71
Şekil 4.58. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü.....	72
Şekil 4.59. T1-HL-DSM membranının AFM görüntüsü.....	72
Şekil 4.60. Orijinal hidrofil ve T1-HL-DSM'in FTIR spektrumları.....	73
Şekil 4.61. Orijinal selüloz asetat ve T1-CA-DSM'in FTIR spektrumları.....	74
Şekil 4.62. Orijinal hidrofob ve T3-HB-DSM'in FTIR spektrumları.....	74
Şekil 4.63. Orijinal polisülfon ve PSF- T3'ün FTIR spektrumları.....	75
Şekil 4.64. TGA grafiği; siyah: Orijinal hidrofob PVDF membran, kırmızı: T3-HB-DSM.....	76
Şekil 4.65. TGA grafiği; siyah: Orijinal polisülfon, kırmızı: PSF-T3.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı anyon ve katyon değiştirici gruplar.....	6
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	25
Çizelge 3.2. Membran destek tabakaları ve özellikleri.....	26
Çizelge 3.3. Hazırlanan polisülfon esaslı membranlar.....	29
Çizelge 3.4. Hazırlanan destekli sıvı membranlar.....	30
Çizelge 4.1. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-1} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	36
Çizelge 4.2. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-2} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	36
Çizelge 4.3. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-3} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri.....	37
Çizelge 4.4. Hazırlanan membranlar için % RF değerleri.....	37
Çizelge 4.5. Fe(III) iyonlarının 4 saatlik deney sonunda elde edilen %RF ve J değerleri.....	39
Çizelge 4.6. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının atom miktarları	46
Çizelge 4.7. T2-HL-DSM' in atom miktarları.....	47
Çizelge 4.8. Orijinal poliamit destek tabakasının atom miktarları.....	48
Çizelge 4.9. T2-PA-DSM' in atom miktarları.....	49
Çizelge 4.10. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-1} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	56
Çizelge 4.11. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-2} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	56
Çizelge 4.12. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-3} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri.....	56
Çizelge 4.13. Ni(II) iyonu için elde edilen % RF değerleri.....	57
Çizelge 4.14. Orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının atom miktarları.....	63
Çizelge 4.15. T1-HL-DSM' in atom miktarları.....	64
Çizelge 4.16. Orijinal selüloz asetat destek tabakasının atom miktarları.....	65
Çizelge 4.17. T1-CA-DSM 'in atom miktarları.....	65
Çizelge 4.18. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının atom miktarları.....	66
Çizelge 4.19. T3-HB-DSM' in atom miktarları.....	67
Çizelge 4.20. Orijinal polisülfon atom miktarları.....	67
Çizelge 4.21. PSF-T3 membranın atom miktarları.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik güç mikroskobu
FTIR	Fourier transform infrared spektrometresi
SEM-EDS	Enerji dağılım X-ray spektroskopisi
ICP-OES	İndüksiyonla birleştirilmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termal gravimetrik analiz
R	Geri kazanma faktörü
J	Akı hızı
DSM	Destekli sıvı membran
PVDF	Poliviniliden diflorür
PVP	Polivinilprolidon
PSF	Polisülfon
NMP	1-Metil-2-prolidon
HL	Hidrofil
HB	Hidrofob
NW	Non-woven
CD	Celgard 2500
PA	Poliamid

1.GİRİŞ

Günümüzde suyun çevresel önemini tanımlayacak olursak, dünyanın her yerinde temel gereksinim kaynağı olarak kabul edilmektedir. İnsan yaşamında vazgeçilmez bir ihtiyaç olan su sınırlı bir kaynaktır. Dünya nüfusu ve endüstrileşme hızla artış gösterirken su kaynaklarının sabit kalması günümüzde ortaya çıkan ve gelecekte ciddi sorunlara sebep olacak su kıtlığı problemini de beraberinde getirmektedir. Su kirliliği, sanayilerden gelen atık su deşarjı nedeniyle hızla büyümektedir. Atık suların bilinçsiz kullanımı, var olan doğal su kaynaklarının tahrip edilmesiyle sınırlı kullanılabilirliğin ve çevre kirliliğinin artmasına yol açmaktadır. Bu nedenle yeni su kaynağı bulmanın tek yolu, arıtılmış atık suyun tekrar kullanılmasıdır. Çeşitli iyileştirme teknolojileri geri kazanılmış atık suyun tekrar kullanılmasına elverişli bir ortam sağlamaktadır. Zn, Cu, Pb, Ni, Cd, Hg gibi ağır metaller, zehirleyici özelliklerinden dolayı çeşitli çevresel problemlere neden olmaktadır. İnsanların ve çevrenin bu toksik metallere maruz kalması ve iyon birikiminin oluşması hem insanlar hem de çevre için büyük bir tehlike arz etmektedir. Bu nedenle ağır metallerin giderilmesi ve geri kazanımı günümüzde oldukça önem kazanan bir konu haline gelmiştir ve bu yönde yapılan teknolojik araştırmalar artmıştır (Kumar, 2017).

Yapılan araştırmalar sayesinde birçok ayırma yöntemi geliştirilmiştir. Ana başlık altında verecek olursak başlıca ayırma yöntemleri; iyon değişimi, elektrokimyasal arıtma, membran filtreleme, koagülasyon/flokülasyon, kimyasal çöktürme, flotasyon ve adsorpsiyon şeklindedir. Ağır metallerin sulu ortamlardan giderilmesinde özellikle tercih edilen yöntemler; kimyasal çöktürme, iyon değişimi, aktif karbon ile adsorpsiyon, ters osmoz, filtrasyon ve membran teknolojileridir (Yalımlı, 2013).

Bu tez kapsamında destekli sıvı membranlar (DSM) ve faz inversiyon metodu kullanılarak polisülfon esaslı membranlar (PSF) hazırlanmıştır. Her iki yöntem ile de hazırlanan membranların seçiciliğinin arttırılması için farklı fonksiyonel gruplara sahip organik ve inorganik ligandlar ilave edilmiştir. Bu ligandlar; ticari ligandlar olarak TOPO 921 ve Cyanex 272 ve laboratuvar ortamında sentezlenen ligand olarak da BKOF kullanılmıştır. Daha sonra hazırlanan membranlar morfolojik ve yapısal olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım X-ray spektroskopisi (SEM-EDS), Atomik Güç Mikroskobu (AFM), Fourier Dönüşümlü İnfrared

Spektroskopisi (FTIR) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) gibi analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. İncelenen membranlarda kullanılan ligandların, polimer destek tabakalarına immobilize olduğu ve homojen olarak dağıldığı tespit edilen membranlar, sulu çözeltilerde bulunan Ni(II) ve Fe(III) metallerinin uzaklaştırılması ve geri kazanılması için kullanılmıştır.

1.1. Ağır Metaller ile İlgili Genel Bilgiler

Ağır metaller atom ağırlığı 63,5 ile 200,6 olan ve özgül ağırlığı $5,0 \text{ g/cm}^3$ 'den büyük olan elementlerdir. Atık sularda açığa çıkan ağır metaller, farklı toksik seviyelerde organik ve inorganik kirleticiler olarak sınıflandırılır. Organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemler, ağır metaller gibi inorganik kirleticiler için uygun değildir. Çözünürlük, oksidasyon azaltma özellikleri ve kompleks oluşumu gibi nitelikleri nedeniyle ağır metal ayrışması büyük bir sorun yaratır (Kumar, 2017).

Ağır metaller, bozunamadıkları ve kalıcı oldukları için, biyolojik ve çevresel olarak yaygın kirleticilerdir. Endüstrileşme, madencilik ve tarım gibi çeşitli faaliyetlerin sonucu olarak ağır metaller çevre yüzeyine ve yer altı suyuna salınırlar. Bu nedenle ağır metaller, dünyadaki besin zinciri sistemiyle hayvanlara ve insanlara ulaşır ve kolayca birikir. Bu elementlerin birikimi mukus dokularına, bağırsak yollarına, iskelet sistemi, merkezi sinir sistemi, karaciğer, böbrekler ve üreme sistemlerine ciddi zararlar verebilirler (Farzin, 2017).

Lipit peroksidasyonuna, DNA hasarına, proteinlerin sülfidril gruplarının oksidasyonuna, antioksidanların tükenmesine ve çeşitli diğer etkilere neden olan serbest radikaller gibi reaktif kimyasal maddeler de yüksek oranda ağır metal üretim potansiyeline sahiptirler. Toksik ağır metallere uzun süreli maruz kalınması insanlarda ve hayvanlarda kanserojen etkilere neden olabilir. Bu elementlerin seviyesi, muhtemel çevresel kirliliğin, işyeri kirliliğinin ve yaşam alışkanlıklarının bir göstergesidir. Yani, toksik metal iyonlarının izlenmesi hastalıkların önlenmesi ve tedavisinin yanı sıra çevrenin korunmasında da önemli bir husustur. Bununla birlikte, ağır metallerin miktarlarının yüksek seçicilik ve hassaslıkla bulunması gerçekten zorlu bir araştırma alanıdır.

Bunun nedeni, çoğu biyolojik ve çevresel numunelere yüksek konsantrasyonda matris bileşenlerin karışmasıdır. Bu yüzden, hedef iyonların kompleks bir matristen ayrılması işlemi ağır metallerin tespitinde önemli bir adımdır (Farzin, 2017).

1.1.1. Nikel iyonunun özellikleri

Nikel, atom numarası 28 olan sert ve gümüş metaldir. Atık suda bulunan biyolojik olarak parçalanmayan ağır metal türüdür. Baskı, galvanik sanayi, gümüş rafineriler, pil üretim sanayi, nikel metaline tabi olan alaşım endüstrileridir. Nikel, kataliz, madeni paralar, takılar, piller, alaşımlar, direnç telleri, makina parçaları, vb. gibi çeşitli uygulamalarda kullanılır. Nikelin çok kullanımı çeşitli çevre sorunlarına sebep olmaktadır (Londhongkum, 2009).



Şekil 1.1. Nikel iyonunun doğadaki görünümü

Nikelin insan sağlığına etkileri; kuru öksürük, göğüs ağrısı, solunum problemi, mide bulantısı, diyare, cilt erüpsiyonu, pulmoner fibroz, gastrointestinal ağrı, renal ödemdir. Belirli sağlık ve çevre risklerinden kaçınmak ve nikel metalini geri kazanmak için uygun ve verimli bir yöntem gereklidir (Kumar, 2017).

Dünya Sağlık Örgütü altındaki Su, Sağlık ve Hijyen Kurumları izin verilen toksik sınırları belirlemektedirler. Belirlenen toksik sınırdaki nikel konsantrasyonları; çözünmeyen bileşiklerde $1 \text{ mg/m}^3 \text{ Ni}$; çözünür bileşiklerde $0,1 \text{ mg/m}^3 \text{ Ni}$; $0,05-0,12 \text{ mg/m}^3$ nikel karbonil ve 1 mg/m^3 nikel sülfürdür (Londhongkum, 2009).

1.1.2. Demir iyonunun özellikleri

Atom numarası 26 olan demir gümüş gri beyaz renğinde ve dünya yüzeyinde en yaygın 4. mineraldir ve çok kullanışlı bir metaldir. Sanayinin temel taşı oluşturmaktadır. Demir en çok döküm ve çelik sanayinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra otomotiv ve inşaat sektöründe, metalurjide, elektronik ve teknolojik ürünlerin yapımında, gemi gövde parçalarının yapımında vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

Demir iyonunun insanlar için birçok yararı olmasının yanı sıra doğada ve vücutta fazla birikimi sonucunda zararlara yol açmaktadır.



Şekil 1.2. Demir iyonunun doğadaki görünümü

Demirin su kaynaklarındaki birikimi, jeolojik kaynaklar, evsel atıklar ve endüstriyel atıkların alıcı su ortamlarına boşaltılması yoluyla gerçekleşmektedir. Yüzey suyundaki demir kaynakları ağırlıklı olarak demir-çelik endüstrilerinden, madencilik ve metal korozyondan kaynaklanan kirliliktir. Yüzey sularının yanı sıra yer altı sularında da demir bulunur. Yeraltı sularında demir varlığının ardındaki en büyük neden, suların demir içeren kayalar ve minerallerden süzülmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzey ve yeraltı sularındaki demir konsantrasyonu 3 ile 4 mg/L ile 15 mg/L arasında değişir. Dünya üzerindeki en zengin element arasında dördüncü sırada yer alırken, yerkabuğunda ise ikinci sıradadır. Dünyadaki kayalar ve toprak sistemlerinde büyük miktarlarda bulunur.

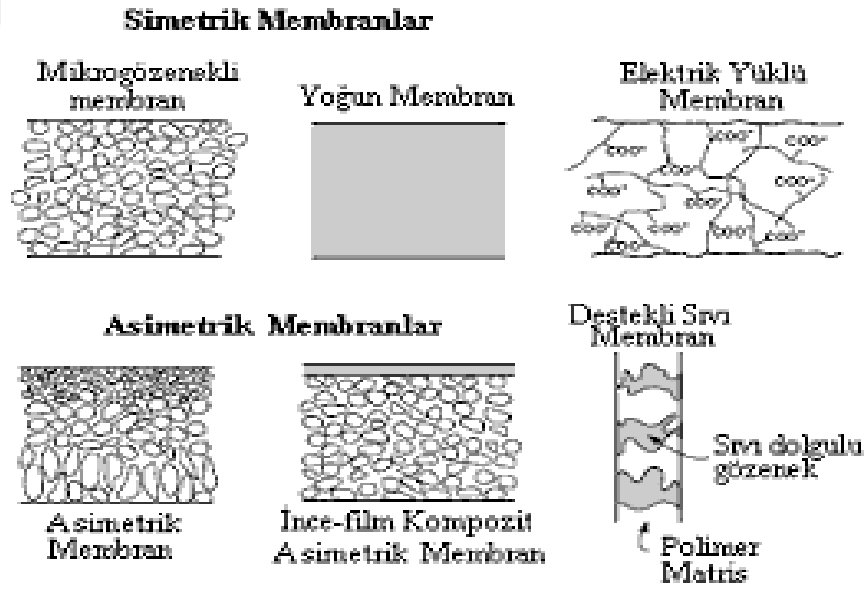
Enerji metabolizmasının idame ettirilmesinde önemli bir besin mineral maddesidir. Hemoglobin, miyoglobin ve çeşitli enzim türlerinde önemli bir elementtir. Vücuttaki düşük demir seviyeleri, demir eksikliğine, anemiye, yorgunluğa, karaciğer rahatsızlıklarına ve farklı enfeksiyonlara karşı duyarlılığın artmasına neden olabilir (Khatri, 2017).

1.2. Membranların Tanımı

Membranı genel olarak belli bir kalınlığa sahip (katı veya sıvı) bir bariyer ya da faz olarak tanımlayabiliriz. İkinci bir tanım yapacak olursak membran, iki çözelti arasındaki ayırma bölgesi de denilebilir.

Membranlar;

- İçten membran fazın homojenliğine göre homojen ve heterojen membranlar olarak ikiye ayrılır.
- Simetrik ve asimetric oluşuna göre de simetrik ve asimetric membranlar olmak üzere iki çeşittir (Osada, 1992).



Şekil 1.3. Simetrik ve asimetric membran çeşitleri

1.2.1. İyon değiştirici membranlar

İyon değişim membranları; membranın fonksiyonlarına, membranları oluşturan malzemelere, membranın yapısı ve mikro yapısına göre çeşitli Őekillerde sınıflandırılır. Ancak fonksiyona dayalı sınıflandırma bellidir. Çünkü iyon değiştirici membranın işlevi; membrandaki sabit iyon değiştirici grupların türleri, pozitif veya negatif yükleri ve bunların membran içerisindeki dağılımları ile belirlenmektedir. İyon değiştirici membranlar katyon değiştirici ve anyon değiştirici olmak üzere ikiye ayrılır.

- Katyon değiştirici membranlar içerisinde bulundurduğu negatif yüklü gruplar sayesinde ve katyonların geçişini sağlar, anyonların geçişine izin vermez.
- Anyon değiştirici membranlar bulundukları pozitif yüklü gruplar ile anyon geçişini sağlarlar, katyon geçişine izin vermezler.

İyon değiştirici membranlarda kullanılan anyon ve katyon değiştirici gruplara örnekler verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı anyon ve katyon değiştirici gruplar

Anyon değiştirici gruplar	Katyon değiştirici gruplar
-N(CH ₃) ₃ OH	-CF ₂ S ₀ ₃ H
-N(CH ₂ OH)(CH ₃) ₂ OH	-S ₀ ₃ H
-S(CH ₃) ₂ OH	-CF ₂ COOH
-P(CH ₃) ₃ OH	-COOH
-NH ₂	-PO ₃ H ₂
-NH	-Fenolik OH
Anilin (NH ₂)	-C(CF ₃) ₃ OH
	-CF ₂ SO ₂ NHR

İyon değişirme grupları ve bu grupların dağılımında temel olarak çeşitli iyon değişim membranları önerilmiş olmasıyla birlikte, esas olarak endüstride kullanılan iyon değişim membranları; sülfonik asit veya karboksilik asit gruplarına sahip olan katyon değişim membranları ve kuaterner amonyum gruplarına sahip anyon değişim membranlarından oluşmaktadır.

1.2.1.1. İyon değiştirici membranların hazırlanması

İyon değiştirici membranın hazırlanabilmesi için temel olarak 3 özellik gerekmektedir:

- bir membran olması
- membranın kullanılan çözücülerde çözünmemesi
- membranda sabit yüklerin olması

Bu gereklilikleri yerine getirmek için birçok yöntem incelenmiştir: İyon değiştirme grupları doğrusal bir polimer içine konduktan sonra polimer çözünmez bir membran haline getirilir. Bir polimerik membran üretilir ve iyon değişim grupları daha sonra membrana eklenir. Reaktif gruplara sahip olan polimerler, anyon değiştirici gruplar ve aynı zamanda çapraz bağ oluşturmak için diaminler ile reaksiyona girer. İyon değişim membranları mikroyapıları ile heterojen ve homojen olmak üzere iki tipte sınıflandırılırlar. Homojen tür; polimerizasyon polimer ve yoğunlaşma polimer türleri olarak ayrılmaktadır. İyon değiştirme membranları birçok alanda kullanılmasına rağmen yakıt pilleri için elektrokimyasal proseslerde en çok elektrodializ, elektroliz ayırma ve katı polimer elektrolitler kullanılmaktadır.

İyon değiştirici membranların gerekli özellikleri nerede kullanılacağına bağlı olarak değişmektedir. Ancak istenen genel özellikler vardır. Bunlar:

- düşük elektrik direnci
- karşı iyonların yüksek taşıma sayısı
- tuzun düşük difüzyon katsayısı
- düşük osmotik su ve düşük elektroosmotik su
- aynı yüklü spesifik iyonlar için permselektivite
- antiorganik özellikler
- mekanik dayanıklılık
- yüksek kararlılık
- yüksek kimyasal kararlılık ve dayanıklılık
- düşük maliyet

İyon değiştirici membranların sahip olduğu genel özellikler haricinde uygulanacak ayırma işlemine bağlı olarak ek özellikler de gerekebilir. Aşağıdaki maddeler istenen ek özelliklere örnek olarak verilebilir.

- klor-alkali proseslerinde olduğu gibi güçlü oksitleyici faktörlere dayanıklı olması,

- membran ile asit ve alkalilerin yüksek miktarda geçişine izin verilmesi ve atık asitlerden ve alkalilerden asitleri veya alkalileri geri kazanmak için, difüzyon diyalizindeki metal iyonları, proton veya hidroksit iyonları arasında yüksek seçicilik sağlaması,
- pervaporasyon işlemi ile dehidratasyon için su ve organik çözücüler arasında yüksek bir ayırma faktörü ve su akışı yüksek olması ve yüksek proton iletkenliğine sahip olması,
- yakıt pillerinde katı polimer elektrolit uygulamalarında yüksek su alımı ve oksitleyici atmosferde dayanıklılık (Sata, 2004).

1.2.2. Sıvı membranlar

Sıvı membran sistemleri, iki faz arasında yarı geçirgen bir faz olarak görev alır. Bu tür membranlar ekstraksiyon ve ayırma işlemlerini tek kademede birleştirmektedir. Sıvı membranlar, birçok alanda kullanılmaktadır. Bu alanlara; analitik, organik, inorganik kimya, kimya mühendisliği, biyoteknoloji ve biyomedikal alanlarını örnek olarak verebiliriz. Sıvı membranda kullanılan taşıyıcı ligandlara örnek olarak organik çözücü içinde çözünen oksimler, kaliksarenler ve taç eterler verilebilir (Yalımlı, 2013). Sıvı membranlar metal iyonlarının tek ekstraksiyon işlemi sayesinde ayrılabilmesi özelliği ve katı membranlara kıyasla düşük maliyet ve yüksek seçicilik özellikleri ile daha fazla avantaj sağlamaktadır (Güy, 2009).

Sıvı membranlar;

- Hacimli sıvı membranlar
- Emülsiyon sıvı membranlar
- Destekli sıvı membranlar

olarak 3 grup altında adlandırılabilir.

1.2.2.1.Hacimli sıvı membranlar

Hacimli sıvı membran donör ve akseptör olarak adlandırılan iki sulu çözeltiden ve bu iki sulu çözelti fazını birbirinden ayıran organik çözücüde çözünen taşıyıcı içeren bir fazdan oluşmaktadır.

1.2.2.2.Emülsiyon sıvı membranlar

Emülsiyon sıvı membranlar alıcı ve besleme fazı ve bu fazları birbirinden ayıran membrandan oluşmaktadır. Bu sistem ile birbirine karışmayan iki faz arasında bir emülsiyon oluşturularak ayırma işlemi için üçüncü faza bu emülsiyonun yayılması sağlanır.

1.2.2.3.Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membranlar mikro gözenek yapısına sahip polimer destek tabakaları ve iyonları taşıyacak özellikte ligandları içeren çözeltilerin bu destek tabakalarına nüfuz etmesi ile elde edilir. Destek tabakalarına örnek olarak poliamit, selülozasetat, poli(viniliden diflorür) ve non-woven örnek olarak verilebilir. Taşıyıcı olarak organik ve inorganik yapıda birçok madde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; oksimler, kaliksarenler, taç eterler, ditiyofosfonatlar ve Schiff bazlarıdır.

Elde edilen membranlar besleme ve alıcı faz arasında yarı geçirgen membran özelliği göstermektedir. Destekli sıvı membran içerisindeki taşıyıcı molekül membranın besleme fazındaki iyonlar ile kompleks oluşturularak iyonun alıcı faza taşınmasını sağlar.

1.2.3. Polimer esaslı membranlar

Polisülfon esaslı membranlar genellikle faz inversiyon tekniği kullanılarak hazırlanmaktadır. Bu teknikte seçilen polimer uygun bir organik çözücüde çözüldükten sonra içine seçiciliği artırmak için ilave edilen organik ve inorganik taşıyıcılar (ligandlar) ile homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır ve sonra cam bir plaka üzerine dökülerek oda sıcaklığında kuruması sağlanır. Daha sonra kuruyan bu karışım saf su içine alınarak katılaşması sağlanır. Bu tür membranların hazırlanmasında çapraz bağlayıcı olarak çoğunlukla polivinilprolidon (PVP) tercih edilmektedir. Bu teknikte polimer olarak polisülfon, poliviniliden florür, poliamit ve selüloztriasetat gibi polimerler kullanılabilir (Zhang, 2013). Polimer içerikli membranlar ise seçilen bir polimer, uygun taşıyıcı bir ligand, seçilen bir plastikleştirici ve organik bir çözücünden meydana gelmektedir.

Polimer içerikli membranlar da (PİM) sıvı membranların bir türüdür. PİM'lerde daha çok plastikleştirici olarak genellikle o-nitrofenil alkileterler kullanılmaktadır (Yalımlı, 2013).

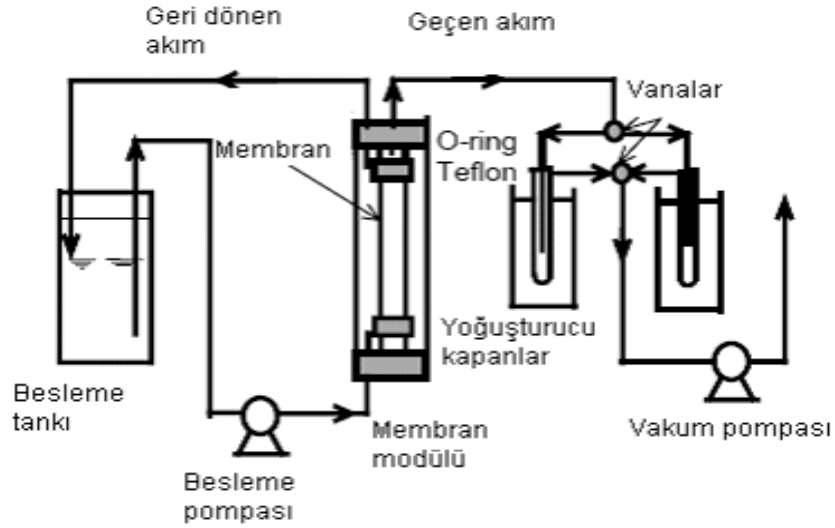
1.3. Membranların Kullanım Alanları

Membran teknolojisi genel olarak değerlendirdiğimizde kimya, eczacılık, tıp, çevre, gıda başta olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Membran teknolojisi, suyun tuzdan arındırılması, gıda işleme için uzun zamandır kurulan teknolojilerle rekabet ederek ve yapay böbrek gibi tıbbi uygulamalardaki benzersiz bir çözüm olarak ortaya çıkmış ve son 30 yılda büyük önem kazanmıştır. Membranların şuan birçok alanda kullanılmasının yanı sıra yakın gelecekte birçok farklı alanda yeni çözümler getirebileceği için kimya endüstrisinde membran teknolojileri alanı en ilginç alanlardan biri olmaktadır. Bunun nedeni, kimya endüstrisinin sebep olduğu iddia edilen çevre sorunlarının asgariye indirilmesi, değerli ürünlerin geri kazanılmasının yanı sıra atıkların arıtılmasında etkin bir rol oynamasıdır.

Membranlar, bir yakıt hücresinin temel parçalarından biri olan alternatif enerji alanında artık özel bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda membran teknolojisi yeşil bir kimyaya potansiyel bir katkıda bulunur (Nunes, 2001).

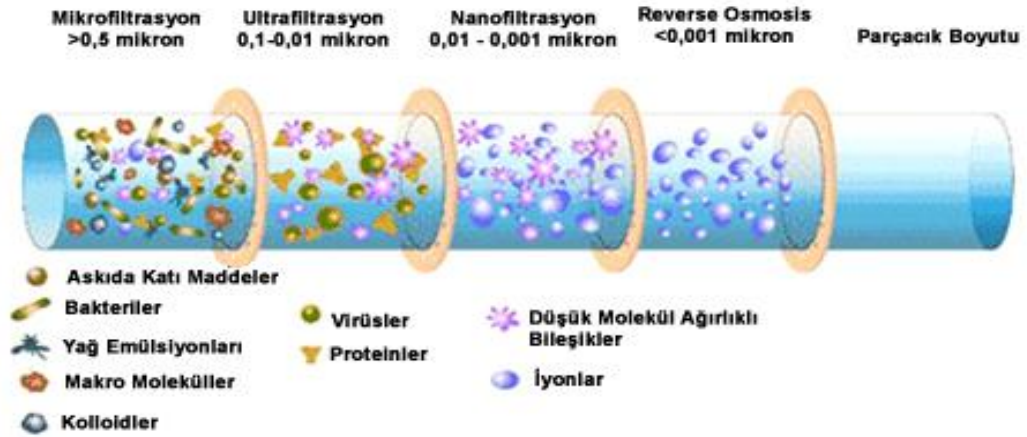
Membranlar ile yapılan ayırma işlemleri arasında, pervaporasyon, elektrodializ, gaz ayırma, diyaliz, donnan diyaliz, filtrasyon işlemleri yer almaktadır.

Pervaporasyon: Daha çok kompozit membranlar kullanılarak konsantrasyon farkına dayanan vakum buhar uygulanılarak gerçekleştirilen işlemdir. Bu işlem için daha çok inorganik, polimerik ve kompozit membranlar tercih edilmektedir (Uğur Nigiz, 2012).



Şekil 1.4. Pervaporasyon ünitesi

Filtrasyon: bir akışkan sistemden boyut farkına dayanarak gerçekleştirilen, iki veya daha fazla bileşenin ayrılması işlemidir. Filtrasyon prensibine dayalı olarak yapılan ayırma işlemleri, ayrılan bileşenlerin boyutlarına göre 4 sınıfa ayrılmaktadır. Bunlar sırasıyla; mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmozdur.



Şekil 1.5. Boyut farklılıklarına göre filtrasyon işlemleri (Teknik arıtma resmi sitesi)

Bu filtrasyon işlemleri arasında en hassas yöntem ters osmozdur. Diğer filtrasyonlara kıyasla çok küçük boyuttaki iyonların ayrılması işlemlerinde kullanılmaktadır.

Bu ayırma işlemlerine, yapılan işlem ve kullanılan ayırma yöntemlerine göre birçok örnek verilebilir: Membran prosesleriyle; deniz sularından içme sularının elde

edilmesi (RO), acı sularda tuz giderimi (Elektrodiyaliz- ED), endüstrilerde meydana gelen atık suların arıtılması (RO) , protein çözeltilerinin konsantre hale getirilmesi (Ultrafiltrasyon-UF), kolloidal süspansiyonların saflaştırılması, substrattan bakteri ayırma, meyve suları, süt, şarap, bira vb. ürünlerin berraklaştırma işlemleri (MF), fermantasyon ortamlarının konsantre hale getirilmesi (Nanofiltrasyon-NF), organik çözücülerin dehidrasyonu (Pervaporasyon-PV ve buhar Permeasyonu-VP), azeotropik karışımların ayrılması (PV), alkollü içki dealkolizasyonu (PV), denge limitli tepkimelerde dönüşümü arttırma, tepkime karışımından bir bileşeni kontrollü uzaklaştırma (Membran Reaktör-MR), sulu çözeltilerden alkol ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılması (Membran Destilasyonu-MD), yakıt hücresi uygulamaları (Yakıt Hücresi- FC), havadan azot ve oksijenin ayrıştırılmasıyla, havadaki hidrokarbon buharlarının ayrılması (Gaz Ayırma-GS), kandan atık metabolitlerin giderilme işlemleri (Diyaliz-D), yer altı sularının işlenmesi ve deniz sularının ön işlem uygulamaları (NF), sulu çözeltilerden iyonik yapıdaki değerli metallerin geri kazanımı ya da konsantre hale getirilmesi (Donnan Diyalizi-DD) gibi çok sayıda endüstriyel uygulama gerçekleştirilebilir (Dinçer, 2006).

1.3.1. Diyaliz

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

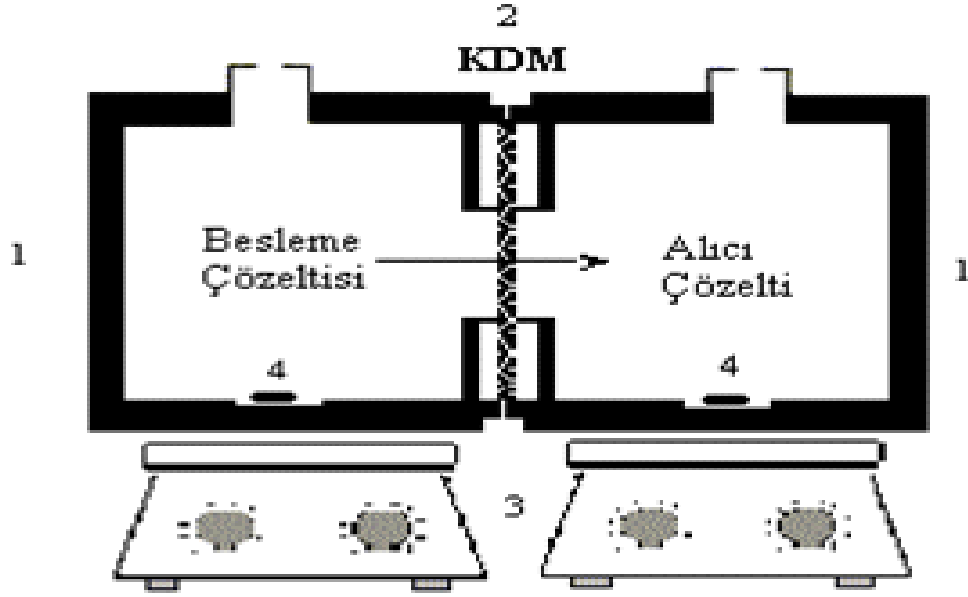
1.3.2. Difüzyon diyaliz

Difüzyon, sabit sıcaklık ve basınç altında hiçbir işlem uygulanmaksızın molekül ve iyonların kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu kısımdan, küçük olduğu kısma doğru kendiliğinden yayılmaları olarak tanımlanabilir (Gürler, 2007).

Difüzyon diyaliz, bir membran boyunca konsantrasyon farkından yararlanılarak iyonik difüzyona dayanan bir ayırma işlemidir. Bir elektrolit çözeltisinden asit geri kazanmak için bir anyon değişim membranı boyunca yüksek H^+ iyonu hareketliliği kullanır. Asit veya tuz akışı, Fick kanununa dayanmaktadır. Asit veya tuzun genel diyaliz katsayısı, membran için difüzyon katsayısı ve membran yüzeyinde oluşturulan sınır tabakası ile tanımlanır. Enerji tüketimi çok düşüktür. Difüzyon diyaliz sistemi kararlı bir sistem ve başlangıç işletim maliyetleri de düşüktür (Tanaka, 2015).

1.3.3. Donnan diyaliz ünitesi

Donnan diyaliz sistemi bir besleme hücresi, bir ekstraksiyon hücresi ve bir iyon değişim membranı içerir. Sistemin birincil itici gücü her iki hücre arasındaki konsantrasyon farkıdır. Bu fark membran boyunca iyon taşınımındaki itici güç iyonlarının difüzyonundan ortaya çıkan potansiyel farktır. Bu sistemde elektrik akımı kullanılmaz, bu nedenle elektrodializ ile karşılaştırıldığında enerji tasarrufu sağlar. Donnan diyaliz uygulamaları karma yataklı bir iyon değişim prosesine kıyasla, sistem rejenerasyonuna ihtiyaç duymadığı ve sürekli çalıştığı için bazı avantajlara sahiptir. Bununla birlikte, itici güç (konsantrasyon farkı ve potansiyel farkı) zayıftır ve daha büyük bir membran alanı (daha yüksek sermaye maliyeti) kullanmak gereklidir. Sistem laboratuvarlarda iyonik bileşenlerin ön deriştirilmesi, uzaklaştırılması ve ayrılması gibi işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kumar, 2017).



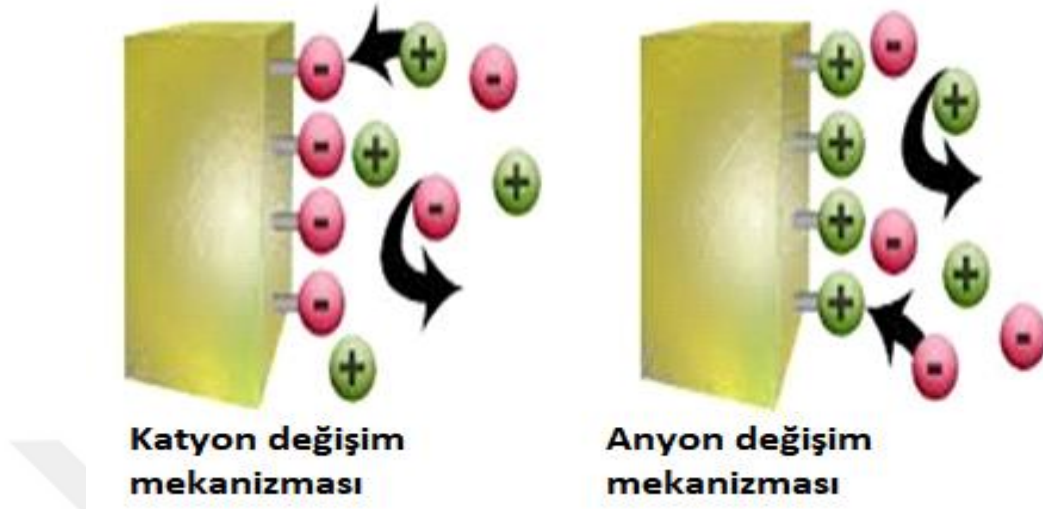
Şekil 1.6. Donnan diyaliz ünitesi

1.3.3.1. Donnan diyaliz mekanizması

Donnan diyaliz sisteminin mekanizması, iyon değişim kinetiği ve donnan diyaliz kinetiğine dayanarak açıklanmaktadır. Mekanizma oldukça basittir. Bir donnan diyaliz ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilir. Membran sabit bir yüke ve hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi denilen ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti; sağ tarafında ise alıcı çözelti denilen ayırmak istenilen iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır.

Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek, besleme çözeltisindeki katyon, sabit pozitif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada, membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı değerlikteki iyonların olmasından hem de derişim etkisinden dolayı bir potansiyel fark oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşıma ve potansiyel farklılık devam etmektedir. Besleme ve alıcı çözeltileri arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste, katyonlar negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden, anyonlar da pozitif yüklü anyon değiştirici

membran içinden kolaylıkla taşınırlar (Kır, 2002). Katyon ve anyon değiştirici membranlardan iyonların taşınmasının genel gösterimi Şekil 1.7’de verilmiştir.



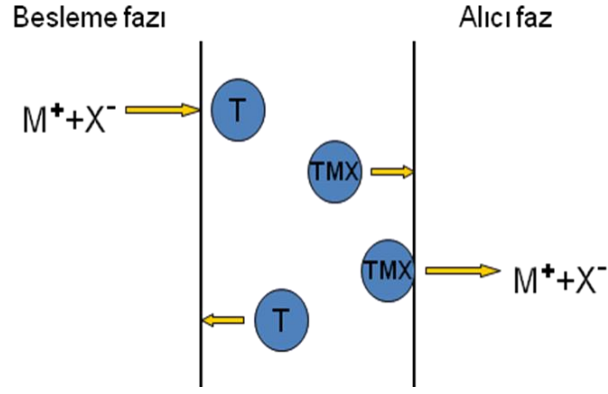
Şekil 1.7. İyon taşınımının genel gösterimi (İlgaz, 2019)

1.3.3.2. Destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizmaları

Membrana takılı taşıyıcı moleküller besleme fazındaki metal türleri ile kompleks oluşturarak besleme fazından bu iyonun alıcı faza taşınmasını sağlar. Böylece membranın diğer tarafına oluşan kompleks difüze olur ve alıcı tarafta dekompleksleşme meydana gelir. Bu şekilde metalik iyonlar alıcı faza taşınmış olur. Bir sonraki basamakta taşıyıcı tekrar kullanılmak üzere membrandan geri difüze olur (Yalımlı, 2013).

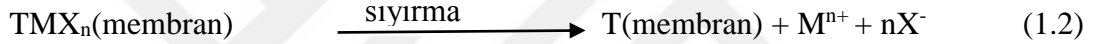
-Ko-transport

Metal iyonları ve karşıt yüklü iyonlar membran kesiti boyunca besleme fazından alıcı faza aşağıdaki Şekil 1.8’de gösterildiği gibi taşınmaktadır.



Şekil 1.8. Destekli sıvı membranlarda ko-transport mekanizması

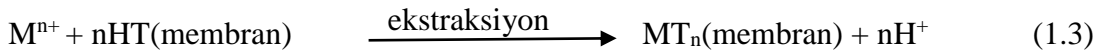
Ko-transportun birleştirilmiş mekanizması aşağıdaki şekilde gerçekleşir:



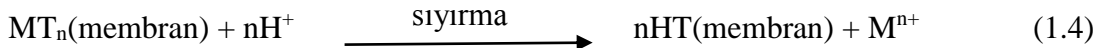
Serbest kalan taşıyıcı molekülü besleme-DSM ara fazına difüze olarak diğer metal iyonlarını ve karşıt iyonlarını alır. Bu transport prosesi, denge sağlanana kadar devam eder (Yalımlı, 2013).

-Karşı transport

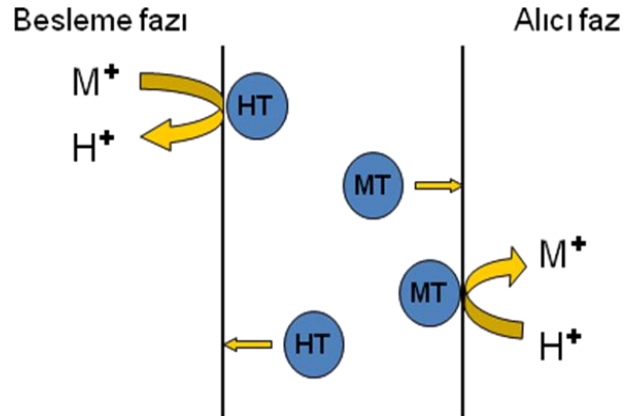
Bu transport mekanizmasında asidik yapıda bir taşıyıcı kullanılır. Bu taşıyıcıda, HT bir proton kaybederek besleme-DSM ara yüzeyinde metal iyonu ile MT kompleksini oluşturur.



Bu kompleks, DSM-alıcı ara yüzeyine difüze olur ve metal iyonu alıcı faza taşınırken alıcı fazdaki proton da buradan alınır. Rejenere olmuş taşıyıcı (HT), besleme-DSM ara yüzeyine difüze olur ve diğer metal iyonlarını alarak proses bu şekilde devam eder.



Destekli sıvı membranların karşı transport mekanizması aşağıdaki Şekil 1.9'da verilmiştir (Yalımlı, 2013).



Şekil 1.9. Destekli sıvı membranlarda karşı transport mekanizması

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Chunxia, vd. (2010), yapmış oldukları bu çalışmada yüksek su akışı, basit ve etkili bir dondurma metodu ile mükemmel mekanik özelliklere sahip polivinilidenflorür (PVDF) mikro gözenekli membranlar hazırlamışlardır. Dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü olarak seçilmiş ve dökülen çözeltilerin katılaştırılması buzdolabında -10°C'de gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan mikro gözenekli membranların yapıları ve özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözeneklilik ve su akıları ise X-ray cihazı (XRD) ile incelenmiştir. Daha sonra DMSO içindeki PVDF konsantrasyonu değiştirilerek membranın mekanik özellikleri incelenmiştir. Artan PVDF miktarı ile gözeneklilikte ve su akılarında azalma gözlenmiştir. Dondurma yöntemi selülozasetat (CA), polietersülfon (PES) ve poliakrilonitril (PAN) mikro gözenekli membranların üretimi için genel bir yaklaşım olarak geliştirilmiştir.

Zhang, vd. (2013), bu çalışmalarında faz inversiyon yöntemi kullanarak iki aşamada polisülfon-gümüş karışımı ultrafiltrasyon membranlar hazırlamışlardır. İlk olarak, 120°C'de gerçekleştirilen indirgeme metodu ile N,N-dimetilformamid (DMF) içerisinde gümüş nitratin indirgenmesi sağlanmış ve gümüş parçacıklar hazırlanmıştır. Daha sonra polisülfon (PSF), N-metil-2-prolidon(NMP), polivinilprolidon (PVP (K10, K30, K50 ve K70)) ve DMF içinde hazırlanan gümüş parçacıklarından oluşan döküm çözeltisi hazırlamışlardır. PVP'nin molekül ağırlığının, ayırma işlemlerindeki performansları ve membranların dayanıklılığı üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, hem PSF membranları hem de gümüş kompozit membranlar için, PVP'nin molekül ağırlığının artmasıyla birlikte, saf su akışı ve sığır serum albümin (68KDa) çözeltisini reddetme oranının önce arttığını ve sonra azaldığını gözlemlemişlerdir. Aynı tür PVP eklendiğinde, tüm kompozit membranların reddetme oranı, PSF membranların reddetme oranından daha yüksek olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Ayrıca, PVP K30 eklendiğinde, su akışı ve gümüş kompozit membranın reddetme oranı sırasıyla 159 Lm⁻²h⁻¹ ve % 94'lük maksimum değerlere ulaştığını tespit etmişlerdir. Tüm kompozit membranların kopma mukavemetinin polisülfon membranlara kıyasla % 38-48 oranında belirgin bir şekilde arttığı tespit edilmiştir.

Naima vd. (2010), yapmış oldukları bu çalışmada polimer olarak selüloz triasetat (CA), plastikleştirici olarak nitrofeniloktiller (NPOE) ve ligand olarak da trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanmışlardır. CA, NPOE ve TOPO kullanılarak hazırlanan membranlar FTIR, SEM ve X-ray gibi kimyasal teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan bu membranlar ile Uranyum ve Molibden iyonlarının taşınımına bakılmıştır. Deney parametreleri olarak; taşıyıcı (TOPO) miktarının değiştirilerek iyon geçişine etkisi ile PIM ve SLM membranların metal akılarına etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda TOPO miktarının 0.09 mg olduğu membranda en fazla iyon geçişinin olduğu belirlenmiştir. PIM ve SLM membranların da iyon geçişine katkısı kendi aralarında kıyaslandığında PIM membranın SLM membrana göre daha iyi iyon geçişi sağladığı belirlenmiştir.

Nadjib vd. (2009), yapmış oldukları bu çalışmada plastikleştirici olarak 2-nitrofeniloktiller (2-NPOE) ve 2-nitrofeniloktanoat (2-NPOT); polimer olarak selüloztriasetat (CA) ve taşıyıcı olarak da kaliks[4]resorsinarenler (RC4, RC8) kullanılmıştır. FTIR, SEM, DRX (X-ray difraktometre) ve TGA (termogravimetrik analiz) ile membranlar karakterize edilmiştir. Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geçişine bakılmıştır. Çalışmada plastikleştiriciler (NPOE ve NPOT) ve taşıyıcılar (RC4 ve RC8) kendi aralarında kıyaslanmıştır. İyon geçişinde membranın seçiciliğine plastikleştirici olarak 2-NPOE ve taşıyıcı olarak da RC8' in katkısının daha büyük olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Membranın iyonlara seçicilikleri Pb(II)>Cd(II) >Zn(II) olarak belirlenmiştir.

Kim vd. (2009), tarafından yapılan bir çalışmada poliamit ince film kompozit (TFC) yapmak için destek tabakası olarak poliviniliden floridin kullanımı (PVDF) ile hidrofobik yapının engellendiği ifade edilmiştir. Çalışmada, düşük sıcaklık plazma ticari PVDF membranın hidrofilitesi iyileştirilmek için kullanılmıştır. Böylelikle poliamit-poliviniliden florid ince-film kompozit (PA-PVDF) membranın üretimi için uygun hale getirilmiştir. Oksijen, metan ya da bu gazların 1:1 karışım gazları kullanılarak yapılan plazma muamelesi ile PVDF membranların yüzey modifikasyonu sağlanmıştır. Membran yüzeyi, su temas açısı ölçümleri, X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve alan emisyon taramalı electron mikroskopu (FE SEM) ile karakterize edilmiştir. Elde edilen PA-PVDF membranın performansını

gözlemlemek için saf su geçirgenliği incelenmiş ve tuz uzaklaştırma testleri gerçekleştirilmiştir.

Aguilar vd. (2001), yapmış oldukları bu çalışmada ticari bir ekstraktant olan Kelex 100 kullanarak PIM ve SLM membranlar hazırlamış ve çözücü ekstraksiyon (SX) yöntemi ile Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının geçişini incelemiştir. Membranlar hazırlanırken selüloztriasetat (CA), Nitrofeniloktiletler (NPOE) ve Kelex 100 taşıyıcı maddesini çözmek için kerosen kullanılmıştır. Deney parametrelerinde her iki membran sistemi içinde pH'ın ve taşıyıcı konsantrasyonunun membran seçiciliğine katkıları araştırılmış ve optimum pH aralıkları belirlenmiştir.

Yang vd. (2017), yaptıkları bu çalışmada Bakır (Cu), Kobalt (Co) ve Nikel (Ni) iyonlarının amonyak (NH₃) veya amonyumklorür (NH₄Cl) çözeltilerinden eş zamanlı olarak ayrılması için iki membranlı, üç bölmeli hücre (sandviç SLM) kullanarak yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bölme sıralaması şu şekildedir: 1.bölme besleme fazı ve NH₃/ NH₄Cl çözeltilerini içerir, 2. ve 3. bölmeler alıcı fazlardır ve farklı oranlarda H₂SO₄ çözeltisi içerir. Bu yöntem için hazırlanan membranlar; Kerosen içerisinde % 20 Acorga M5640 içeren çözeltinin PVDF (polyvinylidene difluoride) polimer destek tabakası üzerine dökülmesi ile elde edilmiştir. Oluşturulan sistemdeki ilk membrandan Cu ve Ni iyonları geçmiş ve 5,0 g/L H₂SO₄ içeren ikinci bölmeye taşınmışlardır. Co iyonu besleme fazında kalmıştır. Daha sonra Cu iyonu ikinci membrandan geçerek 50,0 g/L H₂SO₄ içeren üçüncü bölmeye geçmiştir ve Ni iyonu ikinci bölmede kalmıştır. Kobaltın % 99,5'inden fazlası, nikelin % 98'i ve bakırın% 98,9'u, bu üç türün her birinden 100 mg/L içeren karışık bir besleme çözeltisinden üç farklı bölüme ayrılmıştır ve bu işlemler 36 saatlik bir taşınma süreciyle gerçekleştirilmiştir.

Zaheri vd. (2015), bu çalışmada Avrasyum (Eu) elementinin nitrat ortamından ekstraksiyonu için yeni destekli sıvı membran (SLM) geliştirmişlerdir. Çalışmanın ana fikri arayüzlü sorbent ile oluşan SLM membran sistemine dayanmaktadır. Bu ekstraksiyon sistemi besleme fazı, organik özütleyici/nano sorbent (membran fazı) ve alıcı fazdan oluşan 3'lü bir sistemden oluşturulmuştur. Bu amaçla, kılcal kuvvetler ve ultrasonik karıştırma yoluyla; organik ekstraktın (kerosen+Cyanex272) içerisine dağılmış çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) membran gözeneklerine

tutulmuştur. Tüm deneyler, PTFE filtre membranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda karbon nanotüplerin (MWCNT'lerin) membran içine yüklenmesinin, Eu'nin geçirgenliğini arttırdığını göstermiştir. Optimize edilmiş ekstraksiyon koşulları altında, 2 mg/mL CNT'ler ile taşıyıcı olarak 0,60 M Cyanex 272 kullanılarak en yüksek geçirgenlik katsayısı değeri $3,16 \times 10^{-5}$ m/s gözlenmiştir. Besleme fazının pH'sı 6'da tutulmuş ve alıcı fazda 1 M HNO₃ kullanılmıştır. SLM, 10 işlem sonucunda da tatmin edici bir kararlılık göstermiştir.

Gozzalino vd. (2002), çalışmaları kapsamında Fe(III)'ün geçirgenliğini belirlemek için taşıyıcı olarak di-2-etilheksil fosforik asit (D2EHPA) ihtiva eden n-dekanol bazlı sabit olmayan bir destekli sıvı membran (SLM) modeli geliştirmişlerdir. Modele göre, Fe(III) taşınmasının genel direncine iki faktörün katkıda bulunduğu belirlenmiştir. Bunlar: besleme/organik ara yüz kimyasal reaksiyonu ve Fe(III) kompleksinin difüzyonu –D2EHPA'nın membran sıvı fazından geçmesi. Ara yüz reaksiyonunu birinci etken olarak kabul edilmiştir. Fe(III) 'ün üç fazdaki (besleme fazı, organik faz ve alıcı faz) mol fraksiyonlarını, sayısal bir yöntem kullanılarak simüle edilmiştir. Çeşitli deneysel veriler serisini simüle edilmiştir ve simüle edilen sonuçların deneysel verilere çok iyi uyduğu tespit edilmiştir. Bu modelin, organik fazdaki tutulan Fe(III) miktarını ve membran sıvı fazında zaman içerisindeki Fe(III) konsantrasyonunu taklit edebileceği öngörülmüştür. Hız kontrol basamağının Fe(III)'ün besleme fazından alıcı faza taşınması için, ara yüz reaksiyonu ve membrandan kompleks difüzyon arasında bir kombinasyon olduğu belirlenmiştir.

Lothongkum vd. (2009), bu çalışma kapsamında nikel iyonlarının ince boşluklu fiber (hollow-fiber) destekli sıvı membran ile paslanmaz çelik-soğuk sarılmış plaka işleminin atık suyundan seçici olarak ayrılmasını veya geri kazanılmasını araştırmışlardır. Optimum koşullardan; besleme maddesi pH'sı, ligandların tipleri ve konsantrasyonları, alıcı faz çözeltisinin (sülfürik asit) konsantrasyonu, besleme ve alıcı faz çözeltilerinin akış hızı ve alıcı faz çözeltilerine, besleme çözeltilerinin hacimsel oranı araştırılmıştır. Bu membran için; D2EHPA, Cyanex 301, Cyanex 272 ve LIX 860-I ligandlarının çözücüsü olarak kerosen ve mikrogözenekli hidrofobik hollow fiber bir destek tabakası kullanılmışlardır. Çalışmada daha fazla nikel iyonu geri kazanmak için ince boşluklu fiberin iki ardışık modülü uygulanmıştır. Araştırma

sonucunda, besleme pH'sının 4 olduğu atık sudan, nikel iyonlarının seçici olarak taşınması için LIX 860-I'in en etkili olduğunu tespit edilmiştir. Nikel iyonlarının geri kazanımı ve ayırıştırma yüzdesi, LIX 860-I konsantrasyonundaki bir artışa bağlı olarak arttığı ve LIX 860-I'in konsantrasyonunun 0,8 M'dan yüksek olmasından sonra azaldığını tespit etmişlerdir. Besleme ve sıyırma çözeltilerinin akış hızlarının düşürülmesi sonucu, sülfürik asit konsantrasyonu ile birlikte nikel iyonlarının geri kazanma yüzdesinin arttığı belirlenmiştir. Daha fazla nikel iyonu geri kazanımı elde etmek için besleme ve sıyırma çözeltilerinden 3500:3500 (mL: mL) olarak eşit miktarda kullanılmıştır. Tek modüllü bir işlem ile, nikel iyonlarının geri kazanma yüzdesi: % 58 ve çift modül işlemi ile % 87 olarak belirlenmiştir.

Dhahbi vd.'nin (2011), yapmış oldukları bu çalışma sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve uygun bir organik çözücü içinde çözülmüş tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) kullanılarak hazırlanan destekli sıvı membran ile sulu fenolün uzaklaştırılması işlemini içermektedir. Fenol, sulu asidik çözeltilerden nicel olarak ayrılmıştır. Çalışmada kerosende çözülmüş TOPO konsantrasyonunun ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiş ve TOPO'nun fenol ile 1:1 oranında kullanıldığında yüksek verim elde edildiği ortaya konulmuştur. Düz levhalı destekli sıvı membran (FSSLM) sistemi ve alıcı faz olarak NaOH çözeltisi kullanılarak, besleme fazındaki başlangıçtaki fenol içeriğinin % 65'inden fazlası ayrılmıştır. Çalışılan FSSLM sistemi vasıtasıyla fenolün taşınımını etkileyen önemli faktörlerin, TOPO konsantrasyonu, membran viskozitesi, besleme fazı pH'sı, ilk fenol konsantrasyonu, polimerik destek türü ve membran kararlılığı olduğu belirlenmiştir. Fenolün nispeten düşük ekstraksiyon verimliliğine bakılmaksızın, TOPO içerikli SLM'nin, tribütil fosfata (TBP) kıyasla daha uzun vadeli kararlılık sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıntılı SLM sisteminin, zamana bağlı bir negatif eğilimi (taşınım verimi düşüşü) gözlemlenen TBP-SLM sisteminin aksine, 5 günlük bir deneyde kararlılığını ve başlangıç performansını koruduğu belirlenmiştir.

Tutkun vd. (2004), çalışmalarında taşıyıcı olarak Trioktilfosfin oksit (TOPO) kullanarak bir emülsiyon sıvı membran (ELM) ile galyumun demir, kobalt, nikel, çinko, kadmiyum, kurşun, bakır ve alüminyum gibi çeşitli iyonları içeren asit çözeltilerinden ayrılması ve konsantrasyonunun belirlenmesini incelemişlerdir. Hazırlanan sıvı membran için; çözücü, yüzey aktif madde (ECA 4360J), taşıyıcı

(TOPO) ve alıcı faz (0,1 M HCl veya 0,1 M H₂SO₄) çözeltileri kullanılmıştır. Galyumun geçirgenliğine ilişkin önemli değişkenleri ve ayırma işlemi üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Bu değişkenler; membranın tipi ve bileşimi, karıştırma hızı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, alıcı fazındaki HCl konsantrasyonu, besleme konsantrasyonu, çözücü türü, taşıyıcı konsantrasyonu, sıyırma fazının asit türü ve işlem oranı olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu ve Al içeren asitli sızıntı çözeltilerinden % 97 oranında galyumun seçici olarak ayrılmasının mümkün olduğu gözlemlenmiştir. Galyumun Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Pb, Cu ve Al'a göre ayırma faktörleri (30 dakika için) deneysel olarak sırasıyla: 24,2, 16,2, 43,1, 28,3, 18,2, 25,2, 7,1 ve 64,7 olduğu incelenmiştir.

Kumbasar (2009), bu çalışmada taşıyıcı olarak trioktilfosfin oksit (TOPO)'ün kullanıldığı emülsiyon sıvı membran (ELM) hazırlayarak çok bileşenli asidik çözeltilerden krom(VI) ekstraksiyonunu incelemiştir. Membran fazı çözücü olarak kerosen, taşıyıcı olarak TOPO, yüzey aktif madde olarak ECA 4360J (non-iyonik bir poliamin) ve sıyırma fazı olarak da (NH₄)₂CO₃ çözeltisinden oluşmuştur. Bu çalışmada karıştırma hızı, alıcı çözeltisinin türü ve konsantrasyonu, yüzey aktif madde ve taşıyıcı konsantrasyonları, hacim, Cr(VI) ekstraksiyonunda membran fazının iç sıyırma fazına oranı gibi çeşitli parametrelerin iyonun taşınımına etkileri incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, deney koşullarının optimizasyonu ile Cr(VI) ekstraksiyonunun büyük oranda arttırılabileceğini göstermiştir. Bu çalışmada ayrıca Cr(VI) iyonlarının ekstraksiyonuna; besleme fazındaki metal iyonlarının ve asit konsantrasyonlarının etkileri incelenmiştir. Sonuçlar uygun ekstraksiyon ve kararlılık koşulları sağlandığında, Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının her birinden 1000 mg/L içeren asidik besleme çözeltisinden, Cr(IV) iyonlarının neredeyse tamamının (100-500 mg/L) birkaç dakika içerisinde taşındığını göstermiştir. Asidik besleme çözeltisi içerisindeki metal iyonları ve Cr(IV) iyonlarının değişim konsantrasyonları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrisi ile belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

Destekli sıvı membranların ve polisülfon esaslı membranların morfolojik yapıları SEM, SEM-EDS ve AFM cihazları kullanılarak, membranların yapısal olarak karakterizasyonu TGA ile spektroskopik olarak incelenmesi ise FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.1. Fourier transform infrared spektrometresi

Polisülfon esaslı membranların ve destekli sıvı membranların FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile yapılmıştır.

3.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Polisülfon esaslı ve destekli sıvı membranların SEM ölçümleri, FEI Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

3.1.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS)

Polisülfon esaslı ve destekli sıvı membranların SEM-EDS ölçümleri, FEI Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

3.1.4. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES)

Belirli zaman aralıklarında besleme fazından alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu derişimi, Perkin-Elmer marka OPTIMA 5300 DV model optik emisyon spektroskopisi ile yapılmıştır.

3.1.5. Atomik güç mikroskobu (AFM)

Membranların AFM ölçümleri Nanomagnetics ezAFM cihazı yardımı ile yapılmıştır.

3.1.6. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Membranların termal gravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond TGA Termal Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.1.7. Donnan diyaliz ünitesi

Donnan diyaliz ünitesi, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli bir düzenektir. Her iki bölme 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Bölmelerdeki çözeltilerin karışımı, manyetik karıştırıcı üzerinde, çözelti içerisine atılan manyetik balıklar sayesinde gerçekleştirilmektedir. Deney düzeneğinde destekli sıvı membranlar ve polisülfon esaslı membranlar kullanılmıştır. Bölmeler arasına koyulacak olan membran, sızıntıyı önlemek amacıyla halkalar ve contalar kullanılarak sıkıştırılmıştır. Böylece düzeneğin sızdırma ihtimali ortadan kaldırılmıştır.

3.2. Deneyleerde Kullanılan Maddeler

3.2.1. Kullanılan kimyasal maddeler

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

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Formülü
1-metil-2-prolidon	C ₅ H ₉ NO
N,N-dimetilformamid	HCON(CH ₃) ₂
Demir(III) nitrat nonahidrat	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O
Nikel (II) klorür heksahidrat	NiCl ₂ .6H ₂ O
Hidroklorik Asit	HCl
Nitrik Asit	HNO ₃

3.2.2. Deneyleerde kullanılan polisülfon esaslı membranlara ait özellikler

Bu çalışmada, taşıyıcı olarak BKOF, Cyanex 272, TOPO 921 ve polimer olarak polisülfon ve çapraz bağlayıcı olarak polivinil prolidon kullanılarak polisülfon esaslı membranlar hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. BKOF bileşigi laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve Cyanex 272 ve TOPO 921 taşıyıcıları da ticari ligandlar olarak membranların hazırlanmasında kullanılmıştır.

3.2.3. Deneyleerde kullanılan destek tabakalarına ait özellikler

Membranların hazırlanmasında kullanılan destek tabakaları ve sahip oldukları özellikler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 3.2. Membran destek tabakaları ve özellikleri

Destek tabakaları	Gözenek Çapı	Kalınlığı	Çeşidi (Islanabilirlik)	Geçirgenlik
PVDF	0,22 µm	125 µm	Hidrofilik	% 70
PVDF	0,22 µm	125 µm	Hidrofobik	% 70
Poliamit	0,45 µm	115 µm	Hidrofilik	-
Celgard 2500	0,01 µm	25 µm	Hidrofobik	% 55
Selüloz asetat	0,45 µm	115 µm	Hidrofilik	% 68
Non-woven		90 µm	Hidrofilik	

3.2.4. Deneyleerde kullanılan taşıyıcılar

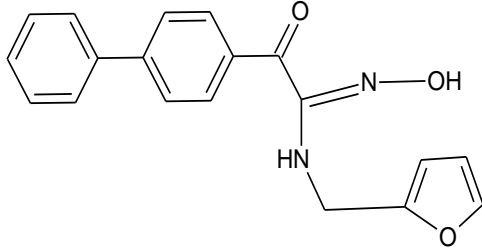
Yapılan çalışmalarda, ticari taşıyıcı olan TOPO 921 ve Cyanex 272 ligandları ve laboratuvar ortamında sentezlenmiş BKOF taşıyıcısı kullanılmıştır.

Cyanex 272		
Bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfonik asit		
Kapalı Formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
$[(CH_3)_3C_5H_8]_2PO_2H$		386,63 g/mol

Şekil 3.1. T1 numaralı taşıyıcı

TOPO 921		
Tri-oktilfosfinoksit		
Kapalı Formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
$[C_{24}H_{51}OP]$		386,63 g/mol

Şekil 3.2. T2 numaralı taşıyıcı

OKSİM (BKOF)		
N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimitamit (BKOF-furfurilamin) (Oksim)		
Kapalı Formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₂]		320,34 g/mol

Şekil 3.3. T3 numaralı taşıyıcı

3.3. Yöntem

3.3.1. Polisülfon esaslı membranların hazırlanması

Polisülfon esaslı membranların hazırlanmasında laboratuvar şartlarında hazırlanan BKOF ve ticari olan Cyanex 272 ve TOPO 921 maddeleri taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Polimer olarak; polisülfon (PSF) ve çapraz bağlayıcı olarak polivinilprolidon (PVP), polimer çözücüsü olarak; 1-metil-2-prolidon ve N-N dimetil formamid kullanılmıştır. BKOF ve TOPO 921 taşıyıcılarının çözücüsü olarak; N-N dimetilformamid (DMF), Cyanex 272 taşıyıcısının çözücüsü olarak da kerosen kullanılmıştır.

Membranın hazırlanması 2 aşamada faz inversiyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. I.aşamada; polisülfon ve çapraz bağlayıcı PVP, 1-metil-2-prolidon çözücüsü içinde 60°C sıcaklıkta homojen oluncaya dek karıştırılmıştır. II.aşamada; seçilen taşıyıcılar DMF ve kerosen çözücüsü içinde oda sıcaklığında çözünene dek karıştırılmış ve sonrasında bu iki çözelti birleştirilmiştir. Homojen hale gelinceye kadar karıştırıldıktan sonra bu karışım cam bir plaka üzerine yayılarak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Yaklaşık 12 saat sonra cam plaka üzerinde kuruyan bu karışım, içi saf su dolu bir kabın içine bırakılarak katılaşması sağlanmış ve bu şekilde membran deneylere hazır hale getirilmiştir.

Membran deneylerde kullanılmadan önce ve her kullanımdan sonra buzdolabında saf su içinde muhafaza edilmiştir (Zhang, 2013). Hazırlanan polisülfon esaslı membranlar Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Hazırlanan polisülfon esaslı membranlar

Membran Kodu	Membran İçindeki Kullanılan Maddeler
PSF orijinal	Polisülfon/ polivinilprolidon/ NMP-Dimetilformamit
PSF-T1	T1-Kerosen/Polisülfon / polivinilprolidon /NMP-Dimetilformamit
PSF-T2	T2-Polisülfon/polivinilprolidon/NMP-Dimetilformamit
PSF-T3	T3-Polisülfon /polivinilprolidon/NMP/Dimetilformamit

3.3.2. Destekli sıvı membranların hazırlanması

Destekli sıvı membranların hazırlanmasında destek tabakası olarak Çizelge 3.2’de verilen polimer destek tabakaları kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak, farklı yapılarıdaki Cyanex 272, TOPO 921 ve BKOF maddeleri kullanılmıştır. Kullanılan taşıyıcı maddeler orijinal destek tabakalarının iyonlara karşı olan seçiciliğini daha fazla artırmıştır. Çözücü olarak dimetilformamid ve kerosen kullanılmıştır. BKOF ve TOPO taşıyıcılarının optimum miktarı 0,05 g ve Cyanex 272’nin optimum miktarı da 0,25 mL olarak belirlenmiştir. Taşıyıcılar belirlenen bu miktarlarda tartılarak organik çözücülerde çözülmüş ve polimer destek tabakası üzerine dökülmüştür. Daha sonra membran, çözücünün uzaklaşması ve taşıyıcının polimer destek tabakasına tutunması için 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Deneylere hazır hale getirilen membranlar deneylerden önce ve sonra saf su içerisinde buzdolabında muhafaza edilmiştir. Hazırlanan destekli sıvı membranlar Çizelge 3.4’de verilmiştir.

3.3.4. Donnan diyaliz deneyleri

Laboratuvar ortamında sentezlenen BKOF taşıyıcılarının ve ticari Cyanex 272 taşıyıcısının literatür taramaları kapsamında Ni(II) iyonuna karşı seçiciliği tespit edilerek donnan diyaliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Dede, 2010), (Kazak, 2015). Ticari taşıyıcı TOPO 921 maddesinin Fe(III) iyonuna karşı seçiciliği literatürlerden yararlanılarak tespit edilmiş ve donnan diyaliz deneylerinde kullanılmıştır (Tutkun, 2004). Deneysel parametre olarak besleme faz konsantrasyon değişiminin taşınımına etkisi incelenmiştir.

3.3.5. Besleme faz konsantrasyon çalışmaları

Bu çalışmalar kapsamında hazırlanan polisülfon esaslı ve destekli sıvı membranların tümü kullanılmıştır. Donnan diyaliz şartlarında BKOF ve Cyanex 272 taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisinde;

- 1×10^{-1} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 1×10^{-2} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- 1×10^{-3} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerini içermesi hali,

Donnan diyaliz şartlarında TOPO 921 taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisinde;

- 1×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 1×10^{-2} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- 1×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltilerini içermesi hali,

şartlarında çalışılmıştır.

Alıcı faz olarak iyonların taşındığı bölmede besleme çözeltisinde $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ varken 1×10^{-1} M HCl, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ varken de 1×10^{-1} M HNO_3 çözeltileri kullanılmıştır. 3 saat sonunda alıcı faz bölmesinden 1 mL alınarak 25 mL'ye tamamlanmış ve çözeltideki iyonların derişimi tayin edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında membranlar destekli sıvı membranlar ve polisülfon esaslı membranlar olmak üzere 2 ayrı gruba ayrılarak hazırlanmıştır.

4.1. Destekli Sıvı Membranlar ve Polisülfon Esaslı Membranlar

Bu tez çalışmasında -P=O fonksiyonel grubuna sahip ve ticari olan, -N-OH fonksiyonel grubuna sahip ve laboratuvar şartlarında sentezlenmiş farklı taşıyıcılar, farklı çözücüler ve farklı polimer destek tabakaları kullanılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Bu fonksiyonel gruplara sahip taşıyıcılar ile polisülfon polimeri kullanılarak polisülfon esaslı membranlar hazırlanmıştır. Bu membranlarla donnan diyaliz şartlarında farklı konsantrasyonlarda deneyler yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar 2 ayrı bölüm halinde incelenmiştir.

Birinci bölüm, hazırlanan tüm membranlarla nikel ve demir konsantrasyon değişimini gözlemlemek amacıyla yapılan donnan diyaliz deneylerini kapsamaktadır.

İkinci bölüm, destekli sıvı membranlarının tümünün ve polisülfon esaslı membranlardan da PSF-T3 membranın SEM, SEM-EDX görüntü analizi, AFM fotoğrafları, FTIR spektrum ve TGA analizleri sonuçlarını içermektedir. Yapılan konsantrasyon çalışmaları sonucunda elde edilen verilerle gerekli grafikler çizilmiş, bu verilerden yararlanarak Ni(II) ve Fe(III) iyonunun destekli sıvı membranlar için geri kazanma faktörü (RF) değerleri ve akı (J) değerleri hesaplanmıştır. Donnan diyaliz deneylerinin sonuçları %95 güven seviyesinde (N=3) verilmiştir. Besleme fazı türlerine bağlı olarak Ni(II) ve Fe(III) iyonu için geri kazanım faktörü (RF), eşitlik (4.1)'e göre hesaplanmıştır (Sionkowsky, 1995).

$$RF = \left(1 - \frac{c_r}{c_0}\right) \times 100 \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte,

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

c_0 ; besleme fazında bulunan Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Fe(III) iyonunun destekli sıvı membran için akı değerleri (J), alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonunun zamana bağlı olarak değişimini ifade eden grafiğin eğiminden hareketle, eşitlik (4.2)'ye göre hesaplanmıştır.

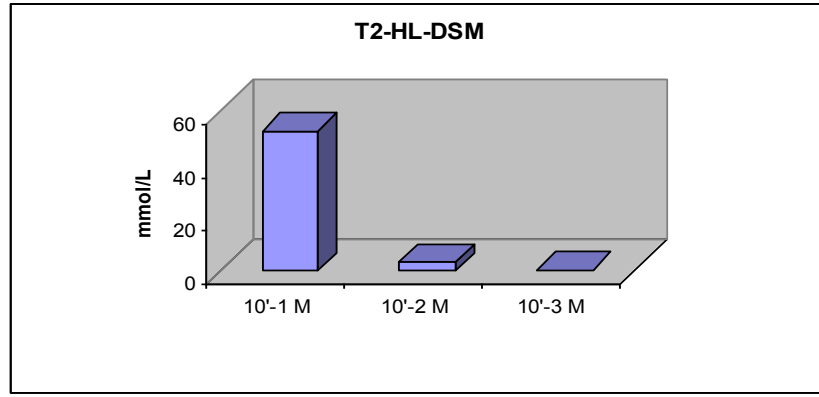
$$J = \left(\frac{V}{A} \right) \left(\frac{dNi^{2+}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (4.2)$$

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

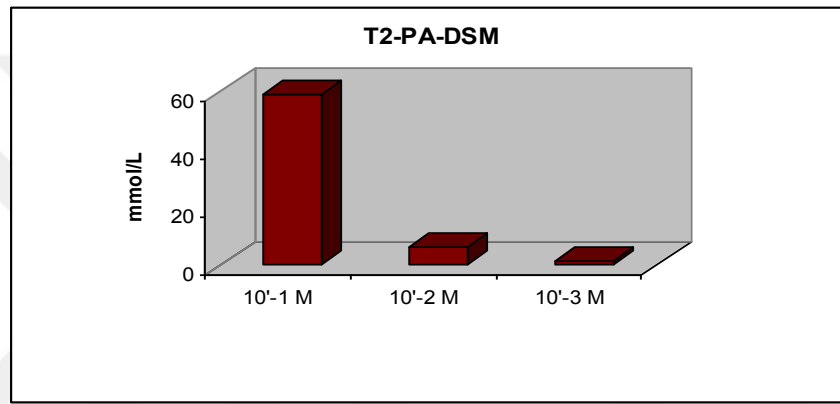
4.2. Hazırlanan Membranlar ile Demir İyonu Deneyleri ve Sonuçları

4.2.1. Hazırlanan membranlar ile demir iyonu konsantrasyon değişimi

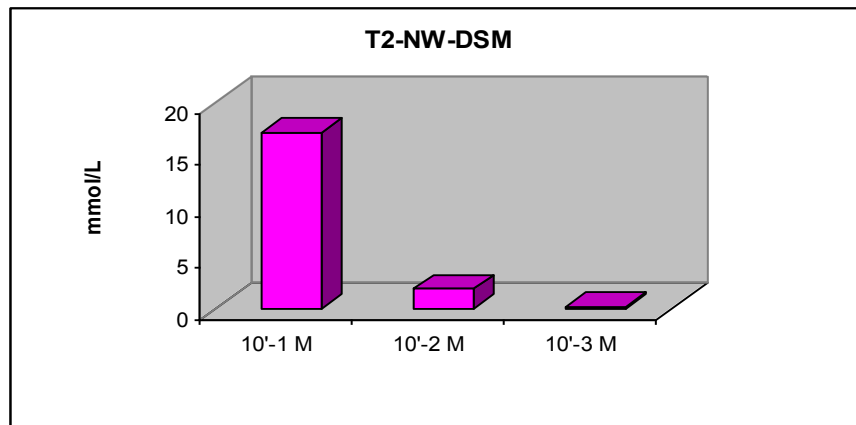
Çizelge 3.3'de verilen membranlardan PSF-T2 ve 3.4'de verilen membranlardan T2-HL-DSM, T2-PA-DSM, T2-NW-DSM, T2-HB-DSM ve T2-CD-DSM membranları hazırlanmış ve Fe(III) iyonunun donan diyaliz deneyleri için kullanılmıştır. Demir iyonu konsantrasyon değişimini gözlemlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Besleme fazında; 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ çözeltisi ve alıcı faz olarak 1×10^{-1} M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı konsantrasyon için süreye karşı taşınan Fe(III) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 4.1- 4.6'da sırasıyla verilmiştir.



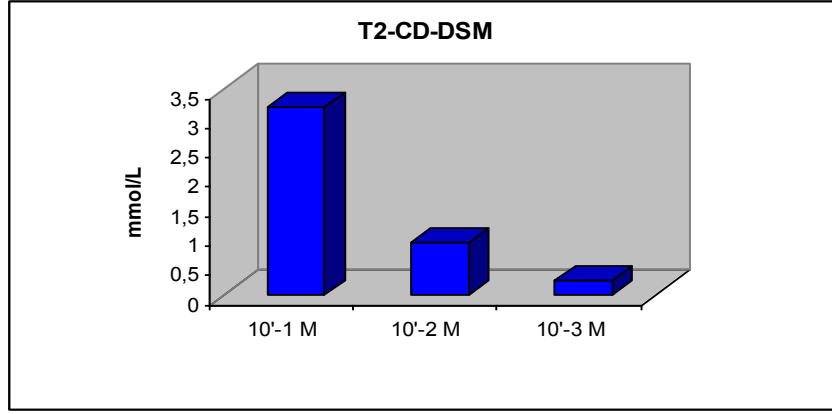
Şekil 4.1. T2-HL-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri



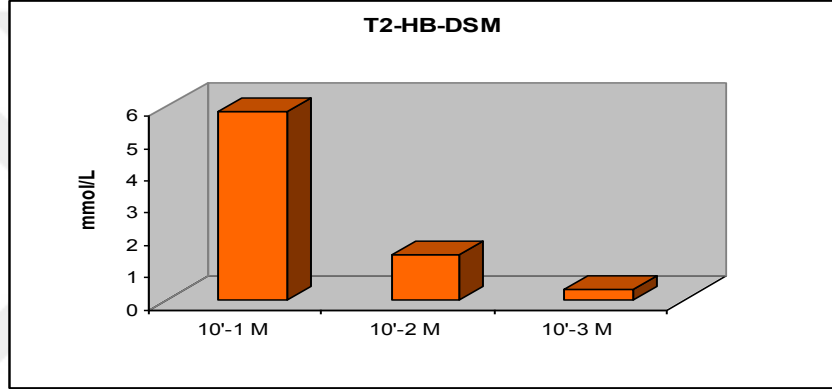
Şekil 4.2. T2-PA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri



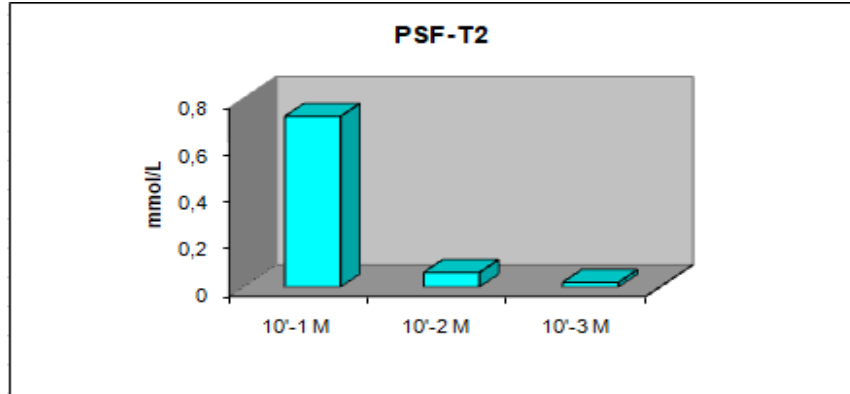
Şekil 4.3. T2-NW-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.4. T2-CD-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.5. T2-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.6. PSF-T2 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri

Hazırlanan membranlar ile besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda, konsantrasyon artışının Fe(III) iyonu taşınımını

artırdığı tespit edilmiştir. Hazırlanan her bir membran için alıcı faza taşınan Fe(III) iyonu miktarları Çizelge 4.1-4.3’de sırasıyla verilmiştir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-1} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-1} M	T2-PA-DSM	59,18
	T2-HL-DSM	52,51
	T2-NW-DSM	17,14
	T2-CD-DSM	3,19
	T2-HB-DSM	5,81
	PSF-T2	0,73

Çizelge 4.2. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-2} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-2} M	T2-PA-DSM	6,12
	T2-HL-DSM	3,39
	T2-NW-DSM	1,87
	T2-CD-DSM	0,89
	T2-HB-DSM	1,39
	PSF-T2	0,06

Çizelge 4.3. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-3} M için alıcı fazda ölçülen Fe(III) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-3} M	T2-PA-DSM	1,24
	T2-HL-DSM	0,37
	T2-NW-DSM	0,08
	T2-CD-DSM	0,25
	T2-HB-DSM	0,33
	PSF-T2	0,019

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen konsantrasyon verilerinden yararlanılarak; 1×10^{-1} M için hesaplanan % RF değerleri aşağıdaki Çizelge 4.4’de verilmiştir.

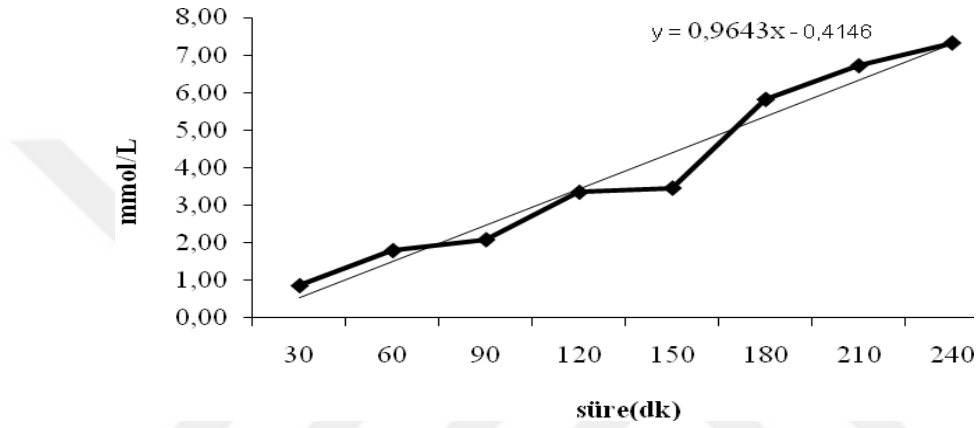
Çizelge 4.4. Hazırlanan membranlar için % RF değerleri

Konsantrasyon	Membran	% RF değerleri
1×10^{-1} M	T2-PA-DSM	65,65
	T2-HL-DSM	58,25
	T2-NW-DSM	19,01
	T2-HB-DSM	6,45
	T2-CD-DSM	3,54
	PSF-T2	0,81

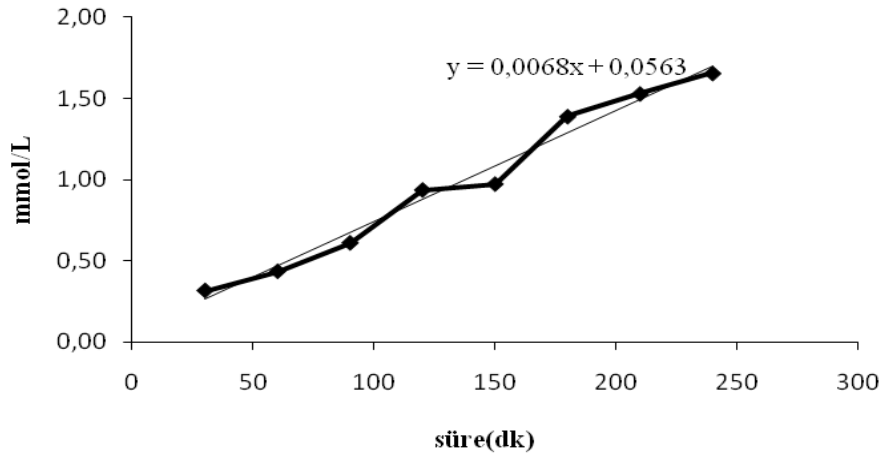
Çizelge 4.4’den de görüldüğü gibi Fe(III) iyonu için en yüksek geri kazanım değeri T2-PA-DSM membranı için elde edilmiştir.

4.2.2. T2-HB-DSM ile süreye bağlı konsantrasyon değişimi

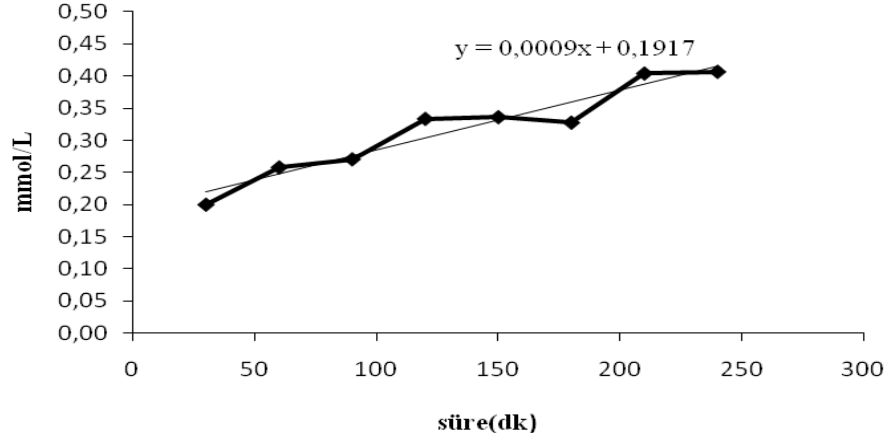
Çalışma kapsamında hazırlanan T2-HB-DSM membranı ile 3 farklı konsantrasyonda 4 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılarak süreye bağlı Fe(III) konsantrasyon değişimi incelenmiştir. Donnan diyaliz deneylerinde her 30 dakikada bir, alıcı fazdan 1 mL numune alınarak 25 mL'ye tamamlanmıştır. Daha sonra bu numunelerden Fe(III) iyonu miktarlarının zamana bağlı olarak değişimi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. 1×10^{-1} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.8. 1×10^{-2} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyon konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi



Şekil 4.9. 1×10^{-3} M için T2-HB-DSM ile alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyonlarının zamana bağlı olarak değişimi

Şekil 4.7-4.9 grafikleri incelendiğinde besleme fazının konsantrasyonu arttıkça alıcı faza taşınan Fe(III) miktarı da artmaktadır. Fe(III) iyonunun T2-HB-DSM ile zamana bağlı olarak değişen konsantrasyonundan elde edilen grafikler doğrultusunda akı ve RF değerleri hesaplanarak Çizelge 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.5'ten de görüldüğü gibi besleme fazının Fe(III) konsantrasyonu arttıkça akı değerlerindeki artışı görülmüştür.

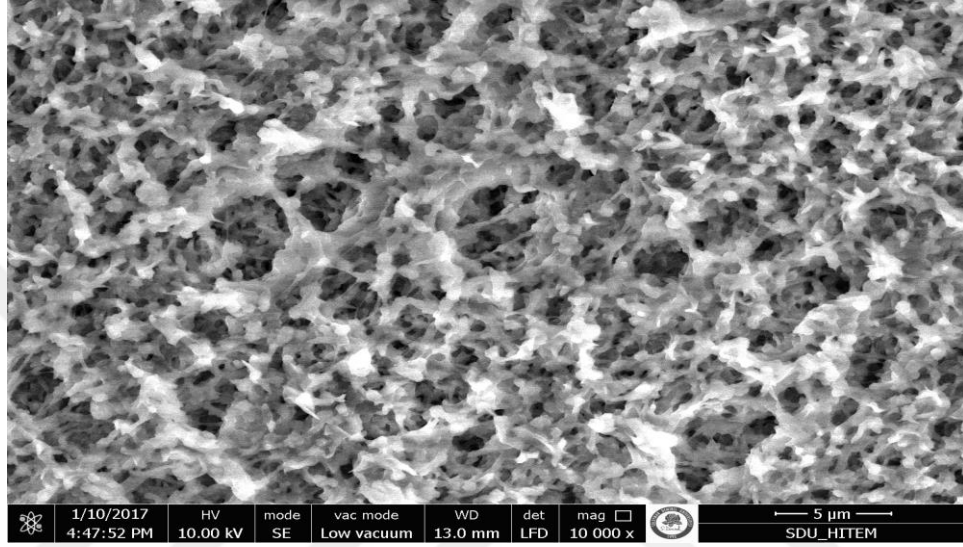
Çizelge 4.5. Fe(III) iyonlarının 4 saatlik deney sonunda elde edilen % RF ve J değerleri

Besleme Faz	Membran	Alıcı Faz	$J \times 10^{11}$ ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)	RF% (4sa)
1×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$	T2-HB-DSM	1×10^{-1} M HNO_3	341 ($\pm 1,2$)	20,293
1×10^{-2} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$	T2-HB-DSM	1×10^{-1} M HNO_3	72,6 ($\pm 0,1$)	14,484
1×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3.9\text{H}_2\text{O}$	T2-HB-DSM	1×10^{-1} M HNO_3	9,86 ($\pm 0,1$)	20,368

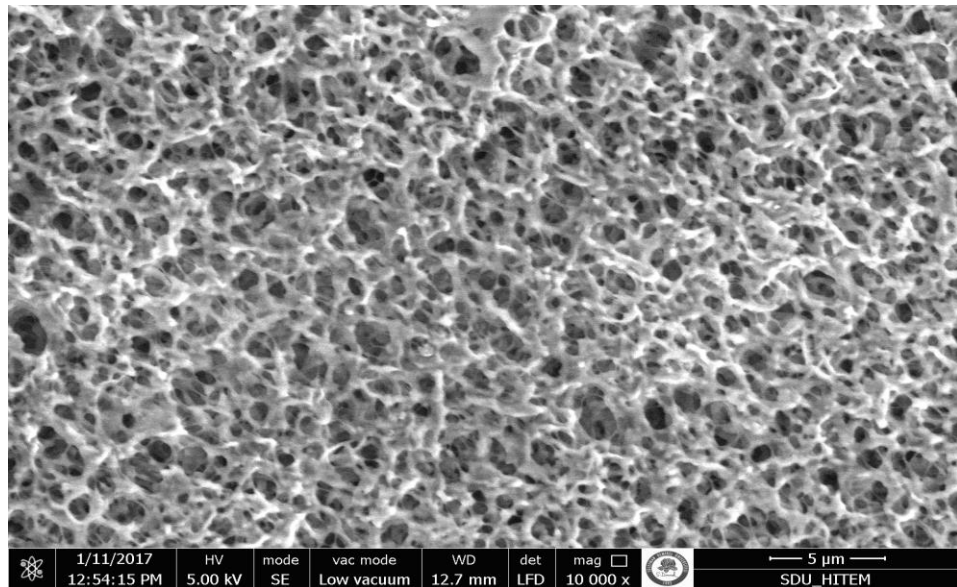
4.2.3. Destekli sıvı membranların karakterizasyonu

4.2.3.1. Membranların SEM görüntüleri

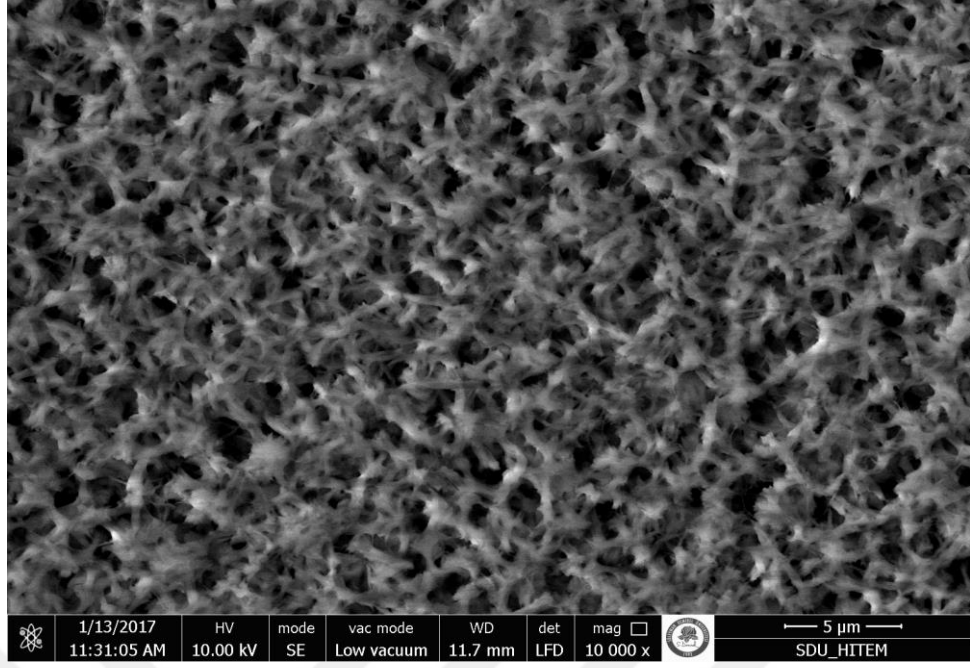
Şekil 4.10-4.19'da sırasıyla orijinal destek tabakaları ve T2 numaralı taşıyıcı kullanılarak hazırlanmış tüm DSM membranların SEM görüntüleri verilmiştir.



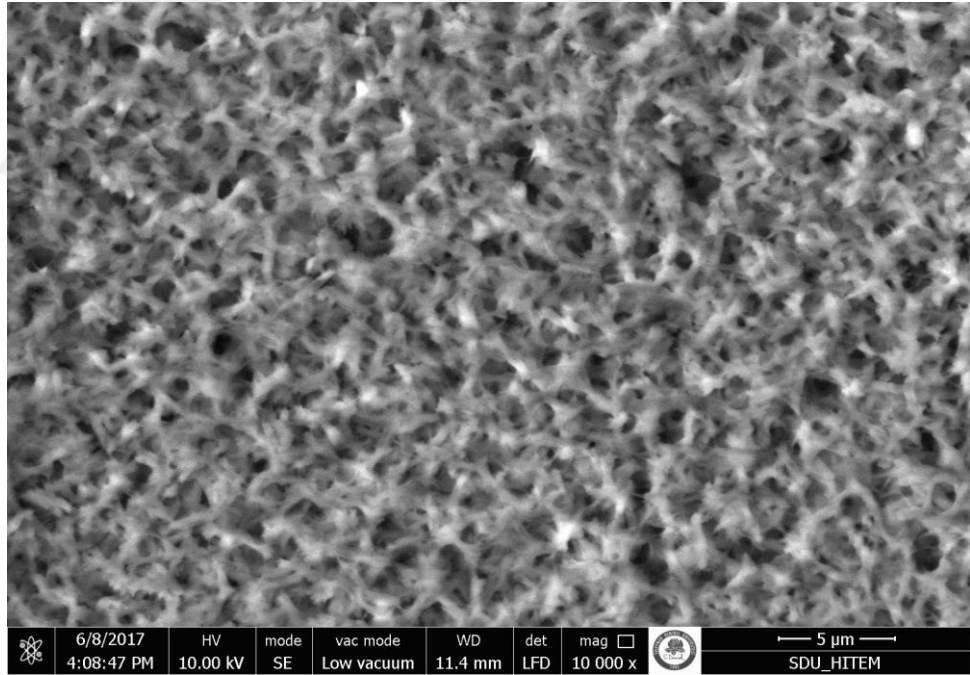
Şekil 4.10. Orijinal Hidrofil PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü



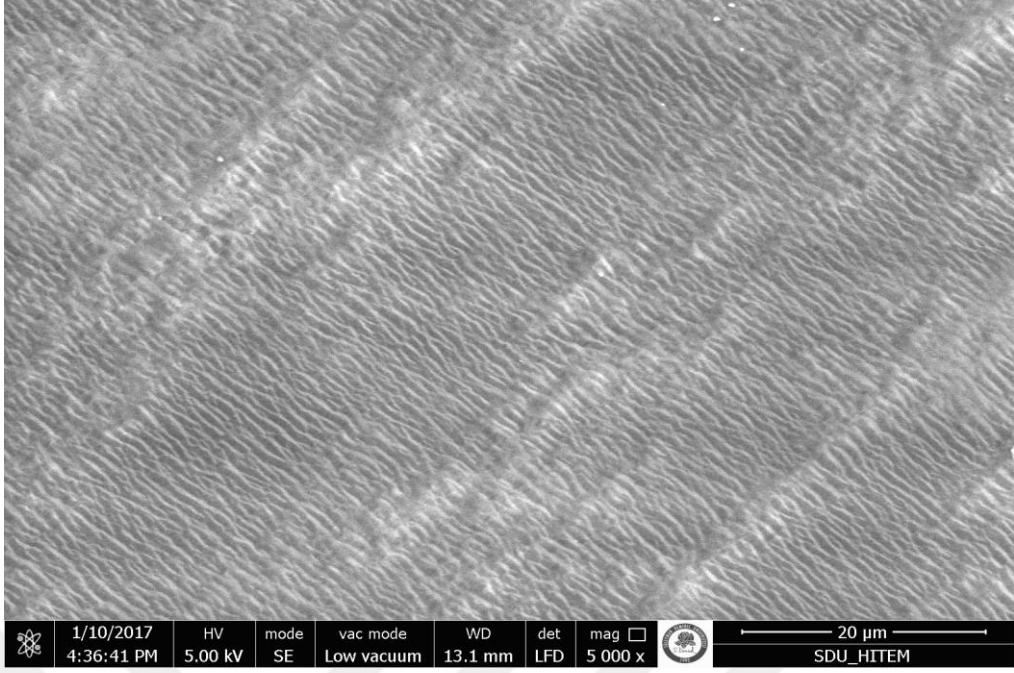
Şekil 4.11. T2-HL-DSM membranının SEM görüntüsü



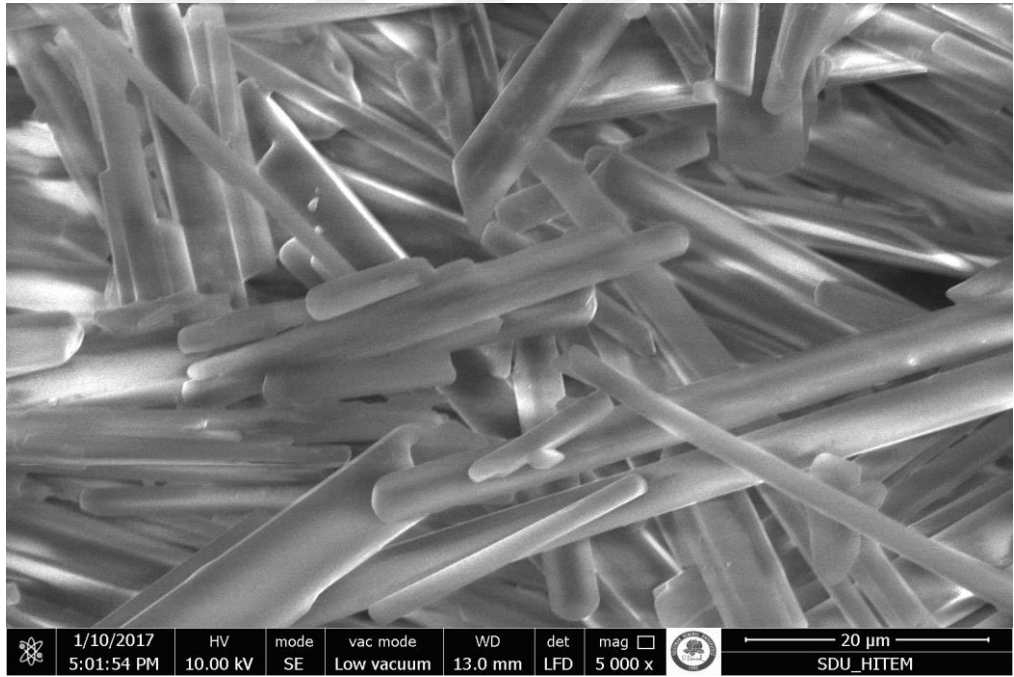
Şekil 4.12. Orijinal Poliamit destek tabakasının SEM görüntüsü



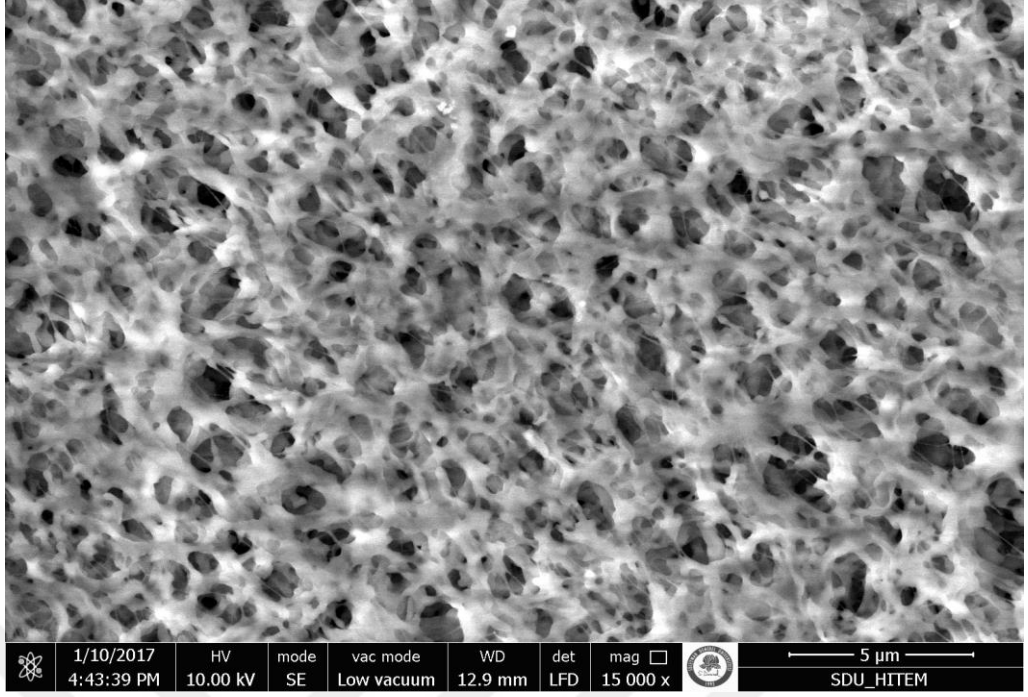
Şekil 4.13. T2-PA-DSM membranının SEM görüntüsü



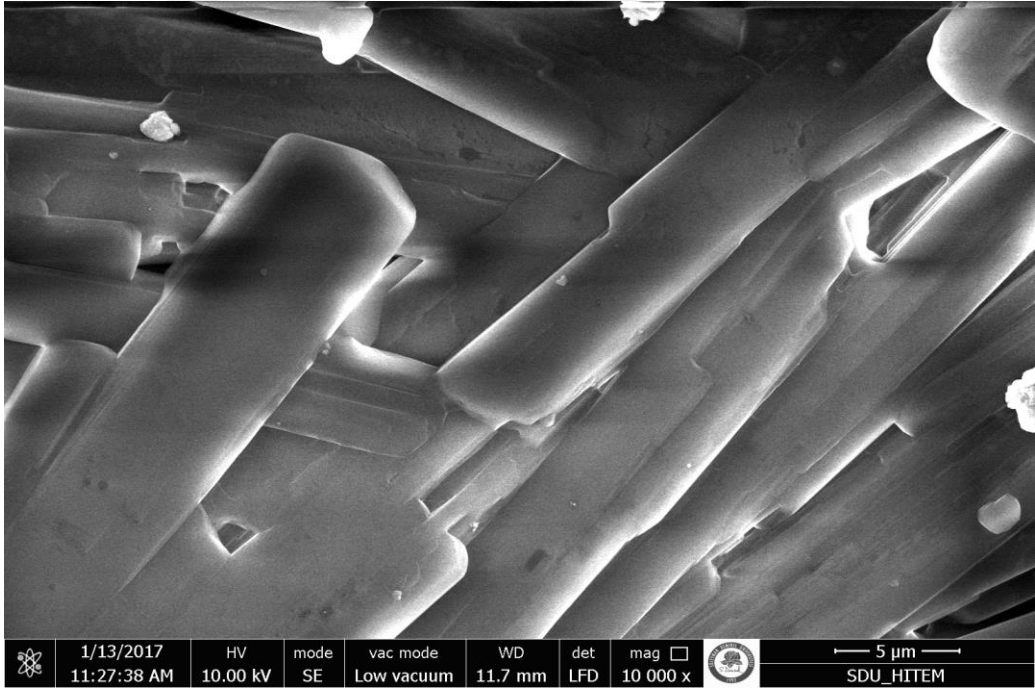
Şekil 4.14. Orijinal Celgard 2500 destek tabakasının SEM görüntüsü



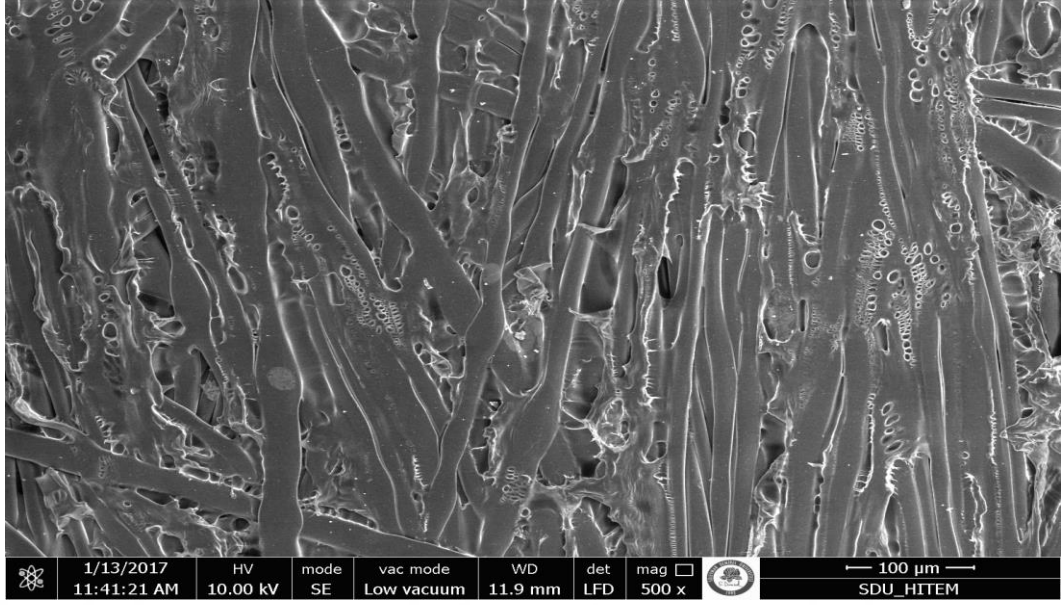
Şekil 4.15. T2-CD-DSM membranının SEM görüntüsü



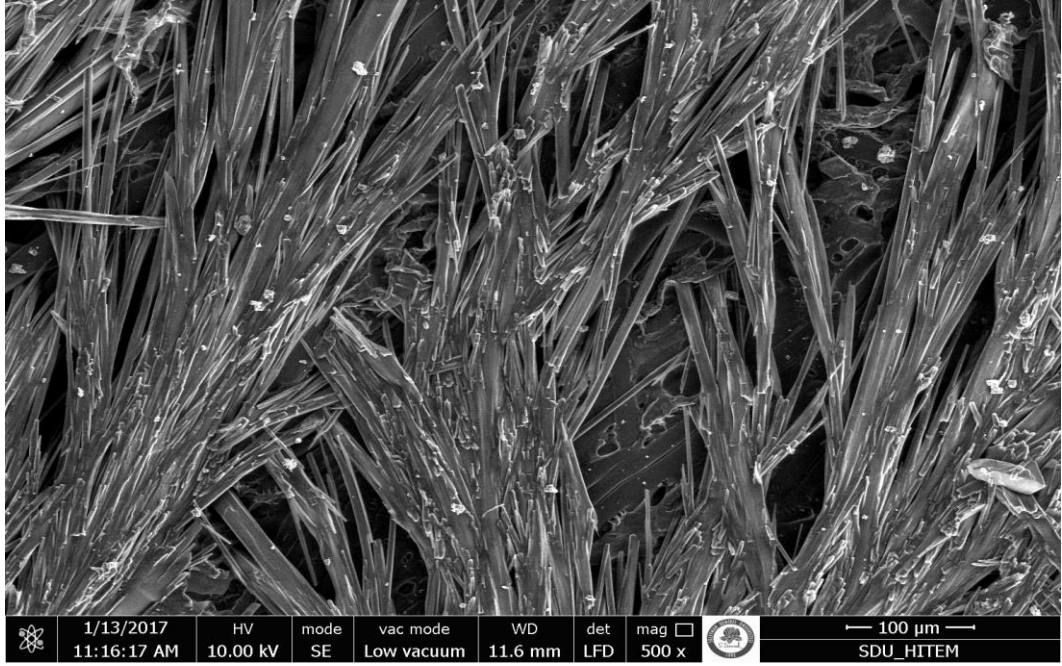
Şekil 4.16. Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü



Şekil 4.17. T2-HB-DSM membranının SEM görüntüsü



Şekil 4.18. Orijinal Non-woven destek tabakasının SEM görüntüsü



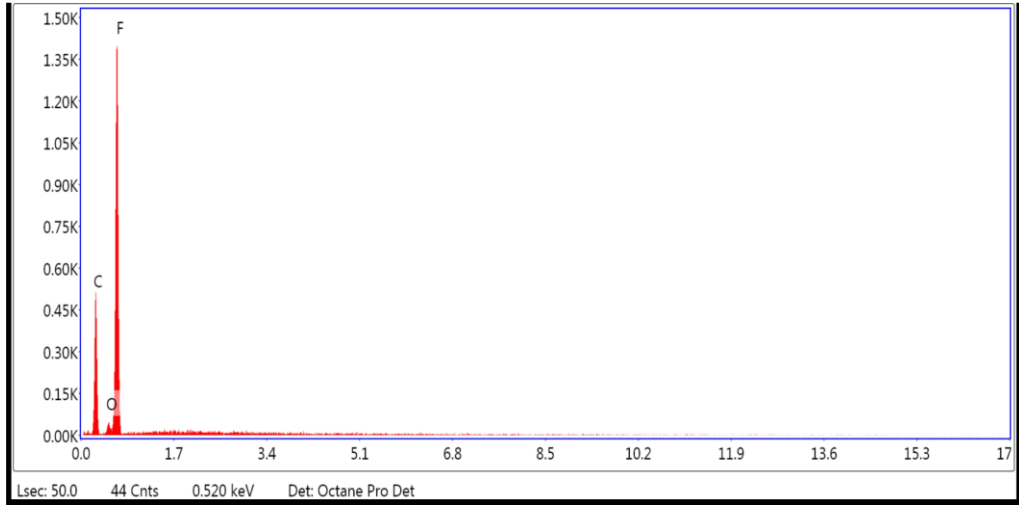
Şekil 4.19. T2-NW-DSM membranının SEM görüntüsü

SEM görüntülerinde de görüldüğü gibi boş destek tabakaları ile taşıyıcı içeren membranların morfolojilerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri sırasıyla incelenecek olursa; Şekil 4.10'daki orijinal hidrofobik PVDF tabakasındaki gözenekler daha büyük çaplı iken üzerine T2 taşıyıcısı ilave edildikten sonra gözenek çapı küçülmüştür (Şekil 4.11).

Şekil 4.13'deki SEM görüntüsünde ise T2 taşıyıcısı ilave edilerek oluşturulan T2-PA-DSM'de membrana immobilize olan fonksiyonel gruplar orijinal hale göre (Şekil 4.12) daha belirgin bir duruma gelmiştir. Şekil 4.14'deki SEM görüntüsünde de orijinal Celgard 2500 destek tabakasının yapısı daha homojen iken T2 taşıyıcısı ilave edildiğinde bu yapı daha fiber şeklini almıştır (Şekil 4.15). Şekil 4.16'daki orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü daha gözenekli iken üzerine T2 taşıyıcısı ilave edildiğinde bu gözenekli yapı fiber hale dönüşmüştür (Şekil 4.17). T2-CD-DSM ve T2-HB-DSM'lerin morfolojilerinin diğer membranlara göre daha belirgin ve fiber şeklinde değişmesi kullanılan destek tabakalarının hidrofobik özelliklerinden kaynaklanmış olabilir (Çizelge 3.2). Son olarak Şekil 4.18'deki orijinal non-woven destek tabakasındaki fonksiyonel gruplar daha homojen ve birleşik bir yapıdayken üzerine T2 taşıyıcısı ilave edildiğinde taşıyıcıdan gelen ek fonksiyonel gruplar ile birlikte yapı daha belirgin ve ayrılmış bir şekil almıştır.

Sonuç olarak, membran yüzeyleri arasındaki bu farklılıklar taşıyıcının destek tabakalarına tutunduğunu ve destek tabakalarının gözenek yapısını değiştirerek yeni tür membranlar oluştuğunu göstermektedir.

4.2.3.2. Membranların SEM-EDS sonuçları

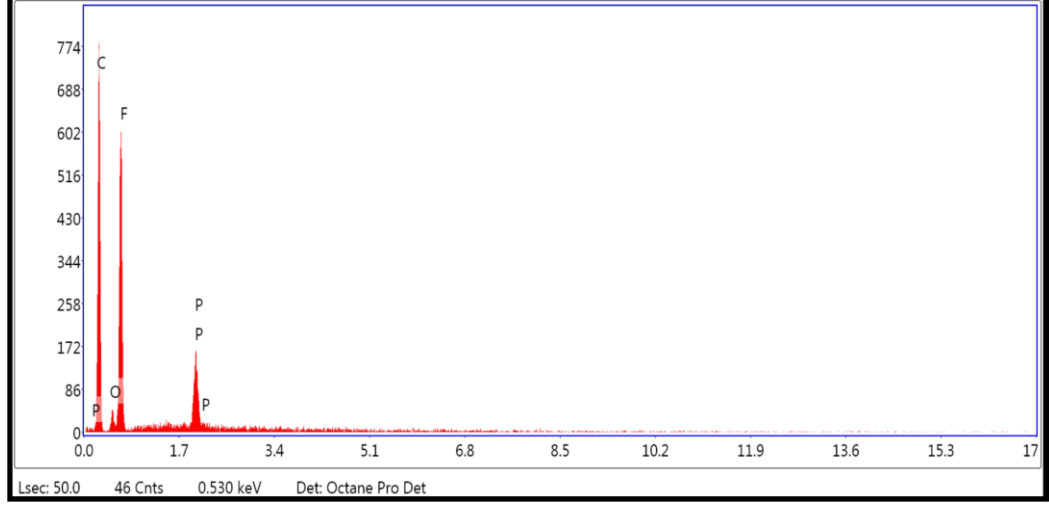


Şekil 4.20. Orijinal hidrofил PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiğı

Çizelge 4.6. Orijinal hidrofил PVDF destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	43,40	54,56
O	3,08	2,90
F	53,52	42,53

Aşağıdaki Şekil 4.21’de Hidrofил PVDF üzerine T2 taşıyıcısı olan TOPO 921 bileşigi immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiğı verilmiştir. Orijinal Hidrofил PVDF $-(C_2H_2F_2)_n-$ genel formülüne sahiptir. Orijinal Hidrofил PVDF’de (Şekil 4.20 ve Çizelge 4.6) olmayan Fosforun % 3,24 oranında yapıya girdiğı (Çizelge 4.7) açıkça görülmektedir.

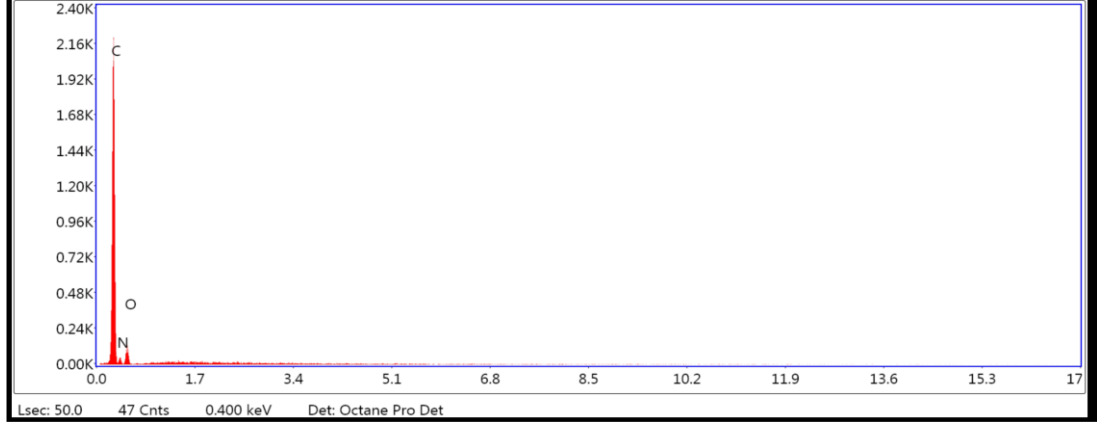


Şekil 4.21. T2-HL-DSM' in SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.7. T2-HL-DSM' in atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	60,81	71,28
O	4,38	3,85
F	31,57	23,39
P	3,24	1,47

Orijinal Poliamit destek tabakasının SEM-EDS grafiği Şekil 4.22'de verilmiştir. Poliamit, $C_{12}H_{25}N_2O_4$ - genel formülüne sahiptir. Aşağıda verilen SEM-EDS grafiğinden ve Çizelge 4.8'de verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi yapı doğrulanmaktadır.

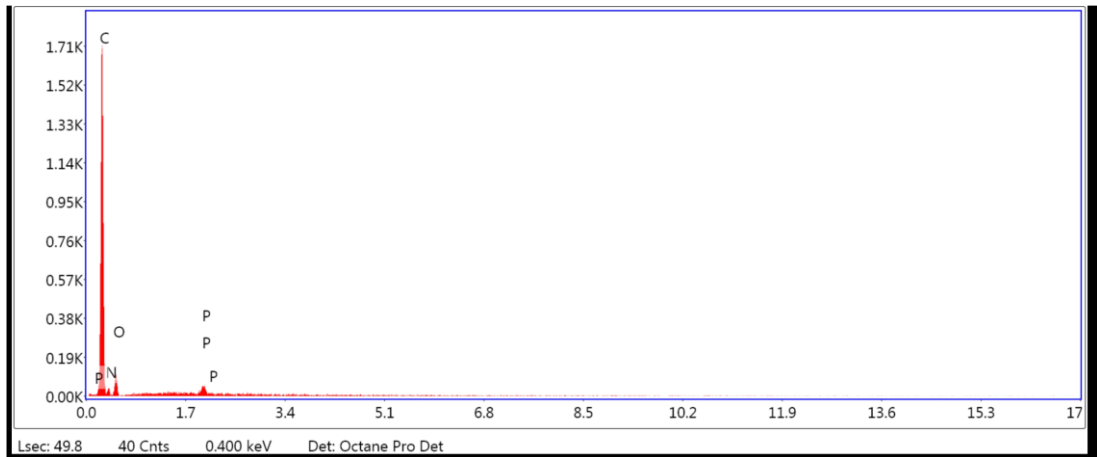


Şekil 4.22. Orijinal Poliamit destek tabakası SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.8. Orijinal Poliamit destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	69,21	73,57
O	16,33	14,89
N	14,46	11,54

Aşağıdaki Şekil 4.23’de Poliamit üzerine T2 taşıyıcısı olan TOPO 921 bileşiği immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal Poliamit de olmayan Fosforun %0,66 oranında yapıya girdiği (Çizelge 4.9) açıkça görülmektedir.



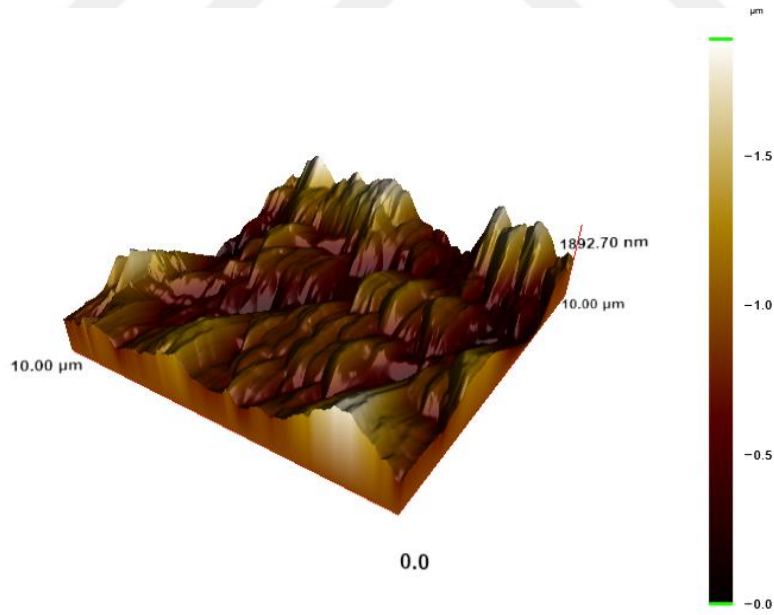
Şekil 4.23. T2-PA-DSM’in SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.9. T2-PA-DSM'in atom miktarları

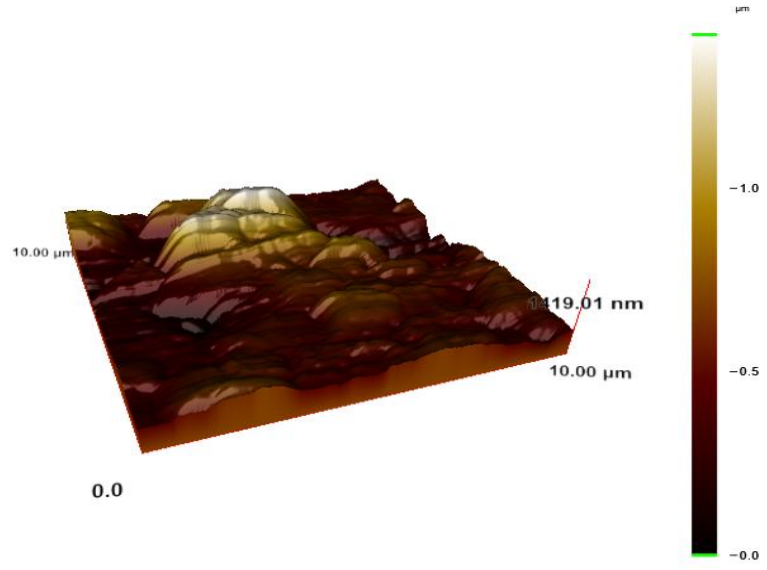
Element	% Ağırlık	% Atomik
C	69,97	74,42
N	16,42	14,98
O	12,95	10,34
P	0,66	0,27

4.2.3.3. Membranların AFM görüntüleri

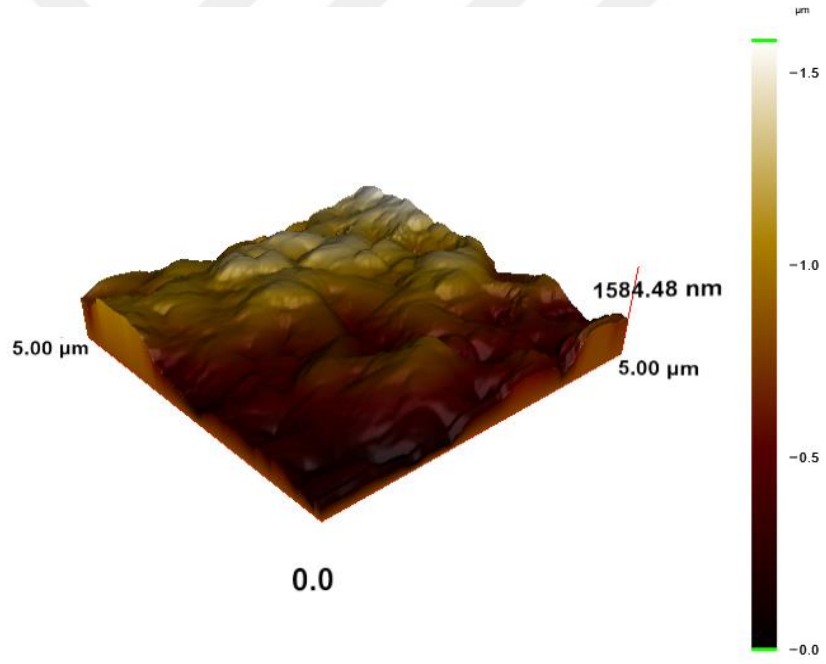
Yapılan donnan diyaliz deneyleri ve SEM görüntüleri doğrultusunda Fe(III) iyonu için yüksek seçicilik gösteren membranlar belirlenmiştir. Bu doğrultuda yüksek seçicilik gösteren membranlar; T2-HL-DSM ve T2-PA-DSM olarak belirlenmiştir. Şekil 4.24 - 4.27. 'de sırasıyla 2 numaralı taşıyıcı TOPO 921 maddesi kullanılarak hazırlanmış Fe(III) iyonu için yüksek seçicilik gösteren DSM'lerin ve bu membranlarda kullanılan boş destek tabakalarının AFM görüntüleri verilmiştir.



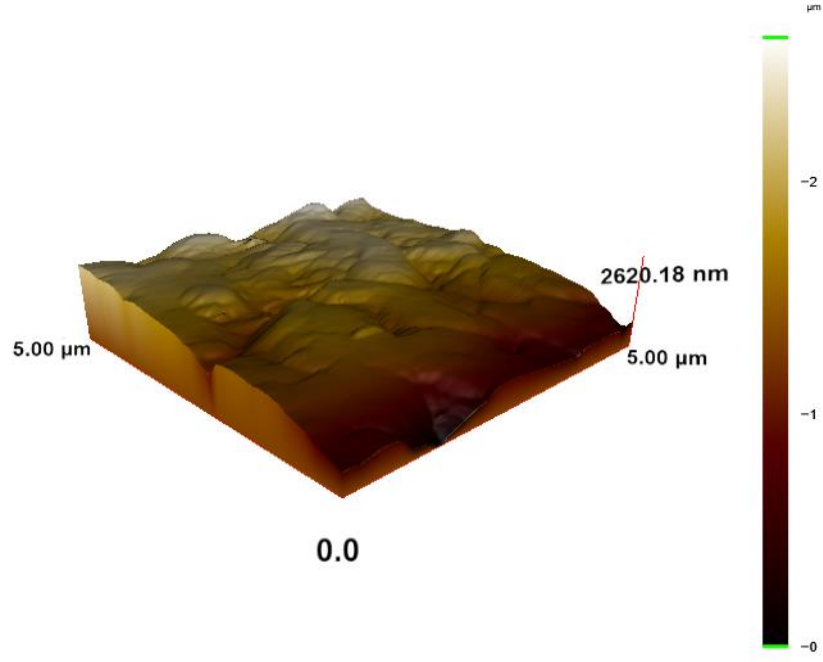
Şekil 4.24. Orijinal Hidrofil PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü



Şekil 4.25. T2-HL-DSM membranının AFM görüntüsü



Şekil 4.26. Orijinal Poliamit destek tabakasının AFM görüntüsü

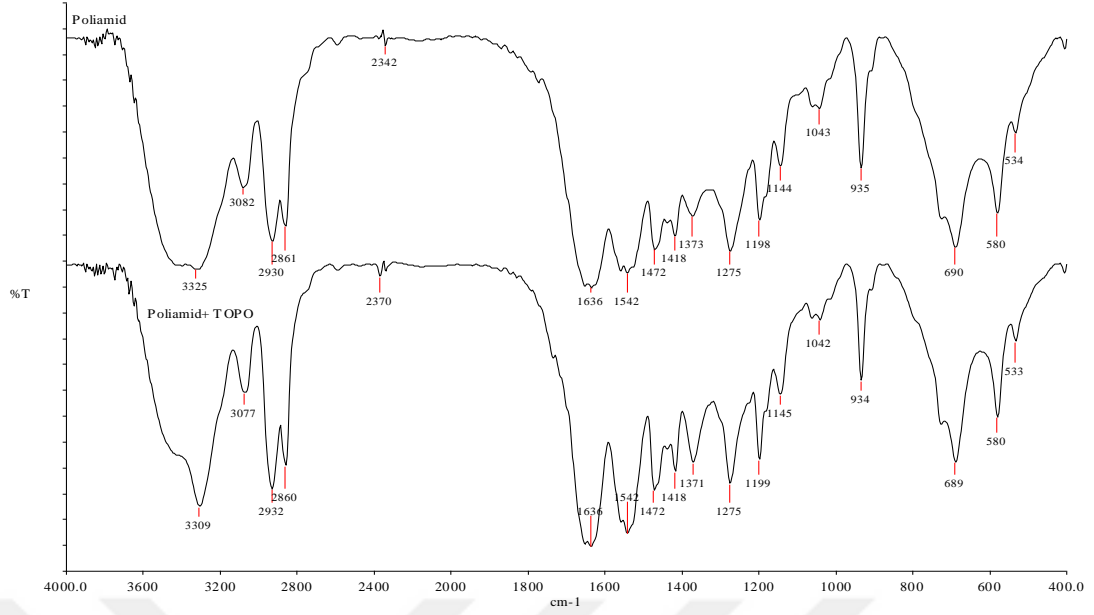


Şekil 4.27. T2-PA-DSM membranının AFM görüntüsü

AFM görüntülerinden de görüleceği gibi boş destek tabakaları ve taşıyıcı içeren destek tabakalarından oluşan membranların yüzey yapıları birbirinden oldukça farklıdır. Membranların AFM ile karakterizasyonu sonucu gözlemlenen bu farklılıklar taşıyıcı maddenin destek tabasına tutunduğunu ve destek tabasının yüzey morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir.

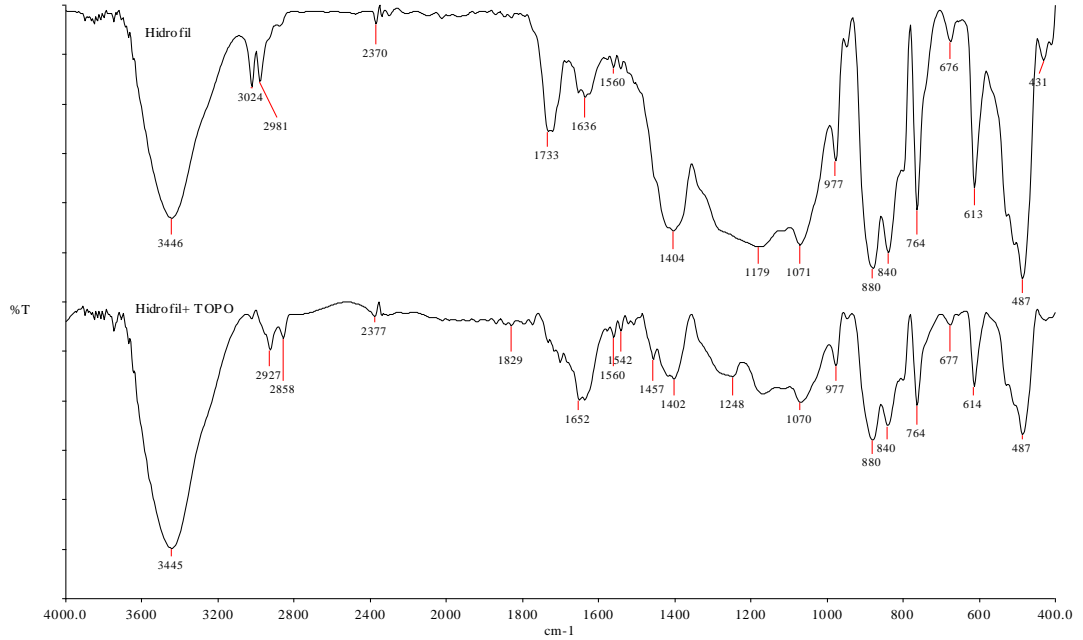
4.2.3.4. Membranların FTIR spektrumları

Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da sırasıyla boş destek tabakaları ve ticari olan T2 taşıyıcıları ile hazırlanan destekli sıvı membranların FTIR spektrumları aynı şekil üzerinde verilmiştir.



Şekil 4.28. Orijinal Poliamit ve T2-PA-DSM'nin FTIR spektrumları

Saf Poliamitin 3325 cm^{-1} 'de gözlenen ve yapıdaki N-H bağına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandı, TOPO 921 eklenmesi ile beraber biraz daha şiddetlenmiş ve 3309 cm^{-1} 'e kaymıştır. $\nu(\text{N-H})$ 'deki bu kayma, Poliamit yapısına TOPO 921'in bağlandığını desteklemektedir.



Şekil 4.29. Orijinal Hidrofil PVDF ve T2-HL-DSM'nin FTIR spektrumları

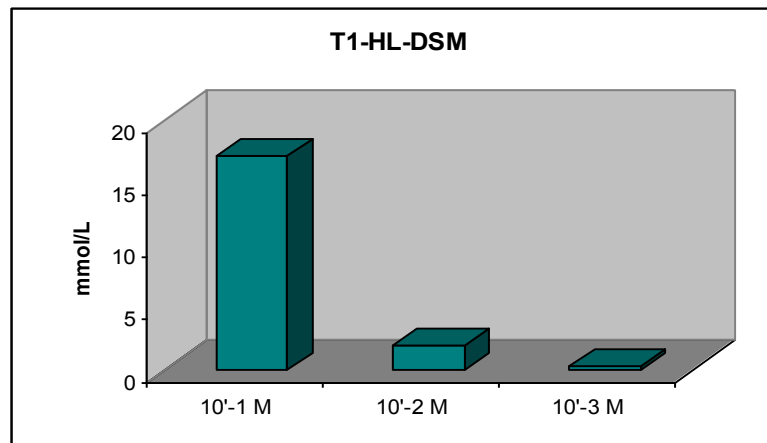
FTIR spektrumları incelendiğinde taşıyıcı içeren membranda ortaya çıkan 1829 cm^{-1} 'de meydana gelen yeni pik, taşıyıcının destek tabakasına kaplandığını ve yeni tür membran oluştuğunu göstermektedir. Ömer Kazak vd. (2015) yaptıkları çalışmada boş polisülfon kapsüllerinin FTIR spektrumlarından farklı olarak taşıyıcı içeren mikrokapsüllerin FTIR sonuçlarında farklı bantların oluşmasını; taşıyıcının, boş mikrokapsüle tutunduğunun göstergesi olarak belirlemişlerdir (Kazak, 2015).

4.3. Hazırlanan Membranlar ile Nikel İyonu Deneyleri ve Sonuçları

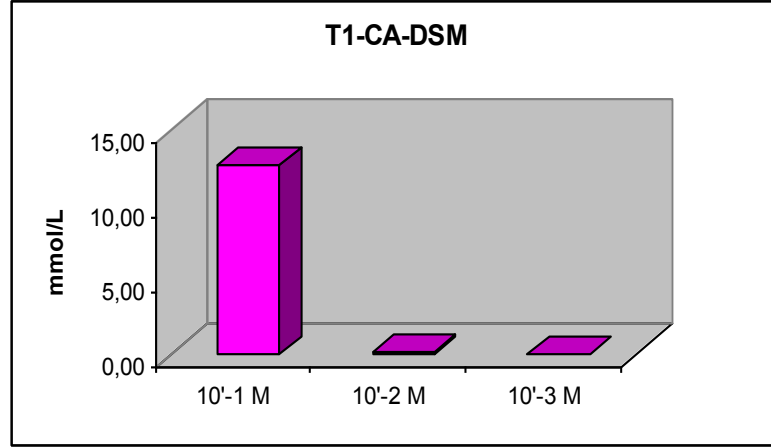
4.3.1. Hazırlanan membranlar ile nikel iyonu konsantrasyon değişimi

Çizelge 3.3'de verilen membranlardan PSF-T3, PSF-T1 ve Çizelge 3.4'de verilen membranlardan T1-CA-DSM, T3-HB-DSM, T1-SN-DSM ve T1-HL-DSM membranları hazırlanmış ve Ni(II) iyonunun donnan diyaliz deneyleri için kullanılmıştır. Nikel iyonu konsantrasyon değişimini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Besleme fazında; $1 \times 10^{-1}\text{ M}$, $1 \times 10^{-2}\text{ M}$, $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve alıcı faz olarak $1 \times 10^{-1}\text{ M}$ HCl çözeltisi kullanılmıştır.

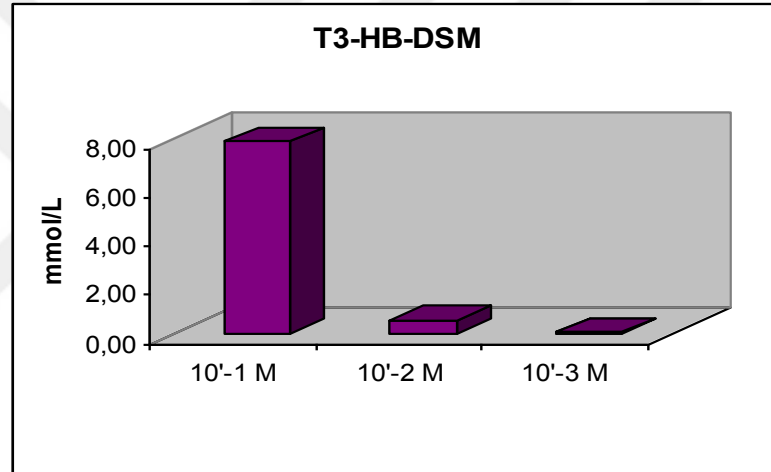
Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı konsantrasyon için süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 4.30- 4.34'te verilmiştir.



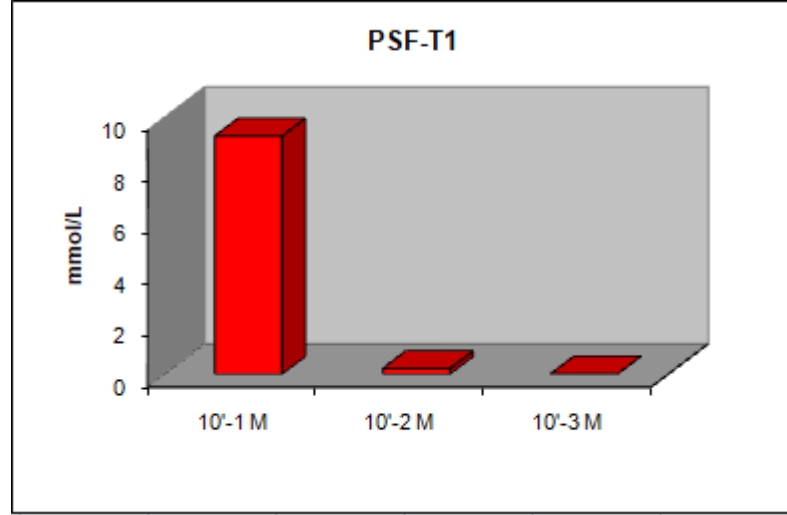
Şekil 4.30. T1-HL-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri



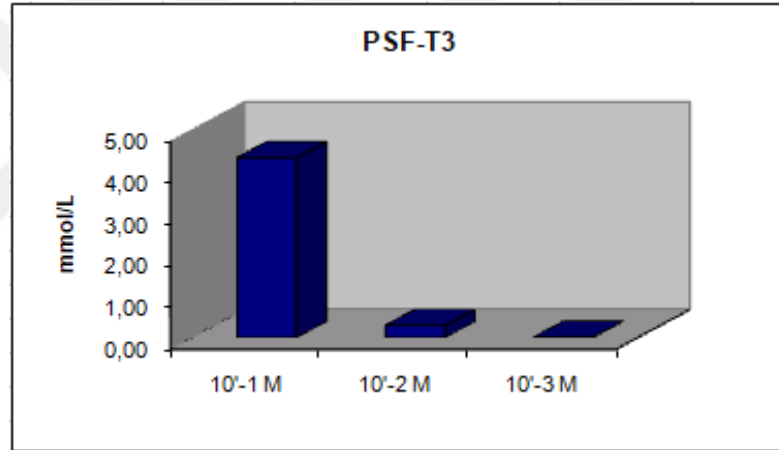
Şekil 4.31. T1-CA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.32. T3-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.33. PSF-T1 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri



Şekil 4.34. PSF-T3 ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Şekil 4.30-4.34'deki grafiklerden de görüldüğü gibi hazırlanan membranlar ile besleme fazındaki Ni(II) iyonu konsantrasyonu arttıkça alıcı faza taşınan Ni(II) iyonu miktarları da artmıştır. Deney sonuçları doğrultusunda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri de hesaplanmış ve sırasıyla Çizelge 4.10-4.12'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-1} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-1} M	T1-HL-DSM	17,13
	T1-CA-DSM	12,62
	T3-HB-DSM	7,88
	PSF-T1	9,28
	PSF-T3	4,33

Çizelge 4.11. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-2} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-2} M	T1-HL-DSM	1,86
	T1-CA-DSM	0,16
	T3-HB-DSM	0,54
	PSF-T1	0,23
	PSF-T3	0,29

Çizelge 4.12. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri sonucunda 1×10^{-3} M için alıcı fazda ölçülen Ni(II) iyonu konsantrasyon değerleri

Konsantrasyon	Membran	mmol/L
1×10^{-3} M	T1-HL-DSM	0,21
	T1-CA-DSM	0,04
	T3-HB-DSM	0,02
	PSF-T1	0,01
	PSF-T3	0,01

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen konsantrasyon verilerinden yararlanılarak; 1×10^{-1} M için hesaplanan % RF değerleri aşağıdaki Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Ni(II) iyonu için elde edilen % RF değerleri

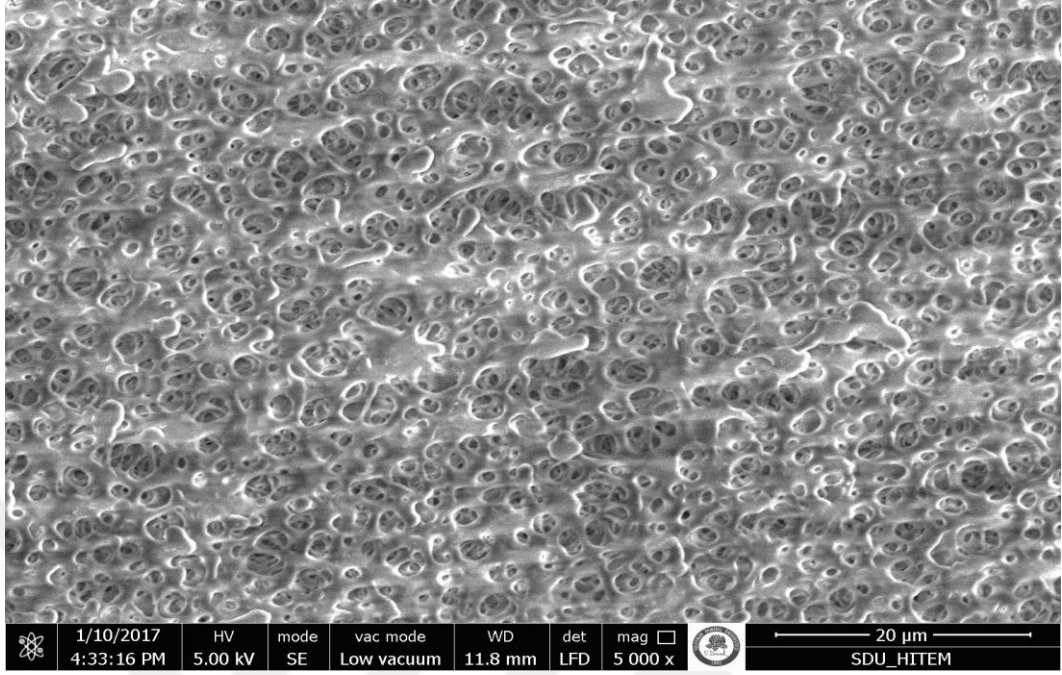
Konsantrasyon	Membran	%RF değerleri
1×10^{-1} M	T1-HL-DSM	92,84
	T1-CA-DSM	68,37
	T3-HB-DSM	42,72
	PSF-T1	50,28
	PSF-T3	23,46

Çizelge 4.13'den görüldüğü gibi Ni(II) iyonu için en yüksek RF değeri T1-HL-DSM membranı için elde edilmiştir.

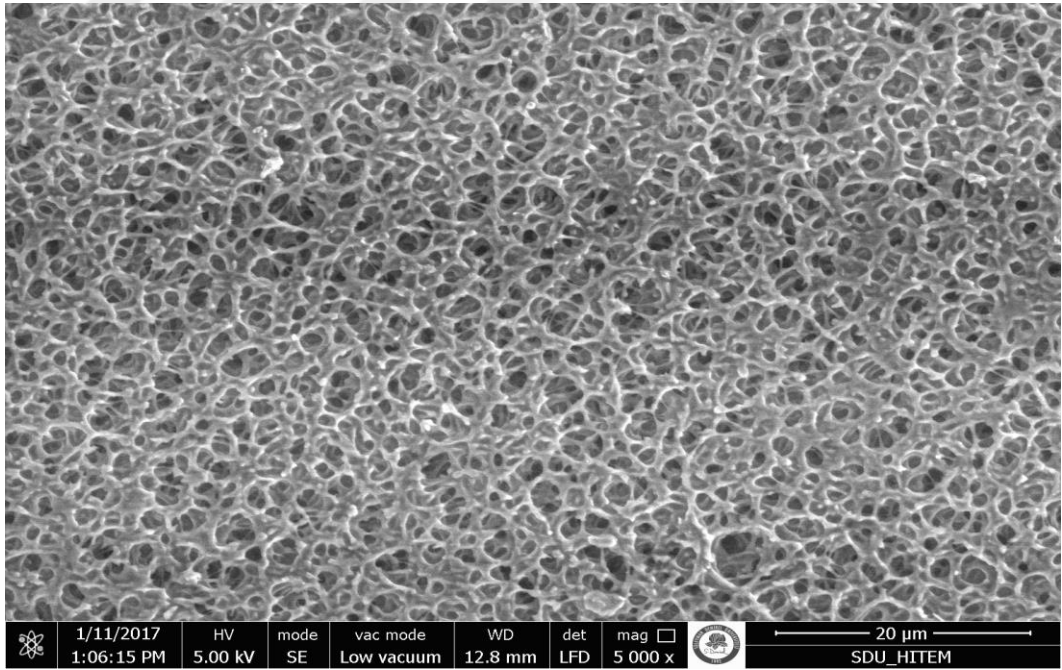
4.3.2. Hazırlanan membranların karakterizasyonu

Hazırlanan tüm membranlar ile donnan diyaliz deneyleri yapılarak deney bitiminde alınan numunelerde Ni(II) iyonu miktarı ölçülmüştür. Sonuçlar doğrultusunda en çok Nikel taşınımını gerçekleştiren membranlar belirlenerek, bu membranların karakterizasyon incelemesi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.35 – 4.43'de sırasıyla boş destek tabakaları ile 1 ve 3 numaralı taşıyıcı kullanılarak hazırlanmış bazı DSM ve polisülfon membranların SEM görüntüleri verilmiştir.

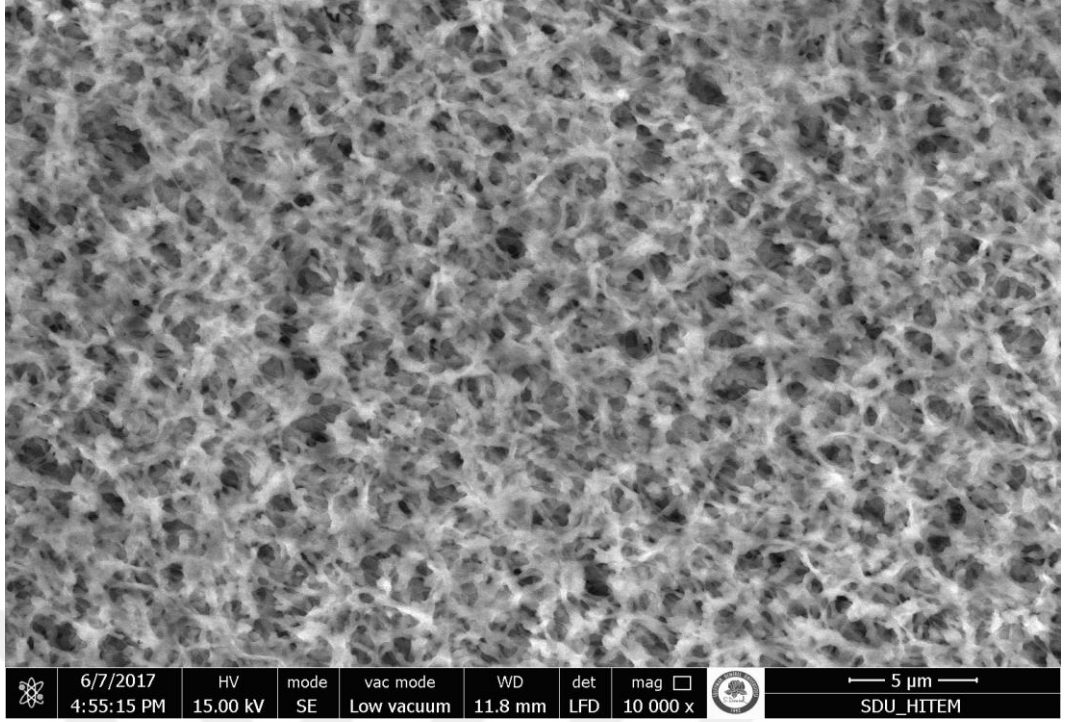
4.3.2.1. Membranların SEM görüntüleri



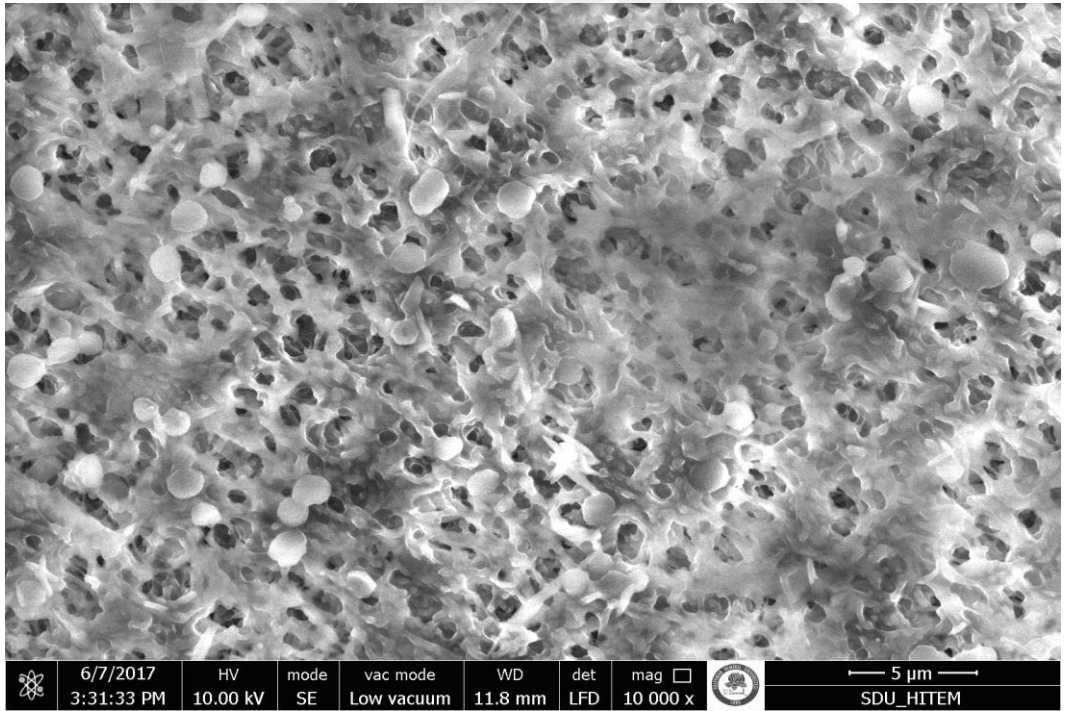
Şekil 4.35. Orijinal Selüloz asetat destek tabakasının SEM görüntüsü



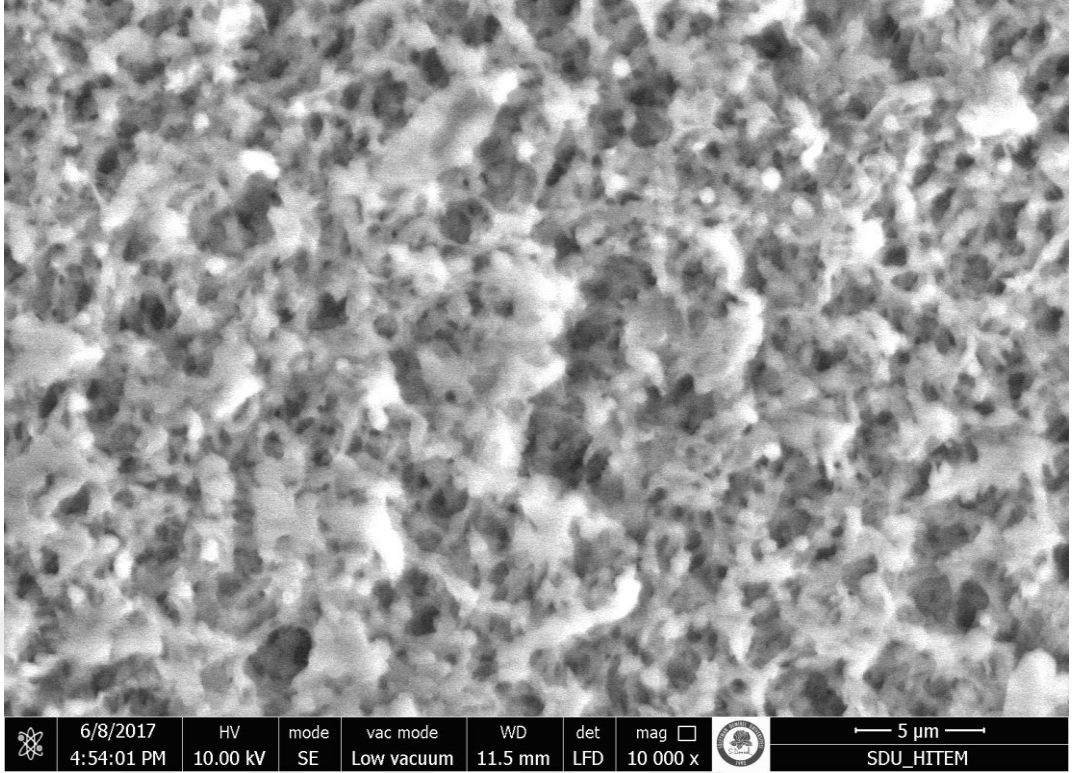
Şekil 4.36. T1-CA-DSM membranının SEM görüntüsü



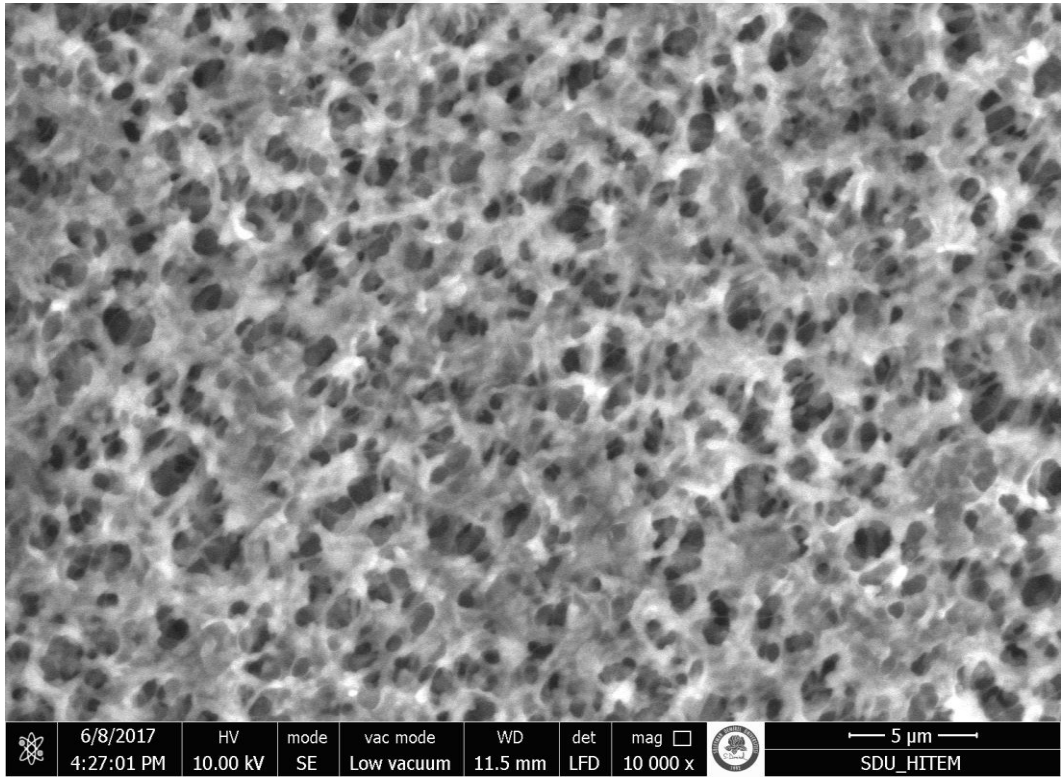
Şekil 4.37. Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü



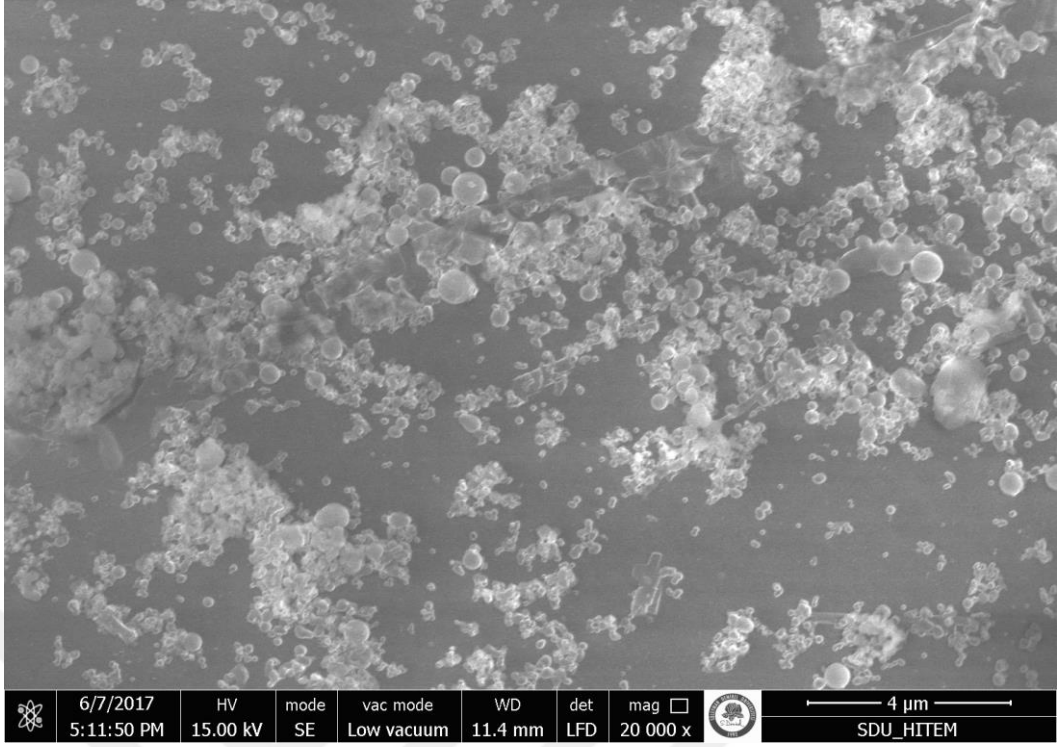
Şekil 4.38. T3-HB-DSM membranının SEM görüntüsü



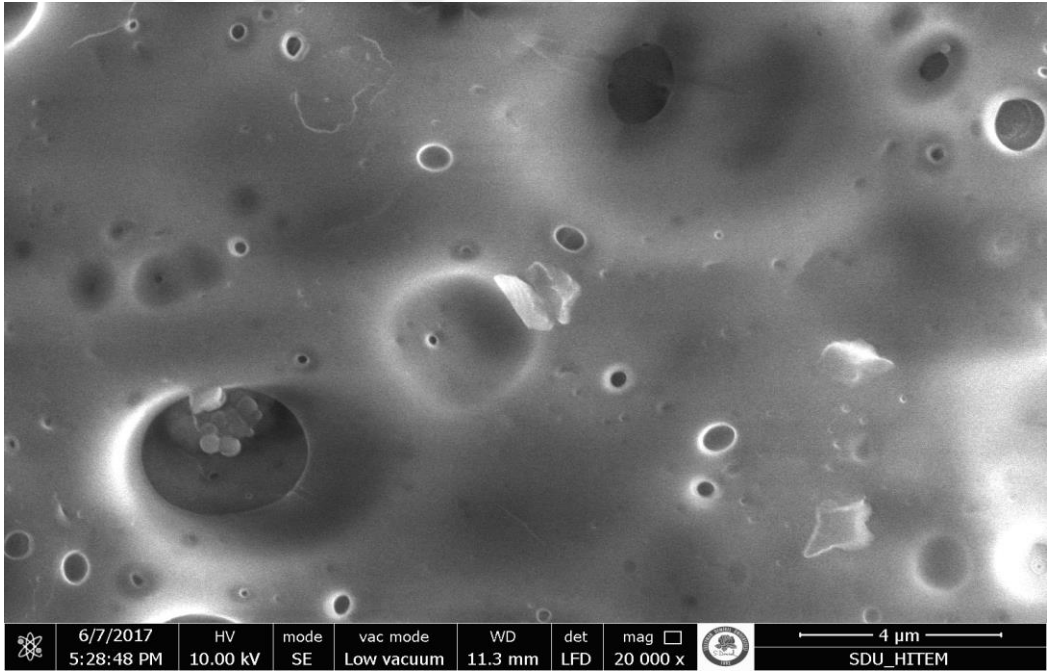
Şekil 4.39. Orijinal Hidrofil PVDF destek tabakasının SEM görüntüsü



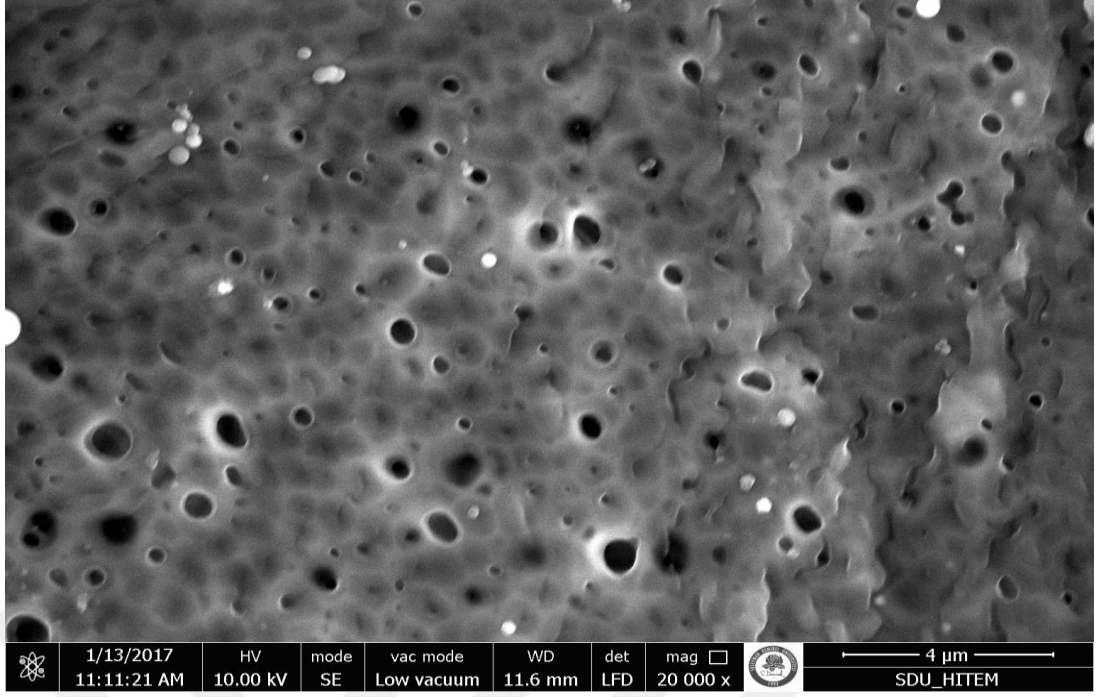
Şekil 4.40. T1-HL-DSM membranının SEM görüntüsü



Şekil 4.41. Orijinal Polisülfon membranın SEM görüntüsü



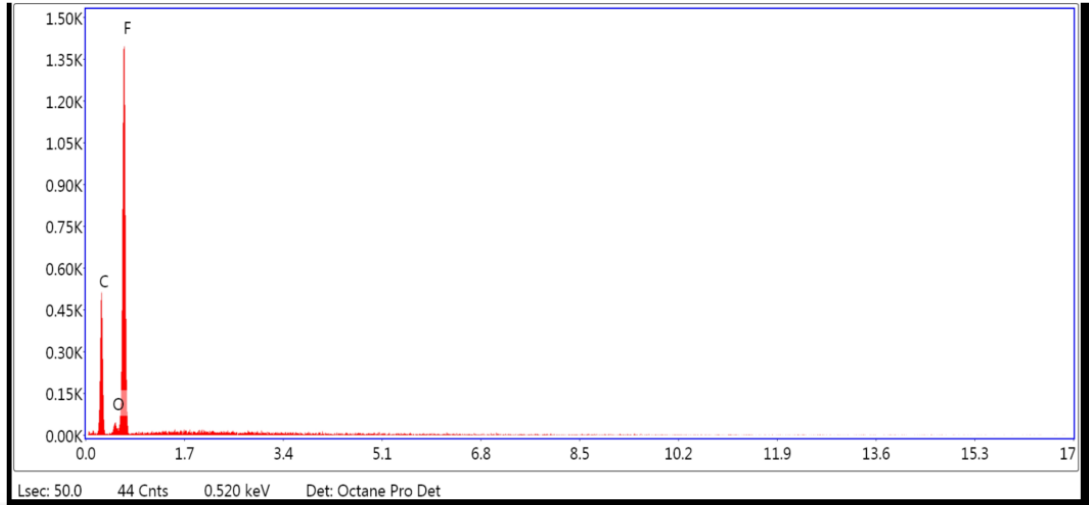
Şekil 4.42. PSF-T3 membranın SEM görüntüsü



Şekil 4.43. PSF-T1 membranın SEM görüntüsü

SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi orijinal destek tabakaları ve orijinal polisülfon membran ile laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve ticari taşıyıcı içeren membranların morfolojilerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri sırasıyla incelenecek olursa Şekil 4.35'deki orijinal selüloz asetat destek tabakasındaki gözenekler daha küçük çaplı iken üzerine T1 taşıyıcısı ilave edildiğinde bu gözeneklerin çapları biraz daha büyümüşür (Şekil 4.36). Şekil 4.38'deki SEM görüntüsünde ise T3 taşıyıcısı ilave edilerek oluşturulan membranda, membrana immobilize olan fonksiyonel gruplar orijinal hale göre (Şekil 4.37) daha belirgin olmuş ve gözeneklerin bir kısmı taşıyıcı ilavesiyle doldurulmuştur. Şekil 4.39'daki SEM görüntüsünde de orijinal hidrofil PVDF destek tabakasının daha küçük olan gözenekleri T1 taşıyıcısı ilave edildiğinde biraz daha büyümüş ve homojen hale gelmiştir (Şekil 4.40). Son olarak Şekil 4.41'deki orijinal polisülfon membranın SEM görüntüsünde gözenekli bir yapı gözlenmezken yapıya T3 (Şekil 4.42) ve T1 (Şekil 4.43) taşıyıcıları ilave edildiğinde membran daha gözenekli bir yapıya sahip olmuştur. Sonuç olarak, membran yüzeyleri arasındaki bu farklılıklar taşıyıcıların destek tabakalarına tutunduğunu ve destek tabakalarının gözenek yapısını değiştirerek yeni tür membranlar oluşturduğunu göstermektedir.

4.3.2.2. Membranların SEM-EDS sonuçları

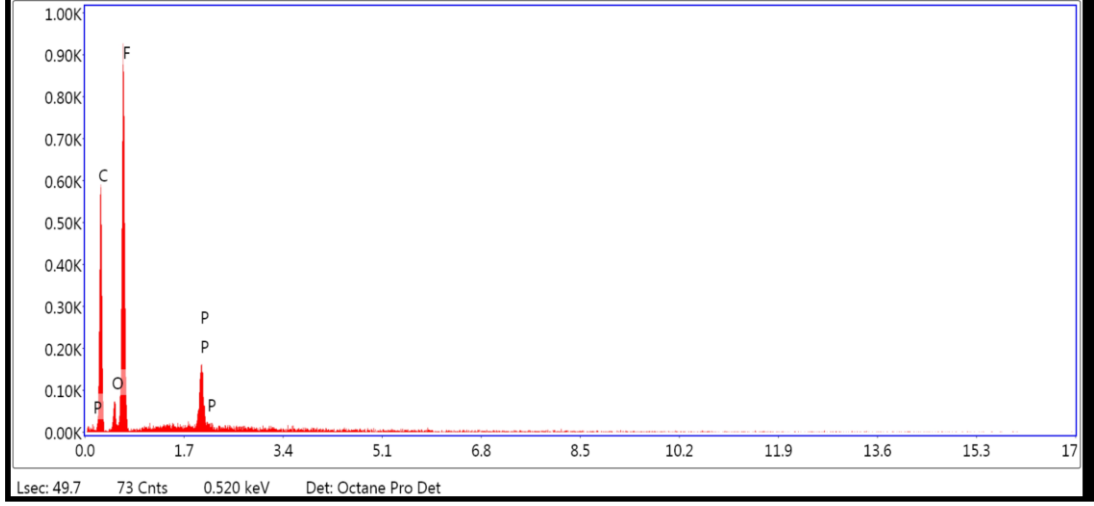


Şekil 4.44. Orijinal hidrofил PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.14. Orijinal hidrofил PVDF destek tabakasının atom miktarları

Element	%Ağırlık	% Atomik
C	43,40	54,56
O	3,08	2,90
F	53,52	42,53

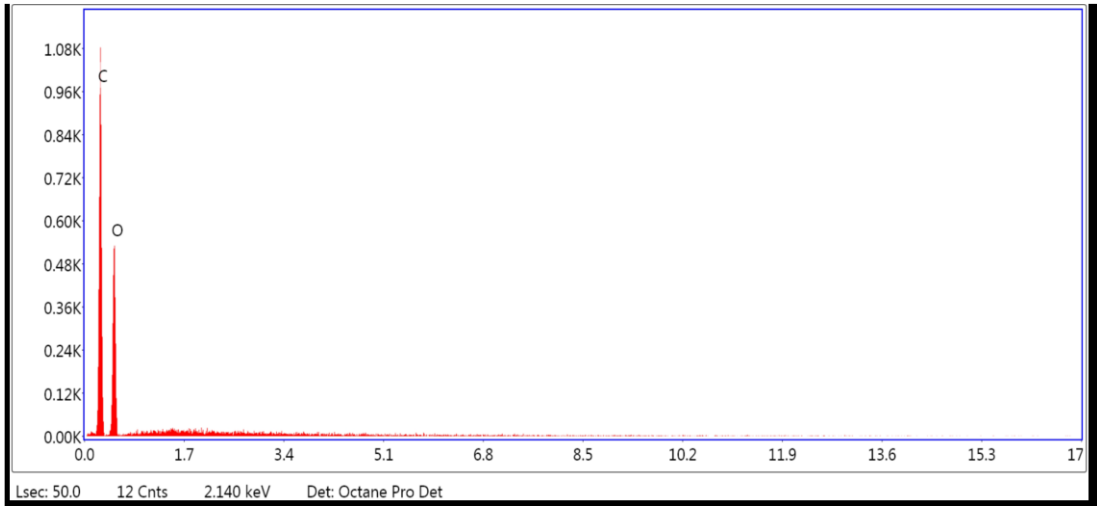
Aşağıdaki Şekil 4.45'te Hidrofил PVDF üzerine T1 taşıyıcısı olan Cyanex 272 bileşimi immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal Hidrofил PVDF (Şekil 4.44- Çizelge 4.14) de olmayan Fosforun % 3,11 oranında yapıya girdiği açıkça Çizelge 4.15 'te görölmektedir.



Şekil 4.45. T1-HL-DSM'in SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.15. T1-HL-DSM'in atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	51,18	62,46
O	5,57	5,10
F	40,14	30,97
P	3,11	1,47

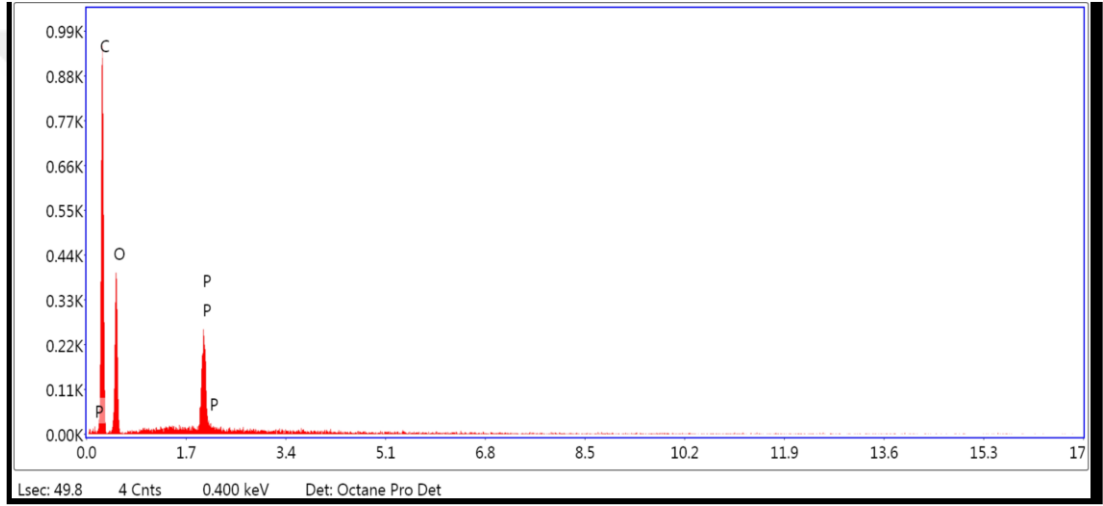


Şekil 4.46. Orijinal selüloz asetat destek tabakası SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.16. Orijinal selüloz asetat destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	54,96	61,91
O	45,04	38,09

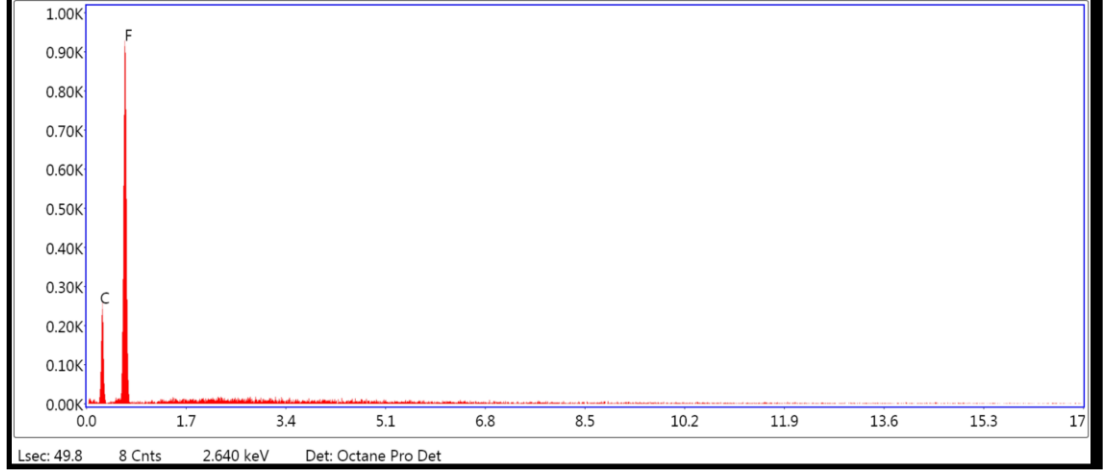
Aşağıdaki Şekil 4.47’de Selüloz asetat üzerine T1 taşıyıcısı olan Cyanex 272 bileşiği immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal selüloz asetat da (Şekil 4.46 ve Çizelge 4.16) olmayan Fosforun % 4,24 oranında yapıya girdiği Çizelge 4.17’de açıkça görülmektedir.



Şekil 4.47. T1-CA-DSM ‘ın SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.17. T1-CA-DSM ‘ın atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	61,02	68,75
O	34,74	29,39
P	4,24	1,85

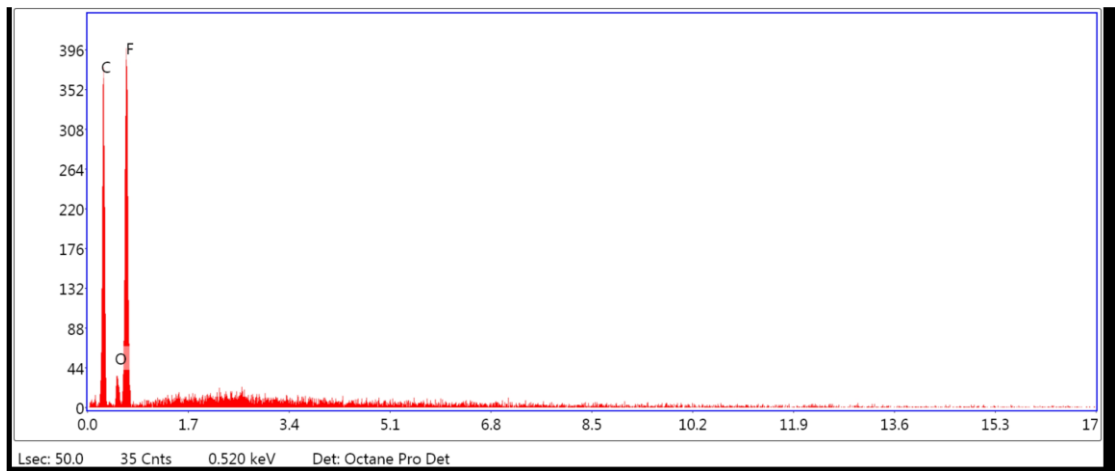


Şekil 4.48. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.18. Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	41,37	52,74
F	58,63	47,26

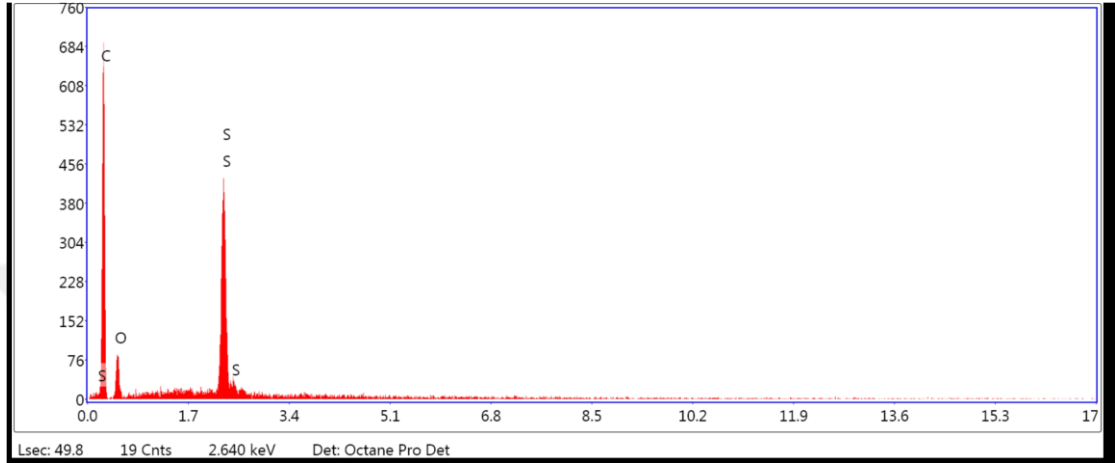
Aşağıdaki Şekil 4.49’da Hidrofob PVDF üzerine T3 taşıyıcısı olan Oksim (BKOF) bileşiği immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal Hidrofob PVDF de (Şekil 4.48 ve Çizelge 4.18) olmayan Oksijenin % 5,67 oranında yapıya girdiği Çizelge 4.19’da açıkça görülmektedir.



Şekil 4.49. T3-HB-DSM’in SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.19. T3-HB-DSM'in atom miktarları

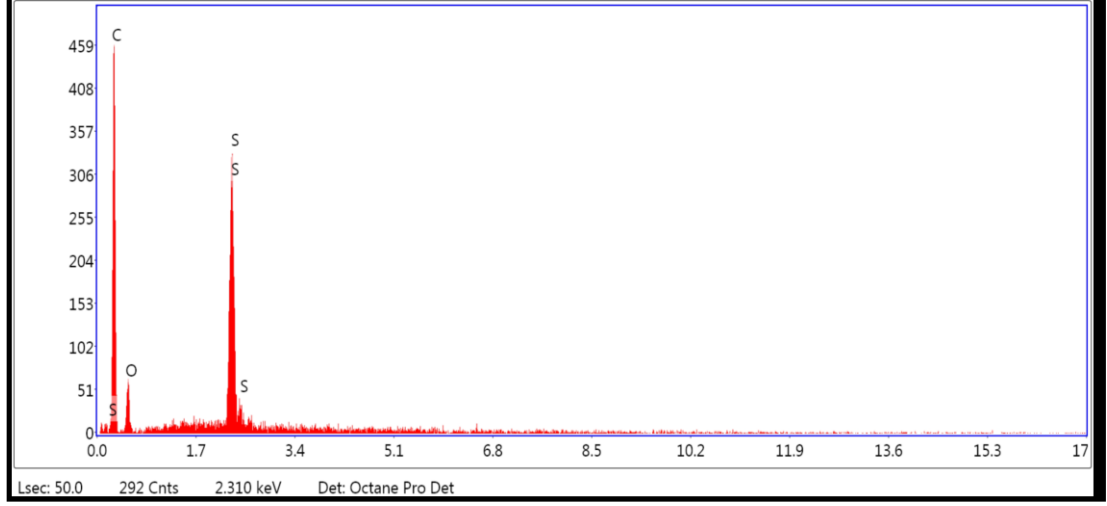
Element	%Ağırlık	%Atomik
C	54,63	65,04
O	5,67	5,07
F	39,70	29,88



Şekil 4.50. Orijinal polisülfon SEM-EDS grafiği

Çizelge 4.20. Orijinal polisülfon atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	76,66	83,15
O	18,05	14,70
S	5,29	2,15



Şekil 4.51. PSF-T3 membranın SEM-EDS grafiği

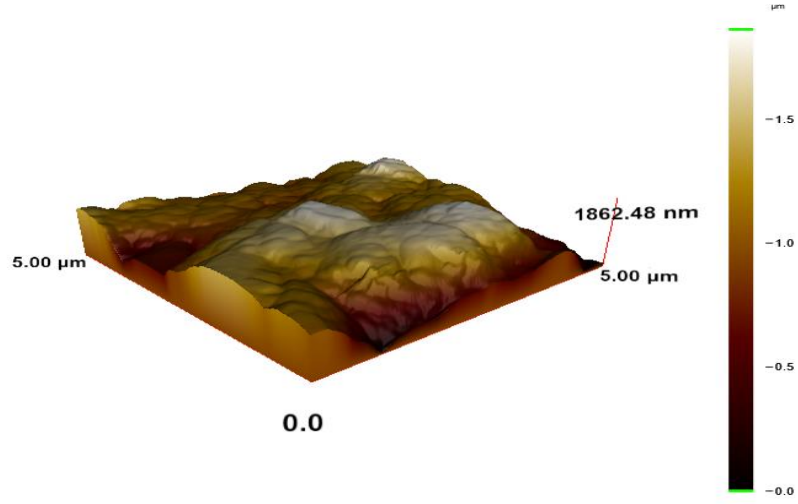
Çizelge 4.21. PSF-T3 membranın atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	77,69	84,18
O	16,59	13,50
S	5,72	2,32

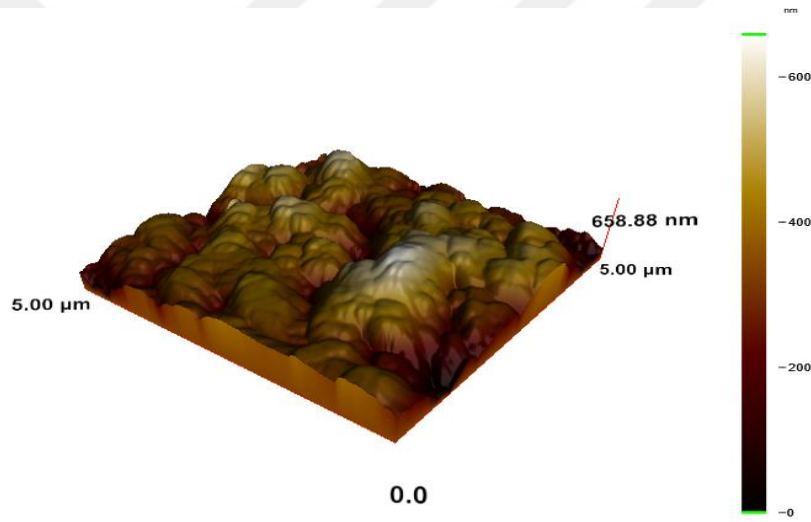
Şekil 4.50 ve Şekil 4.51’den de görüldüğü gibi orijinal polisülfonun atom miktarları ile T3 taşıyıcısı olan BKOF’un hazırlandığı PSF membranının atom miktarları farklı bulunmuştur (Çizelge 4.20 ve Çizelge 4.21). Özellikle oksijen miktarının orijinal polisülfona göre daha az olması T3 taşıyıcısının polisülfon içine immobilize olduğunun bir göstergesidir.

4.3.2.3. Membranların AFM sonuçları

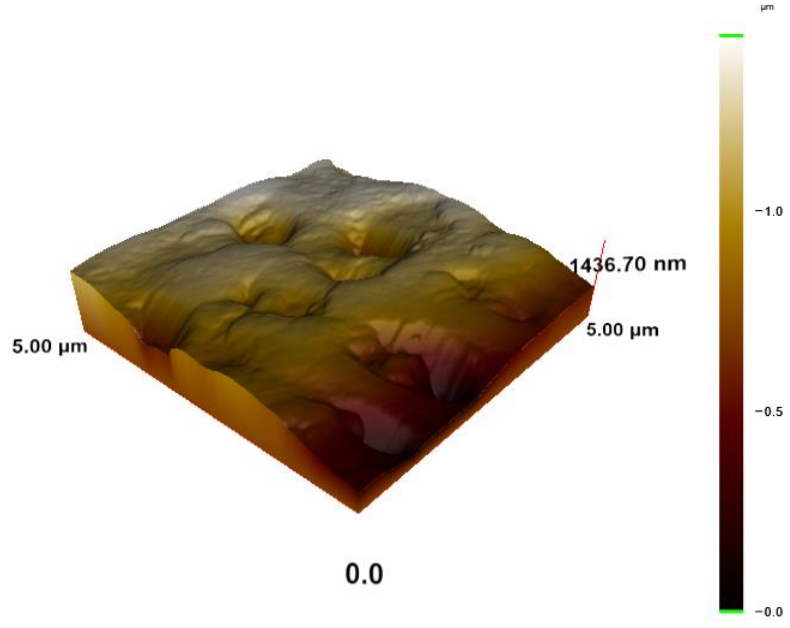
Yapılan donnan diyaliz deneyleri ve SEM görüntüleri SEM-EDS sonuçları doğrultusunda Ni(II) iyonu için yüksek seçicilik gösteren membranlar belirlenmiştir. Bu doğrultuda yüksek seçicilik gösteren membranlar; T3-HB-DSM, T1-CA-DSM, T1-HL-DSM ve PSF-T3 membranları olarak belirlenmiştir. Şekil 4.52 - 4.59’da 1 ve 3 numaralı taşıyıcı Cyanex 272 ve BKOF maddesi kullanılarak hazırlanmış ve Ni(II) iyonu için yüksek seçicilik gösteren DSM ve PSF membranlarının ve bu membranlarda kullanılan orijinal destek tabakalarının AFM görüntüleri verilmiştir.



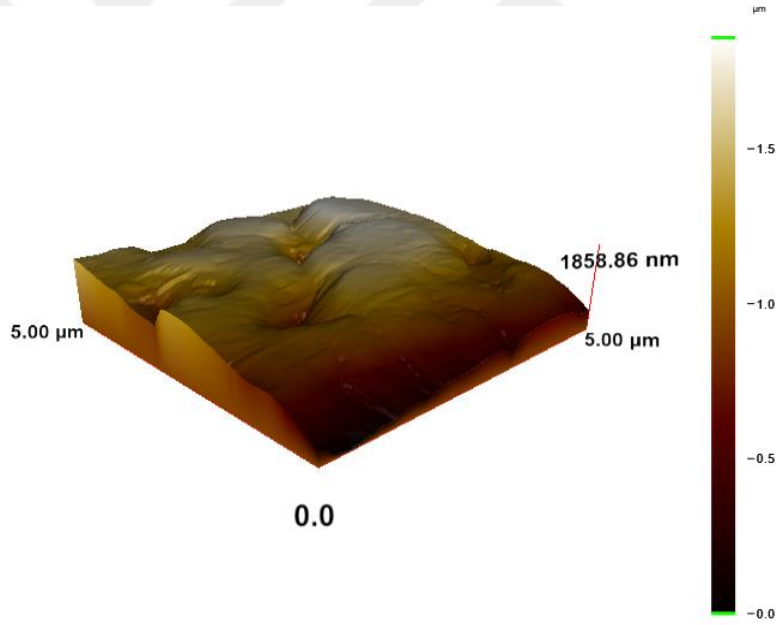
Şekil 4.52. Orijinal Hidrofob PVDF destek tabakası AFM görüntüsü



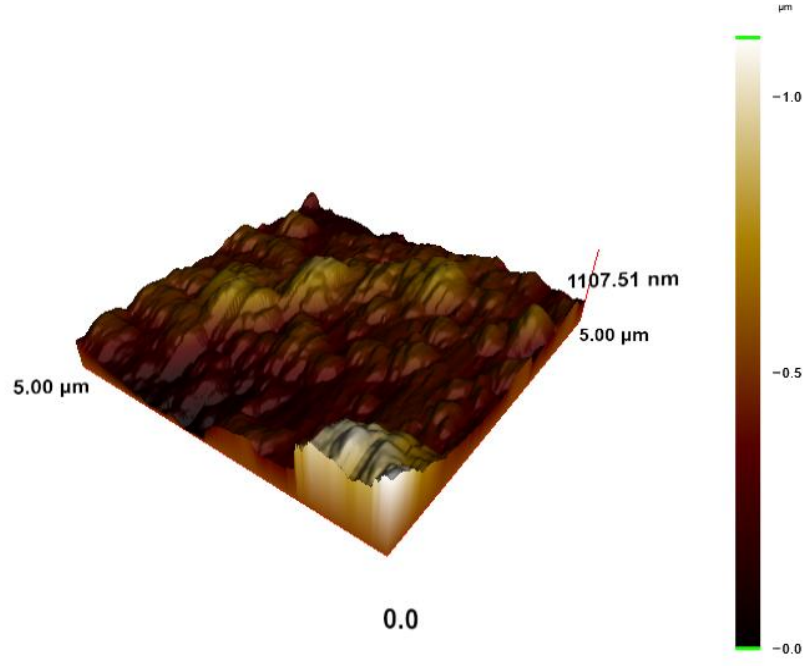
Şekil 4.53. T3-HB-DSM membranının AFM görüntüsü



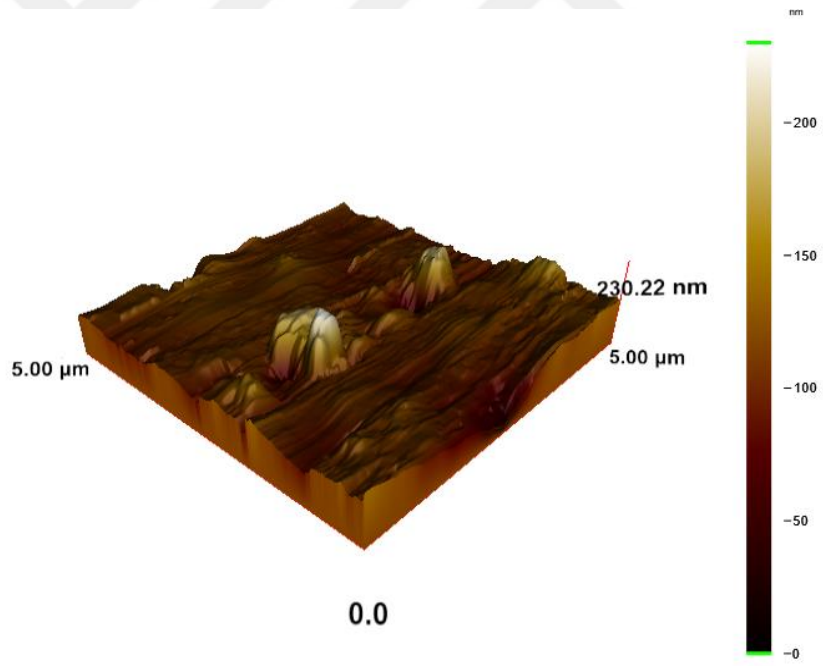
Şekil 4.54. Orijinal selüloz asetat destek tabakası AFM görüntüsü



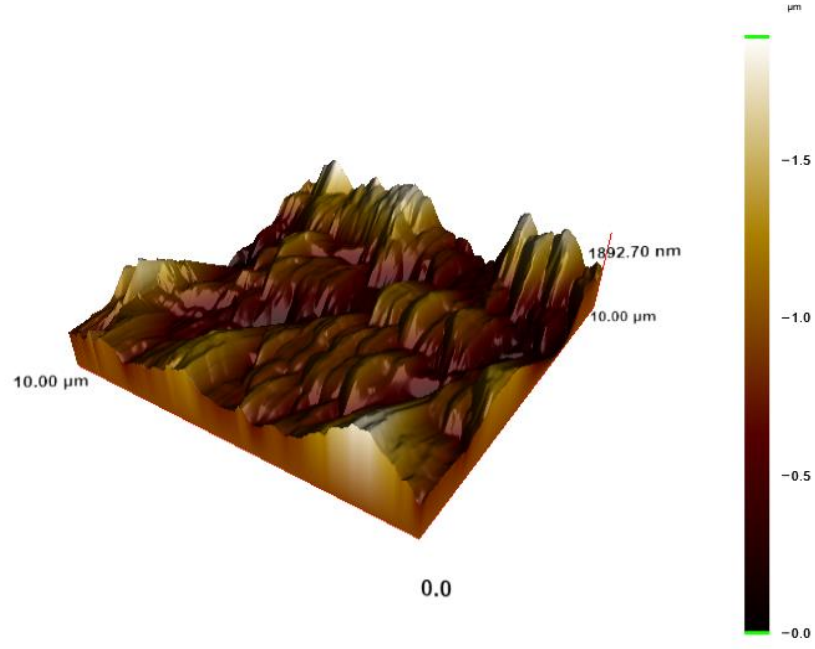
Şekil 4.55. T1-CA-DSM membranının AFM görüntüsü



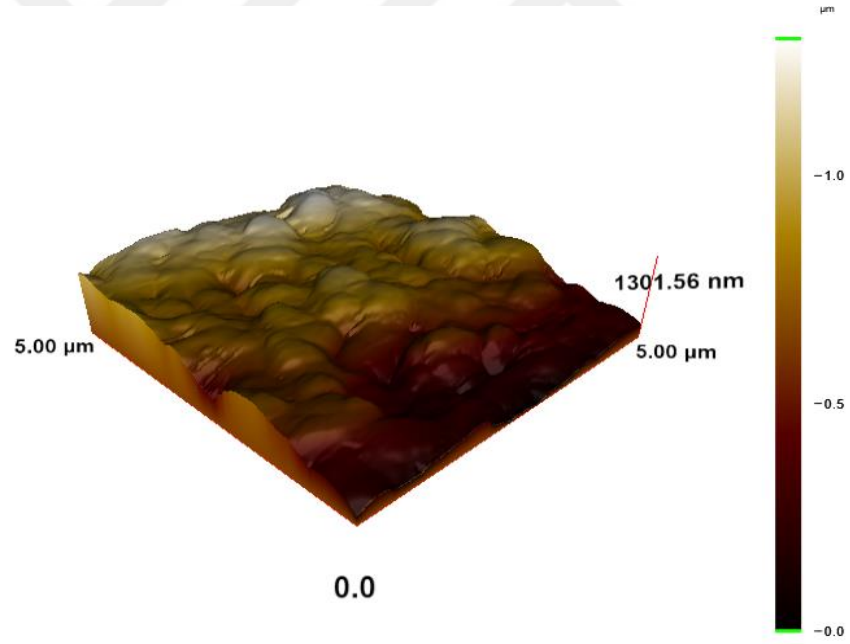
Şekil 4.56. Orijinal Polisülfon AFM görüntüsü



Şekil 4.57. PSF-T3 membranının AFM görüntüsü



Şekil 4.58. Orijinal hidrofıl PVDF destek tabakasının AFM görüntüsü



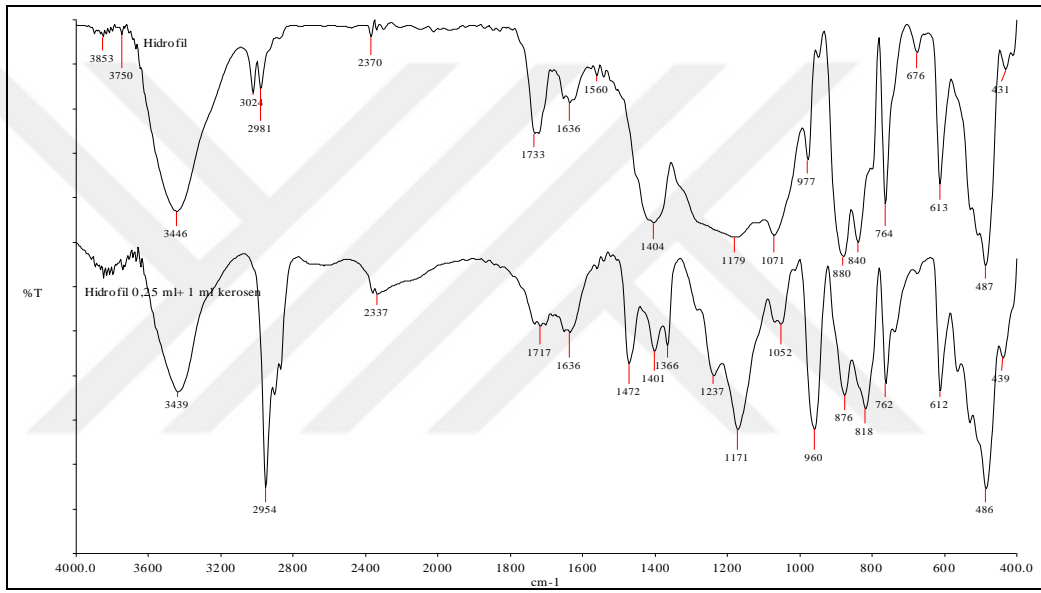
Şekil 4.59. T1-HL-DSM membranının AFM görüntüsü

Tüm AFM görüntülerinden de görüleceği gibi orijinal destek tabakaları ve taşıyıcı içeren destek tabakalarından oluşan membranların yüzey yapıları birbirinden oldukça farklıdır.

Membranların AFM ile karakterizasyonu sonucu gözlemlenen bu farklılıklar taşıyıcı maddelerin destek tabakalarına tutunduğunu ve destek tabakalarının yüzey morfolojilerini değiştirdiğini göstermektedir.

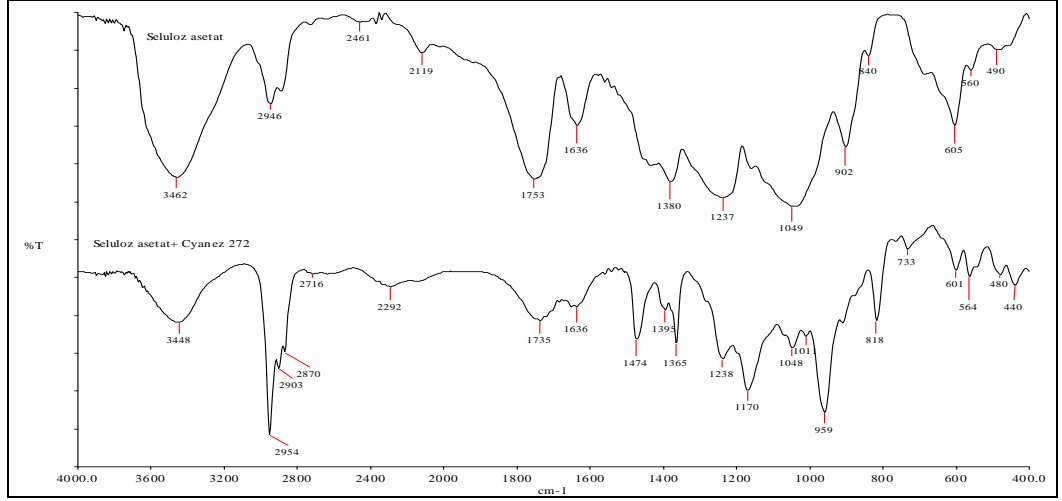
4.3.2.4. Membranların FTIR sonuçları

Hazırlanan DSM lerin ve PSF membranların immobilizasyon işlemleri sonucu destek tabakaları üzerindeki taşıyıcıların varlığını doğrulamaya katkı açısından FTIR spektrumları da alınmış ve aşağıda verilmiştir.



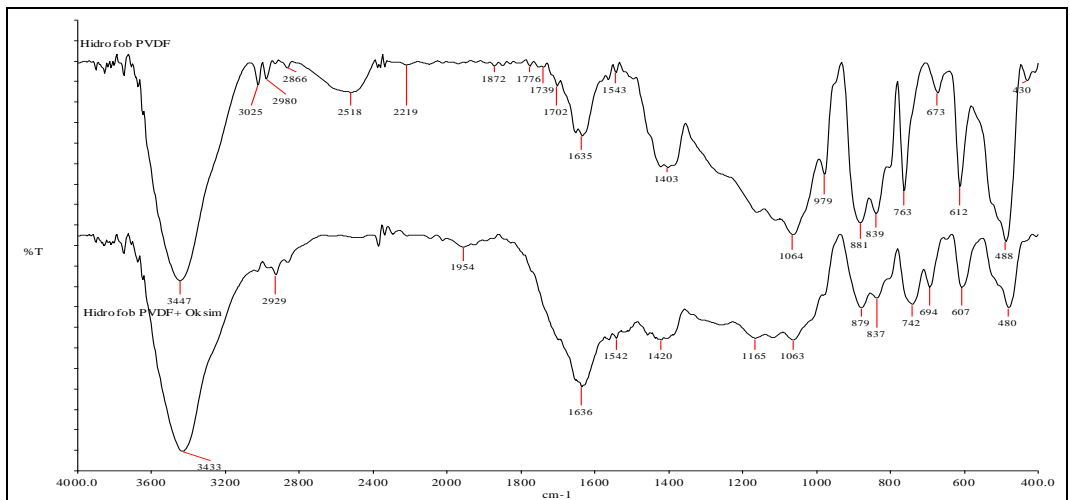
Şekil 4.60. Orijinal Hidrofil ve T1-HL-DSM'in FTIR spektrumları

Şekil 4.60'daki FTIR spektrumu incelendiğinde orijinal hidrofil PVDF'nin yapısında var olan 2981 cm⁻¹'deki simetrik CH₂ bandı (Zang, 2012) yapıya T1 taşıyıcısı ilave edildiğinde şiddeti biraz daha artmış ve aynı zamanda bu bant 2954 cm⁻¹ değerine kaymıştır. FTIR spektrumundaki bu farklılık T1 taşıyıcısının hidrofil PVDF destek tabakasına immobilize olduğunu desteklemektedir.



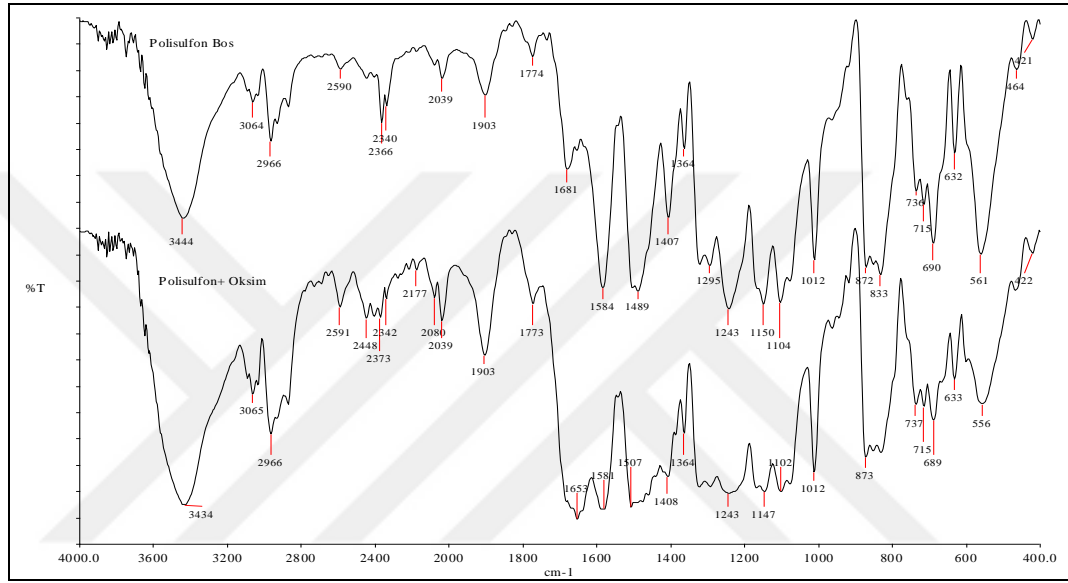
Şekil 4.61. Orijinal Selüloz asetat ve T1-CA-DSM'in FTIR spektrumları

Şekil 4.61'deki orijinal selüloz asetat ve T1-CA-DSM'nin FTIR spektrumu incelendiğinde, taşıyıcı içeren membranda 2800-2900 cm⁻¹ aralığında simetrik ve asimetrik CH₂ grubundan kaynaklanan pikler gözlemlenmiştir. Cyanex 272 için spesifik olan ve bu aralıkta meydana gelen yeni pikler taşıyıcının destek tabakasına kaplandığını ve yeni tür membran oluştuğunu desteklemektedir. Ömer Kazak vd. (2015) yaptıkları çalışmada boş polisülfon kapsüllerinin FTIR spektrumlarından farklı olarak taşıyıcı içeren mikrokapsüllerin FTIR sonuçlarında farklı bantların oluşmasını; taşıyıcının, boş mikrokapsüle tutunduğunun göstergesi olarak belirlemişlerdir (Kazak, 2015).



Şekil 4.62. Orijinal Hidrofob ve T3-HB-DSM'in FTIR spektrumları

Şekil 4.62'deki FTIR spektrumları incelendiğinde, hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün yapıya eklenmesi ile birlikte 1636 cm^{-1} 'deki bandın şiddetlendiği gözlenmiştir. Bu bölgedeki bant(ν (C=O)), BKOF grubu için karakteristiktir ve 1636 cm^{-1} 'deki bandın şiddetlenmesi, yapıya BKOF grubunun bağlanmasını desteklemektedir (Dede, 2010). Ayrıca hidrofobik PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlanmasından dolayı 2929 cm^{-1} 'de oksim grubuna ait C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir.



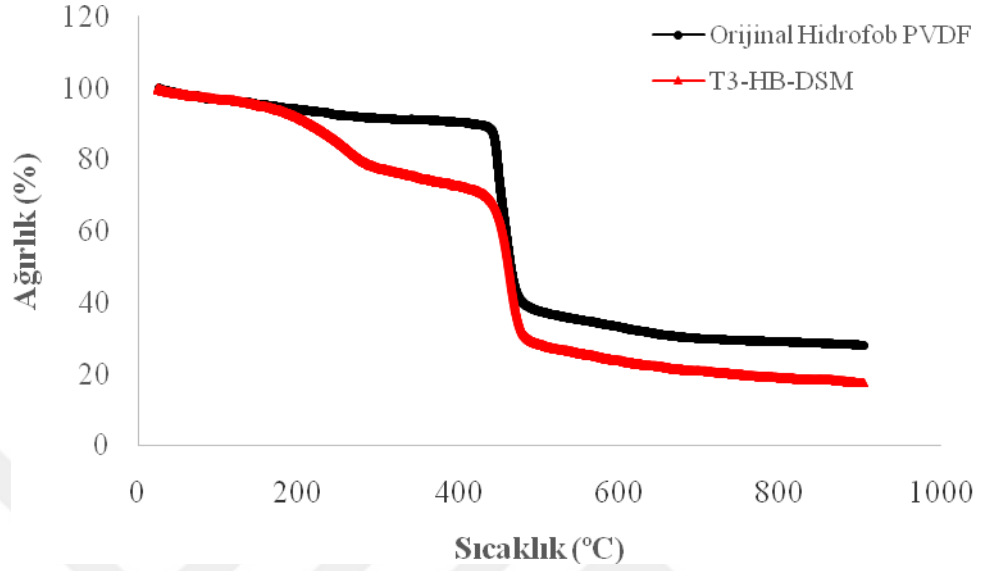
Şekil 4.63. Orijinal Polisülfon ve PSF- T3'ün FTIR spektrumları

Şekil 4.63'te verilen FTIR spektrumlarında ise orijinal polisülfon ile taşıyıcı ilave edilen PSF-T3'ün spektrumunda çok belirgin farklılıklar gözlenememiştir. Sadece orijinal polisülfona ait bazı piklerin şiddeti biraz artmıştır ($2966\text{-}1903\text{ cm}^{-1}$) (Kusumawati, 2015).

4.3.2.5. Membranların TGA sonuçları

Şekil 4.64'te orijinal hidrofob PVDF destek tabakası ve T3-HB-DSM'in TGA eğrileri aynı şekil üzerinde verilmiştir. T3 taşıyıcısı olan BKOF bileşiği laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve ilk defa bu çalışmada kullanılan bir ligand olduğu için sadece bu bileşik için TGA çalışması yapılmıştır.

Hazırlanan orijinal hidrofob PVDF ve T3-HB-DSM'in termogravimetrik analizleri, 20-900°C arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilerek termogravimetrik analiz diyagramları elde edilmiş ve Şekil 4.64'te karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 4.64. TGA grafiği; siyah: Orijinal hidrofob PVDF membran, kırmızı: T3-HB-DSM

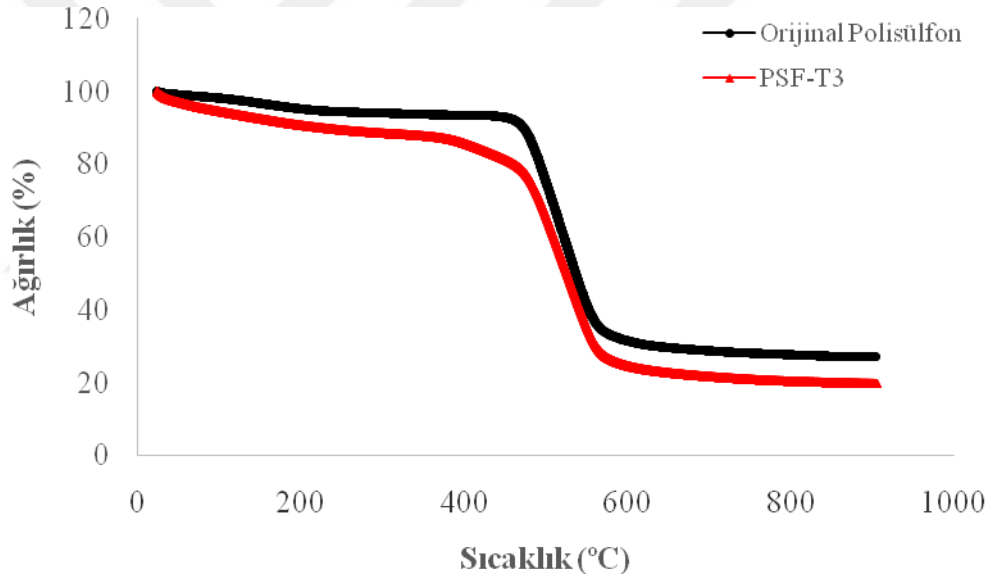
Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde membranın üç basamak üzerinden bozunduğu belirlenmiştir. İlk bozunma basamağı 20-420°C sıcaklık aralığında tahmini %10'luk kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. 420-450°C arasında ise yaklaşık %50 ile malzemeye ait en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. Hidrofob PVDF'nin 450°C'de başlayan üçüncü kütle kaybı adımının ise sıcaklığın 900°C'ye ulaşmasına rağmen devam ettiği gözlenmiştir.

T3-HB-DSM' in termal bozunması ise dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamak olan 20-250°C sıcaklık aralığında tahmini %25'lik bir kütle kaybı ile BKOF molekülünün yapısında bulunan bifenil, karbonil, oksim ve amin gruplarının kaybı görülmüştür. İkinci basamakta ise 250-420°C sıcaklık aralığında tahmini %5'lik bir kütle kaybı ile furfuril grubunun ayrıldığı düşünülmektedir. Bu aşamada oksim molekülü sıcaklığın etkisiyle yapıdan ayrıldığı için termogramın bundan sonraki kısmı, orijinal hidrofob PVDF'nin termogramıyla benzerlik göstermektedir.

Üçüncü bozunma basamağı orijinal hidrofob PVDF destek tabakasında da görüldüğü üzere 420-450°C aralığında yaklaşık %45'lik kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın son adımı ise 450°C'de başlamış olup sıcaklığın 900°C'a ulaşmasına rağmen bozunmanın devam ettiği görülmüştür.

Orijinal hidrofob PVDF ve T3-HB-DSM'nin termogramı karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 420°C'den önce gözlenen farklı bozunma basamakları, orijinal hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlandığını ve sıcaklık artışının etkisiyle 420°C'ye kadar iki basamakta yapıdan ayrıldığını ifade etmektedir.

Şekil 4.65'de orijinal Polisülfon ve PSF-T3 membranlarının TGA eğrileri aynı şekil üzerinde verilmiştir.



Şekil 4.65. TGA grafiği; siyah: Orijinal Polisülfon, kırmızı: PSF-T3

Orijinal Polisülfonun termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde membranın üç basamak üzerinden bozunduğu görülmektedir. İlk bozunma basamağı 20-450°C sıcaklık aralığında tahmini olarak %10'luk bir kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. 450-580°C arasında ise yaklaşık %50'lik bir kütle kaybı ile polisülfona ait en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. Orijinal Polisülfon'un 580°C'de başlayan üçüncü bozunma basamağı ise sıcaklık 900°C'ye ulaşmasına rağmen hala devam etmiştir.

PSF-T3'ün termal bozunması ise dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamak olan 20-350°C sıcaklık aralığında tahmini olarak %18'lik bir kütle kaybı ile BKOF molekülünün yapısında bulunan bifenil, karbonil, oksim ve amin gruplarının kaybı meydana gelmiştir. İkinci bozunma basamağında ise 350-500°C sıcaklık aralığında tahmini olarak %10'luk bir kütle kaybı ile BKOF molekülünden furfuril grubunun ayrıldığı düşünülmektedir. Bu aşamada BKOF molekülü sıcaklığın etkisiyle yapıdan ayrıldığı için termogramın bundan sonraki bölümü, orijinal polisülfonun termogramıyla benzerlik göstermektedir. Üçüncü bozunma basamağı orijinal polisülfonda görüldüğü gibi 500-580°C aralığında yaklaşık % 45'lik kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın son adımı ise 580°C'de başlamış ve sıcaklığın 900°C'a ulaşmasına rağmen bozunmanın halen devam ettiği görülmüştür.

Orijinal polisülfon ve PSF-T3'ün termogramı karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 450°C'den önce gözlenen farklı bozunma basamakları, orijinal polisülfona BKOF molekülünün bağlandığını ve sıcaklık artışının etkisiyle 450°C'ye kadar iki basamakta yapıdan ayrıldığını ifade etmektedir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, destekli sıvı membranlar ve polisülfon esaslı membranlar hazırlanmış ve bu membranların Ni(II) ve Fe(III) iyonlarına olan seçiciliği test edilmiştir. Elde edilen konsantrasyon verilerinden yararlanılarak % RF değerleri ve J değerleri hesaplanmıştır. Sonrasında membranlar SEM, SEM-EDS, AFM, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir.

Fe(III) iyonu ile çalışılan TOPO 921 taşıyıcısını içeren 6 farklı membran hazırlanmıştır ve bu membranlar ile donnan diyaliz deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler kapsamında Fe(III) iyonu ile çalışılan membranlar arasında bu iyon için en yüksek seçiciliği sırasıyla T2-PA-DSM ve T2-HL-DSM'in gösterdiği tespit edilmiştir. Konsantrasyon çalışmalarından yola çıkarak hesaplanan geri kazanım faktörü için en yüksek sonucu sırasıyla T2-PA-DSM, T2-HL-DSM ve T2-NW-DSM vermiştir.

Ni(II) iyonu ile çalışılan Cyanex 921 ve BKOF taşıyıcılarını içeren 5 farklı membran hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar ile donnan diyaliz deneyleri yapılmış ve bunun sonucunda Ni(II) iyonu için membranlar arasında yüksek seçiciliği sırasıyla T1-HL-DSM ve T1-CA-DSM göstermiştir. Buna bağlı olarak hesaplanan RF değerlerinde % 92,84 ile en yüksek değer T1-HL-DSM ile elde edilmiştir.

Hazırlanan destekli sıvı membranlar ve polisülfon membranlar aynı zamanda morfolojik açıdan incelenmiştir. Membranların SEM görüntülerine bakıldığında orijinal destek tabakaları ve polisülfon ile taşıyıcı içeren membranların gözeneklerinde meydana gelen farklılıklar taşıyıcının destek tabakasına tutunduğunu göstermektedir.

AFM görüntüleri incelendiğinde, taşıyıcı eklendikten sonra kullanılan destek tabakalarının yüzeylerinde oluşan farklılıklar, taşıyıcıların destek tabakalarına ve polisülfona immobilize olduğunun bir göstergesidir.

Membranların taşıyıcı içeren ve taşıyıcı içermeyen formlarının FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. İncelemeler sonucunda taşıyıcı içeren membranlarda orijinal destek tabakaları ve polisülfondan farklı olarak yeni bantlar oluştuğu ve var olan bantların şiddetlendiği gözlemlenmiştir. Bu bantlar taşıyıcılar için spesifiktir.

Membranların SEM-EDS grafikleri incelendiğinde orijinal destek tabakaları ve polisülfondan farklı olarak taşıyıcı içeren membranlarda yeni atomların yapıya katıldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak membranların SEM-EDS incelemeleri de taşıyıcıların, orijinal destek tabakaları ve polisülfona immobilize olduğunu desteklemiştir.

Bu tez kapsamında hazırlanan yeni tür membranlar sulu ortamdan Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının geri kazanımı veya uzaklaştırma çalışmalarında verimli bir şekilde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Aguilar J.C., Sanchez-Castellanas M., San Miguel E. Radriguez de, Gyves J. de, 2001. Cd(II) and Pb(II) Extraction and Transport Modeling in SLM and PIM Systems Using Kelex 100 as Carrier. *Journal of Membrane Science*, 190, 107-118.
- Chunxia, M., Yanlei, S., Mengping, S., Wenjuan, C., Zhongyi, J., 2010. Fabrication of Microporous Membranes by a Feasible Freeze Method. *Journal of Membrane Science*, 361, 15-21.
- Dede, B., Karipcin, F., Arabalı, F., Cengiz, M., 2010. Synthesis, Structure, and Solvent-Extraction Properties of Tridentate Oxime Ligands and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) Complexes. *Chemical Papers*, 64(1), 25-33.
- Dhahbi, M., Tayeb, R., Zidi, C., 2011. Extraction of Phenol from Aqueous Solutions by Means of Supported Liquid Membrane (MLS) Containing Tri-n-octyl phosphine oxide (TOPO). *Journal of Hazardous Materials*, 194, 62-68.
- Dinçer, S., Salt, Y., 2006. An Option For Special Separation Operations: Membrane Processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*. 23s.
- Farzin, L., Sheibani, S., 2017. A review: Aptamer-Based Analytical Strategies Using the Nanomaterials for Environmental and Human Monitoring of Toxic Heavy Metals. *Talanta*, 174, 619-627.
- Gozzelino, G., Zhang, B., 2002. A non-steady State Model for the Transport of Iron(III) Across n-Decanol Supported Liquid Membrane Facilitated by D2EHPA. *Journal of Membrane Science*, 210, 103-111.
- Gürler, B., 2007. İyon Değiştirici Membranlar Kullanılarak Sulu ortamdan Bor'un Uzaklaştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 57s, Isparta.
- Güy, N., 2009. Sıvı Membran Tekniği ile Bazı Metal İyonlarının Ekstraksiyonu. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 65s, Denizli.
- Ilgaz, F., Kır, E., Sardohan Köseoğlu, T., Dede, B., 2019. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitü Dergisi, 23(1), 204-211.
- Kazak, Ö., Tor A., 2015. Preparation of New Polysulfone Capsules Containing Cyanex272 and Their Properties for Co(II) Removal from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1654-1661.
- Khatri, N., Tyagi, S., 2017. Recent Strategies for the Removal of Iron From Water: A Review. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 291-304.

- Kır, E., 2002. KIRMIZI Çamurdan Metallerin Geri Kazanılması ve Değerlendirme Yollarının Araştırılması. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 78s, Konya.
- Kim, E.S., Kim, Y.J., Yu, Q., Deng, B., 2009. Preparation and Characterization of Polyamide Thin-Film Composite (TFC) Membranes on Plasma-Modified Polyvinylidene fluoride (PVDF). *Journal of Membrane Science*, 344, 71-81.
- Kumar, P.S., Carolin, C.F., Saravanan, A., Joshiba, G.J., 2017. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2782-2799.
- Kumbasar, R.A., 2009. Extraction of Chromium(VI) from Multicomponent Acidic Solutions by Emulsion Liquid Membranes Using TOPO as Extractant. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1141-1147.
- Kusumawati, N., Koestiari, T., Monica, M., 2015. The Influence of Casting Solution Composition and Stirring Conditions Against Mechanical Strength and Performance of Polyvinylidene fluoride (PVDF) Polysulfone (PSf) Composite Membrane on Textile Industrial Wastewater Treatment. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(1), 271-280.
- Lothongkum, A.W., Usomboon, N., 2009. Selective Recovery of Nickel Ions From Wastewater of Stainless Steel Industry Via HFSLM. *Journal of Alloys and Compounds*, 476, 940-949.
- Nadjib, B., Safouane M.-H., Maamar, H., Baya, B., 2009. Selective Transport of Metal Ions Across Polymer Inclusion Membranes(PIMs) Containing Calix(4)resorcinarenes. *Separation and Purification Technology*, 65, 211-219.
- Naima, B., Omar, A., Mourad, A., Hacene, K., 2010. Elaboration and Characterisation of a Plasticized Cellulose Triacetate Membrane Containing Trioctylphosphineoxyde (TOPO): Application to the Transport Uranium and Molybdenum Ions. *Comptes Rendus Chimie*13, 1370-1376.
- Nunes, S.P., Peinemann, K.V., 2001. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Wiley-VCH, 297s, Germany.
- Osada, Y., Nakagawa, T(edtrs)., 1992. *Membrane Science and Technology*. Marcel Dekker Inc. USA. sayfa 3-57.
- Sata, T., 2004. *Ion Exchange Membranes*. The Royal Society of Chemistry, 307, United Kingdom.
- Sionkowski, G. and Wodzki, R. 1995, "Recovery and Concentration of Metal Ions. 1. Donnan Dialysis", *Separation Science Technology*., 30(5), 805-820.
- Tutkun, O., Kumbasar, R.A., 2004. Separation and Concentration of Gallium from Acidic Leach Solutions Containing Various Metal Ions by Emulsion Type of Liquid Membranes Using TOPO as Mobile Carrier. *Hydrometallurgy*, 75, 111-121.

- Tanaka, Y., 2015. Ion Exchange Membranes (second edition). Fundamentals and Applications, 2015, 437-444.
- Uğur Nigiz., F., Bayazıtlı, E., Türkmen, İ.D., Durmaz Hilmioğlu, N., 2012. Pervaporasyon Membran Reaktörler ile Kimyasal Proseslerde Enerji Verimliliği. Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 107-110.
- Yalımlı, Ş., 2013. Bazı Ditiyofosfanatlar Kullanılarak Polimer İçerikli ve Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 98s, Isparta.
- Yang, X., Duan, H., Wang, Z., Yuan, X., Wang, S., Guo, H., 2017. A Novel Sandwich Supported Liquid Membrane System for Simultaneous Separation of Copper, Nickel and Cobalt in Ammoniacal Solution. Separation and Purification Technology, 173, 323-329.
- Zaheri, P., Abolghasemi, H., 2015. Supported Liquid Membrane Incorporated with Carbon Nanotubes for the Extraction of Europium Using Cyanex272 as Carrier. Chemical Engineering Research and Design, 100, 81-88.
- Zhang, L., Bai, H., Wang, X., Zhou, Y., 2012. Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Composite Membranes Blended With Nano-crystalline Cellulose. Progress in Natural Science: Materials International, 22(3), 250-257.
- Zhang, X., Shi, B., Liu, X., 2013. Preparation of Polysulfone Ultrafiltration Membranes Modified by Silver Particles. Desalination and Water Treatment, 51, 3762-3767.

<http://www.teknikaritma.com.tr/tr/>

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Figen ILGAZ

Doğum Yeri ve Yılı : Balıkesir, 1992

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : figenilgaz00@hotmail.com

Eğitim Durumu

Lise : Manyas Lisesi, 2010

Lisans : SDÜ, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya

Yayımları

Uluslararası toplantıda sunulmuş ve özet metin olarak yayımlanan bildiri

Ilgaz, F., Kır, E., Sardohan Koseoglu, T., 2017. Preparation of Polymer Based Membranes, Characterization and Using in Separation Process. I. International Scientific and Vocational Studies Congress (BILMES 2017), 5-8 October, Nevşehir, Turkey.

Sardohan Koseoglu, T., Ilgaz, F., Calis, O., Kır, E., Aydın, A., Gulec, A., 2015. The Preparation of Microporous PvdF Membranes With Dithiophosphates And Modification of Surface Properties By Helicon Plasma. ICOPS, May 24-28, Belek, Antalya, Turkey.

SCI, SSCI ve AHCI dışındaki indeks ve özetler tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makale

Ilgaz, F., Kır, E., Sardohan Koseoglu, T., DEDE, B., 2019. Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt 23, Sayı 1, 204-211.