



**POLİMERİK DESTEKLİ MEMBRANLAR KULLANARAK BAZI METAL
KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU**

Gamze ÇALIK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ARALIK 2020

Gamze ÇALIK tarafından hazırlanan “POLİMERİK DESTEKLİ MEMBRANLAR KULLANARAK BAZI METAL KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Aylin AYTAÇ

Kimya Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Başkan: Doç. Dr. Naime Didem KAHYA

Kimya Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Üye: Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

.....

Tez Savunma Tarihi: 23/12/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu çalışmanın Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Cevriye GENCER

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

.....

Gamze ÇALIK

23/12/2020

POLİMERİK DESTEKLİ MEMBRANLAR KULLANARAK BAZI METAL
KATYONLARININ YÜK TAŞIYICILI EKSTRAKSİYONU

(Yüksek Lisans Tezi)

Gamze ÇALIK

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Aralık 2020

ÖZET

Çalışmamızda sıvı membran kullanılarak elektromembran ekstraksiyonu yardımıyla iyonların taşınımı gerçekleştirilmiştir. Deneylerde taşıyıcı olarak Aliquat 336 ve polimerik destek materyali olarak Celgard 2500 kullanılmıştır. Toksik özellikteki Cr(VI) metal katyonunun destekli sıvı membran tekniği ve elektro membran ekstraksiyonu (EME) olarak adlandırılan elektrodianalitik yaklaşım sayesinde voltaj gücünden faydalanılarak taşınımı sağlanmış ve optimum şartlar belirlenerek taşıyıcı değişim/derişim etkileri, çözücü değişimi etkisi, membran türünün değişim etkisi sabit akım ve sabit voltaj altında incelenmiş olup her bir değişken için belirlenen süre aralıklarında donör ve akseptör hücrelerinden alınan örneklerden Cr(VI) metalinin konsantrasyon değerleri UV-spektrofotometresinden yararlanarak saptanmıştır. Yapılan çalışmalar ile hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akış hızı (J) ve son olarak da geri kazanım faktörü olan (% RF)'nin kinetik verileri saptanmıştır. Sonuç olarak kısa ekstraksiyon süresinde SLM-EME prosesinin Cr(VI) metal katyonunun transportunu başarılı bir şekilde gerçekleştirdiği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 20107
Anahtar : Sıvı membran, Celgard 2500, Polimerik destekli membran,
Kelimeler Aliquat 336
Sayfa Adedi : 75
Danışman : Doç. Dr. Aylin AYTAÇ
2. Danışman : Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ

ELEKTRODRIVEN EXTRACTION OF SOME METAL CATIONS BY USING
POLIMERIC SUPPORTED MEMBRANES

(M. Sc. Thesis)

Gamze ÇALIK

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

December 2020

ABSTRACT

In this study, the transport of ions was carried out with the help of electromembrane extraction using liquid membrane. In the experiments, using the Aliquat 336 as the carrier and Celgard 2500 as the support material, the Cr (VI) metal cation, which is a toxic feature, is supported by the voltage-supported liquid membrane technique and the electroanalytical approach called EME, and the carrier change and concentration effects, solvent change effect, by determining the optimum conditions, The change effect of the membrane type was examined under constant current and constant voltage. Concentration values of Cr (VI) metal were determined using UV-spectrophotometer from samples taken from donor and acceptor cells at time intervals determined for each variable. With the studies conducted, the kinetic data of the rate constant (k), permeability coefficient (P), flow rate (J) and finally the recovery factor (% RF) were determined. As a result, it was determined that the EME-SLM process successfully carried out the transport of Cr (VI) metal cation in the short extraction time.

Science Code : 20107
Key Words : Liquid membrane, Celgard 2500, Polymeric supported membrane, Aliquat 336
Page Number : 75
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Aylin AYTAÇ
Co Supervisor : Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen sayın danışman hocam Doç. Dr. Aylin AYTAÇ'a ve ikinci danışmanım Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a, tavsiyeleriyle yol gösteren Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KAYA ve Öğr. Gör. Dr. Canan ONAÇ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu süreçte yanımda olan, sevgili annem, babam ve kardeşlerime teşekkür ederim. Hayatımın her alanında olduğu gibi çalışmalarımı hazırlarken de maddi ve manevi olarak yanımda olan sevgili eşim Fatih Cabir ÇALIK'a ve kızım Nilüfer ÇALIK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. MEMBRAN TANIMI.....	3
2.1. Membranlar	3
2.2. Membranların Tarihsel Gelişimi	3
2.3. Literatür Araştırmaları	4
2.4. Membran Çeşitleri.....	6
2.4.1. Mikrofiltrasyon (MF).....	8
2.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)	8
2.4.3. Nanofiltrasyon (NF).....	8
2.4.4. Ters Ozmoz (TO)	9
2.4.5. Diyaliz (D)	9
2.4.6. Elektrodializ (ED)	9
2.4.7. Pervaporasyon (PV)	9
2.5. Ağır Metaller	10
3. SIVI MEMBRANLAR (LM).....	13
3.1. Destekli Sıvı Membran (SLM).....	14

	Sayfa
3.2. Yığın Sıvı Membranlar (BLM)	16
3.3. Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)	17
3.4. Polimer İçerikli Membranlar (PIM)	19
3.5. Sıvı Membranlarda Ara Yüzeyde Gerçekleşen Olaylar	20
3.6. Sıvı Membranların Transport Mekanizmaları.....	21
3.6.1. Basit transport	22
3.6.2. Kolaylaştırılmış transport.....	22
3.6.3. Eşleşmiş transport	23
3.6.4. Aktif transport	24
3.7. Transport Mekanizmasını Etkileyen Parametreler	24
3.7.1. Membran özellikleri.....	25
3.7.2. Taşıyıcı özellikleri.....	25
3.7.3. Çözücü özellikleri	25
3.7.4. Ortam pH ve sıcaklık özellikleri	25
4. ELEKTROMEMBRANLAR	27
4.1. Elektromembranın Temel Çalışma İlkesi.....	28
4.2. Elektromembran Uygulamalarında Bazı Önemli Parametreler	29
4.2.1. Elektromembran uygulamalarında SLM'nin kullanımı	30
4.2.2. EME'de uygulanacak voltaj ve akım	31
4.2.3. Ekstraksiyon süresi	31
4.2.4. Karıştırma ve diğer bazı parametreler.....	32
4.3. Elektromembranların (EME) Kullanım Alanları	32
4.4. Spektroskopik Teknikler	33
4.4.1. Ultraviyole spektroskopisi	34
5. MATERYAL VE METOD.....	39
5.1. Kullanılan Kimyasallar	39

	Sayfa
5.2. Kullanılan Cihazlar	39
5.3. Potasyum Dikromat Çözeltisinin Hazırlanması	39
5.4. 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması	40
5.5. Kullanılan Destekli Sıvı Membranın Hazırlanması	40
5.6. Taşıyıcı Olarak Kullanılan Ligand	40
5.7. Deney Düzenegi	41
5.8. Destekli Sıvı Membran Taşınım Deneyleri.....	42
5.9. Numune Analizi	43
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
6.1. SLM-EME Deneylerinde Elektriksel Potansiyelin ve Akımın Etkisi.....	51
6.2. Organik Çözücü Türlerin EME-SLM Prosesine Etkisi.....	58
6.3. Taşıyıcı Derişimi Etkisi.....	60
6.4. Taşıyıcı Türü Etkisi.....	61
6.5. Cr(VI) Transportunda Pasif Difüzyon – EME Etkisi.....	63
6.6. Celgard 2500 ve 2400 Destek Tabakalarının Cr(VI) Taşınımına Etkisi.....	64
7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	75

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Bazı membran süreçlerinin karakteristik özellikleri.....	7
Çizelge 5.1. SLM-EME transport çalışmalarında kullanılan kimyasallar, formülleri ve markaları.....	39
Çizelge 5.2. Celgard 2500 (PP) membrana ait bazı özellikler.....	40
Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlar da hazırlanmış potasyum dikromat çözeltilerinin absorban değerleri (540 nm).	44
Çizelge 5.4. Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları.	46
Çizelge 5.5. $\ln (C/C_i) - t$ grafiği verileri.....	48
Çizelge 5.6. Optimum şartlara ait kinetik veriler.....	49
Çizelge 6.1. 0,1 amper için voltajın Cr(VI) taşınımına etkisi.....	52
Çizelge 6.2. 0,2 ampere karşı uygulanan potansiyelin Cr(VI) taşınımına etkisi.	53
Çizelge 6.3. 0,3 A için Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.	54
Çizelge 6.4. 0,4 A için Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.	57
Çizelge 6.5. Farklı çözücüler için elde edilen kinetik veriler.	59
Çizelge 6.6. Aliquat 336 taşıyıcısının farklı derişimlerdeki kinetik verileri.....	60
Çizelge 6.7. Cr(VI) transportuna taşıyıcı türünün etkisi.....	62
Çizelge 6.8. Transport türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi.....	63
Çizelge 6.9. Optimum koşullarda Celgard 2400 ve 2500 destek tabakaları için kinetik veriler.....	64
Çizelge 6.10. Celgard 2400 ve 2500 destek tabakalarına ait bazı özellikler.	65

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir membranın genel şematik gösterimi.....	3
Şekil 3.1. Destekli sıvı membranın genel şematik görünüşü.....	15
Şekil 3.2. Sıvı Membran konfigürasyonlarının şematik gösterimleri. Solda düz levhalı (flatsheet) destekli sıvı membran. Sağda boşluklu fiber destekli sıvı membran (HFCLM).....	16
Şekil 3.3. Yığın sıvı membranlar (BLM).....	17
Şekil 3.4. Emülsiyon sıvı membran sistemi.....	18
Şekil 3.5. PIM ve SLM için genel deney düzeneği gösterimi.	19
Şekil 3.6. a-b; çözelti ve membran faz arasında meydana gelen olayların şematik gösterimi	20
Şekil 3.7. Basit transport mekanizması.....	22
Şekil 3.8. (a) A türü membranda çözünmüyorsa tek yönlü, (b) A türü membranda çözünüyorsa ve (c) A türü membranda çözünmüyorsa çift yönlü kolaylaştırılmış transport mekanizması.....	23
Şekil 3.9. Eşleşmiş transport; (a) aynı yönlü ve (b) zıt yönlü.....	23
Şekil 3.10. Aktif Transport	24
Şekil 4.1. a) katyonlar b) anyonlar için EME prosesinin şematik gösterimi.	27
Şekil 4.2. Elektromembran ekstraksiyonunun (EME) kurulum gösterimi	28
Şekil 4.3. Elektro manyetik dalga spektrumu.	33
Şekil 4.4. Spektrofotometre düzeneğinin genel şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.5. Tek-ışın yollu cihazın dizayn şeması.....	36
Şekil 4.6. Çift-ışın yollu uzamsal cihaz dizayn şeması.....	37
Şekil 5.1. Aliquat 336'nın molekül yapısı	41
Şekil 5.2. SLM-EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması.....	42
Şekil 5.4. Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.....	43
Şekil 5.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış $K_2Cr_2O_7$ (0,1 M HCl'de hazırlanmış) çözeltilerin absorbans-derişim grafiği.	45

Şekil	Sayfa
Şekil 5.6. EME prosesi süresince yüklü türlerin transportu.....	46
Şekil 5.7. $\ln (C/C_0)$ -t grafiği.	48
Şekil 6.1. 0,1 Amper akım için $k \times 10^4$ (s ⁻) – potansiyel grafiği.....	53
Şekil 6.2. 0,2 Amper için $k \times 10^4$ (s ⁻) – potansiyel grafiği.....	54
Şekil 6.3. 0,3 A için $k \times 10^4$ (s ⁻) – potansiyel grafiği.....	55
Şekil 6.4. 50 V için $\ln (C/C_0) - t$ (dk) grafiği.	56
Şekil 6.5. 50 V için $k \times 10^4$ (s-) – uygulanan akım grafiği.....	57
Şekil 6.6. 0,4 A için $k \times 10^4$ (s ⁻) – potansiyel grafiği.	58
Şekil 6.7. Farklı çözücüler için k-P-J grafiği.	59
Şekil 6.8. Çeşitli derişimler de ki taşıyıcı için $k \times 10^4$ -taşıyıcı konsantrasyonu grafiği...	61
Şekil 6.9. Aliquat 336 ve 2-DEHP taşıyıcılarının geri kazanım faktörü (RF) grafiği. ...	62
Şekil 6.10. Farklı ekstraksiyon sistemleri için $\ln (C/C_0) - t$ grafiği.....	64
Şekil 6.11. Celgard 2500 ve 2400 model membranların k-P-J değerleri.....	65

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. SLM/EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği.....	42

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler	Açıklamalar
a	Akseptör faz
A	Absorbans
Aa	Akseptör faz absorbansı
Ad	Donör faz absorbansı
C	Başlangıç konsantrasyonu
Ca	Akseptör faz konsantrasyonu
Cd	Donör faz konsantrasyonu
Ci	t anındaki konsantrasyon
d	Donör faz
ε	Geçirgenlik yüzdesi
J	Akı
k	Hız sabiti
m	Membran faz
m	Membran faz
P	Geçirgenlik katsayısı
RF	Geri kazanım faktörü
t	Zaman
μ	Mikron

Kisaltmalar	Açıklamalar
2-DEHP	Bis (2-etilheksil) fosfat
2-NPOE	2-Nitro fenil oktil eter
BLM	Yığın sıvı membran
DPC	1,5-Difenil karbazit
ED	Elektrodiyaliz
ELM	Emülsiyon sıvı membran
EME	Elektromembran ekstraksiyon
LPME	Sıvı Faz Mikro Ekstraksiyonu
MF	Mikrofiltrasyon

Kısaltmalar**Açıklamalar**

NF	Nanofiltrasyon
PIM	Polimer içerikli sıvı membran
PP	Polipropilen
PV	Pervaporasyon
RO	Ters osmoz
rpm	Parts per million, karıştırma hızı (mg/L veya µg/mL)
UF	Ultrafiltrasyon
UV	Ultraviyole spektroskopisi

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışı, gelişen ve ilerleyen teknolojiyle birlikte insanların yanı sıra diğer canlıların da yaşam kaynağı olan temiz suya ihtiyacı artırmıştır. Yeryüzünün neredeyse 4’de 3’ü sularla kaplıdır. Bunların ise yaklaşık % 0,3 kadarı içme suyu olarak kullanılabilir. Suyu tedarik etmek kadar harcanım sonrası ortaya çıkan kirliliğin giderilmesi de önemli bir konudur. Oluşan atık suyun geri kazanımı hızlı sanayileşme ortamında zorunlu hale gelmiştir. Son zamanlarda geliştirilen membran sistemlerinde, çıkış suyu özelliklerinin istenildiği gibi olması, daha küçük alan kaplamaları, uzun yapı işleri gerektirmemesi, diğer proseslerle uyuma imkân vermesi ve düşük miktarda kimyasal kullanılması önemli özelliklerindendir. Bunun yanında membran tıkanması karşılaşılan ve bu teknolojinin gelişiminin önünde yer alan en büyük problemdir(Koyuncu, 2018:3). Çevre kirliliğinin üst düzeylere ulaştığı bu dönemde özellikle akarsularda artan toksik metal miktarları bilim insanlarını bu sorunun önüne geçebilmek adına çeşitli yöntem ve teknik arayışı içine sokmuştur. Ağır metal kirliliği 95 milyondan fazla insanın etkilendiği dünyanın en endişe verici sorunlarından biridir (Sellami ve diğ., 2019).

Toksik metaller çevreden; havadan, sudan ve özellikle de alınan besinlerden canlı organizmaya girerek zehirlenmelere neden olur. Çevre kirliliğinin ve metal zehirlenmelerinin önüne geçebilmek için bu toksik metallerin seçimli bir şekilde ayrılması gerekir.

Ağır metal bileşiklerinin üretimi, kullanımı esnasında ve daha sonra biriken atık sular yüksek yoğunluklarda toksik madde ve türevleri olan kirleticileri barındırırlar. Bunlardan çinko, mangan, bakır, kobalt, nikel ve molibden yüksek yoğunluklarda tehlikelidirler. Cıva, kadmiyum, kurşun ve krom(VI) ise çok düşük yoğunluklarda bile zehirli özellikler taşır. Toksik ağır metal içeren suların arıtılmadan habitat ortamına salınması tehlikelidir ve kalıcı, geri dönülemez çevresel etkiler oluşturlar. Bu maddeler havadan veya atık sulardan toprağa hatta içme sularına karışabilmektedir. Suda ve rastgele birikmiş olan ağır metallerin ortamdaki arındırılması zor, pahalı ve emek isteyen işlemlerdir.

Sadece toksik metallerin ayrılmasında değil birçok alanda istenmeyen madde, molekül ve kirliliklerin giderilmesinde membran teknolojilerine sıklıkla başvurulur.

Bunlardan bazıları;

- Evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımı ve geri kazanımı,
- Tuzlu ve kaba sudan içme suyu eldesi,
- Biyoenerji üretimi,
- Sertlik giderimi,
- Organik maddelerin ayrılması ve giderilmesi,
- Endüstriyel süreç sonucu yeniden kullanım suyu eldesi,
- Meyve suyu elde edilmesi ve istenilen yoğunlukta ayarlanması,
- Deniz suyunun içilebilir ve kullanılabilir hale getirilmesi,
- Tuzlu ve acı sulardan tuz ve metal giderimi,
- Protein çözeltilerinin yoğunlaştırılması,
- Deniz suyunun arıtılmasında ön arıtma işlemlerinde,
- Protein, maya ve glikoz gibi maddelerin oluşturulmasında filtrasyon, besi yeri ve primer hücre geri kazanımında,
- Bakteri ayırma ve gideriminde,
- Alkollü içeceklerin berraklaştırılması ve bu içeceklerde dealkolizasyon işlemlerinde,
- Azetropik birleşimlerin ayrılması,
- Gaz ayırma süreçleri,
- Biyogazların üretimi ve ayrılması vb.

gibi uygulama alanlarına sahiptirler (Aslan, 2016:4).

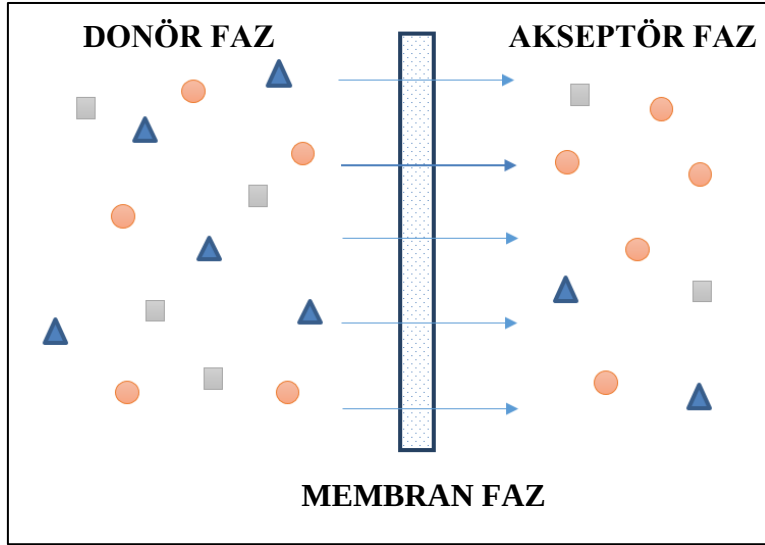
Tezin amacı

2006 yılında Pedersen-Bjegaard ile Rasmussen ilk defa elektriksel potansiyel kuvveti altında elektro membran ekstraksiyonu (EME) adı verdikleri proses ile desteklenen sıvı membran vasıtasıyla analitik olarak ekstraksiyon gerçekleştirilebileceklerini ileri sürmüşlerdir (Petersen ve diğ., 2011). Gerçekleştirdiğimiz EME çalışmalarında ise Cr(VI) metal katyonunun elektriksel alan etkisi altında iyon transportunun kinetik verileri incelenerek, oldukça düşük değerler de uygulanan potansiyel (10-50 V) ve akımlarda (0,1-0,4A) çalışılmıştır. Ayrıca farklı parametreler kullanılarak (taşıyıcı derişimi, destek materyal değişimi, taşıyıcı türü ve çözücü türü değişimi, farklı transport türleri) inceleme ve kıyaslamalar yapılması amaçlanmıştır.

2. MEMBRAN TANIMI

2.1. Membranlar

Membranlar homojen fazlar arasında çeşitli maddeleri sürücü kuvvet etkisiyle seçimli bir şekilde geçiren ve ayırım yapan materyaller olarak ifade edebiliriz.



Şekil 2.1. Bir membranın genel şematik gösterimi

Şekil 2.1'deki donör (verici) faz ayırımını yapmak istediğimiz ve diğer bileşenleri içeren, akseptör (alıcı) faz ayırımını yaptığımız maddeyi içeren, membran faz ise iki homojen fazı ayırarak madde taşınımı sağlayan geçiş fazıdır. Membran faza emdirilen bileşik ise taşıyıcı olarak isimlendirilir (Ayhan, 2015).

2.2. Membranların Tarihsel Gelişimi

Membran teknolojileri 1950'lerden sonra sıkça karşımıza çıksa da gelişimi yaklaşık son 50 yılda hızlanmıştır. Bunun yanında kimya mühendisliği, malzeme mühendisliği, polimer mühendisliği ve çevre mühendisliği gibi çeşitli mühendislik bilimi dallarında da bu konu aktif olarak çalışılmaktadır (Lonsdale, 1982).

1950'li yıllara gelinceye kadar birçok önemli gelişmeler olmuştur. Bunların tarihçesi 18. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Günümüzde su ve atıksu arıtımına alternatif bir teknoloji olarak öne çıkan membranlar, 18. yüzyılın sonlarına doğru osmoz kavramının

tanımlanmasıyla ortaya çıkmıştır. Nollet, 1752’de bir tarafta su-etanol karışımı bir tarafta su bulunan ortamda kullandığı malzemenin etanolü seçimli olarak geçirdiğini bulmuştur. Nollet’in yarı geçirgen membran ve osmotik basınç isimlerini kullanan ilk kişi olduğu sanılmaktadır (Koyuncu, 2018).

Graham ve Fick 1855 yılında geniş difüzyon deneyleri gerçekleştirdiler ve difüzyonla aktarılan materyalin, malzemenin konsantrasyon farkı ile orantılı olduğunu belirtmişlerdir (Dane ve diğ., 2002). Ayrıca Fick, difüzyon kanunlarını açıklayarak membranın kalınlığı boyunca madde taşınımının ne şekilde oluşacağını ilk kez tanımlamıştır.

1950’lerden sonra ise uygulamaya yönelik gelişmeler artmış, teknik ve mekanik olarak daha dayanıklı polimerlerin oluşturulmasıyla yeni membranlar üretilmiştir. Bu dönemde çözelti-difüzyon modeli gibi membran taşınım modelleri de geliştirilmiştir. (Merten, 1966)

19. ve 20. yüzyıllarda, membran modülleri ile yalnızca laboratuvar bazlı çalışmalar yapılmış olup 1960’lı yıllardan itibaren laboratuvar ölçekli sistemlerden büyük ölçekli endüstriyel sistemlere geçiş olmuştur.

2000’li yıllardan sonraysa nano teknolojinin gelişimi ile birlikte membranların özelliklerinin daha iyi olması için çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Özellikle atık suların artması ve bunların bertaraf edilmesinin pahalı olması gibi nedenlerden dolayı her geçen gün bu teknoloji önem kazanmaktadır. Günümüzde atıksu arıtma teknolojisinin gelişmesi sonucu atıksuyunu istenilen özelliklerde geri kazanım olası hale gelmiştir (Maliva& Missimer, 2012).

2.3. Literatür Araştırmaları

Alpoğuz ve arkadaşları (2002); Kloroformda kaliks [4] aren nitril türevleri taşıyıcılarla birlikte yığın sıvı membran prosesi sayesinde Hg(II)’nin taşınım kinetiğini incelemiştir. Membrandan giriş ve çıkış hız sabitlerinin sıcaklık ile doğru orantılı olarak arttığını belirlemiştir. Bulunan aktivasyon enerjisi değerleri ile membranlarda gerçekleşen transportun difüzyon kontrollü olduğunu tespit etmişlerdir.

Seidi ve diğ. (2012); İdrar numunelerinden asidik (diklofenak) ve bazik (nalmefen) ilaçların eşzamanlı ekstraksiyonu için düşük voltajda EME prosesiyle çalışmışlardır. Bu ilaçların ekstraksiyonu, 14 dakika boyunca 40 V'luk bir voltajda gerçekleştirmişlerdir. Diklofenak ve nalmefen için elde edilen geri kazanım yüzdesi% 90 ila 98 arasında olduğunu bulmuşlardır (Seidi ve diğ., 2012).

Miguel ve arkadaşları (2014); Taşıyıcı olarak ticari iyonik sıvı CYPHOS IL101içeren destekli sıvı membranları (SLM) kullanarak Cr(VI) ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Farklı fazlarda ekstraktant, NaOH ve sitrat konsantrasyonun etkisini incelemişlerdir. Kromun taşınım mekanizması ve kinetiği üzerine çalışmışlardır ayrıca metal konsantrasyonlarının etkilerini de değerlendirmişlerdir. Cr(VI)içerisinde bulunan (Ca^{+2} , Al^{+3} , NO_3^- , SO_4^{2-} ve Cl^-) karışık iyon oranlarını bir Plackett ve Burman deneysel tasarım matrisini kullanarak çalışmışlar ve 5 saat sonunda 0.01 mol/dm^3 HCl'de Cr(VI)'nın 7 mg/L 'sini içeren besleme çözeltisinden %90'lık bir verim elde etmişlerdir.

Gjelstad ve Pedersen (2015); İnsan plazmasından peptitlerin ekstraksiyonu için yapılan bu temel çalışmada, ilk kez ince bir düz propilen membran esaslı düzenek ile peptitlerin ekstraksiyonu için EME'nin performansı incelenmiştir. Oldukça fazla alıcı çözelti hacmi ($600 \mu\text{L}$) ve önemli parametrelerin optimizasyonundan sonra, beş model peptidin tam olarak ekstraksiyonu gösterilmiştir. SLM hacminin 5 ila $10 \mu\text{L}$ arasında artırılmasıyla birlikte EME işlemi sırasında üretilen sistem akımını azaltmışlar ve $50 \mu\text{A}$ seviyesinin altında stabilize etmişlerdir. Mevcut veriler dahilinde biyolojik metabolizmaya uygulanabilirliği sonucuna varmışlardır.

Nawaz ve diğ. (2016); Taşıyıcı olarak toluen içinde çözünmüş trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanarak Celgard 2400 membran yoluyla desteklenen sıvı membran tekniği ile Cr(VI)'nın endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması konusunda çalışmışlar ve Cr(VI) ekstraksiyonu için koşullar şu şekilde belirlenmiştir: Donör fazda $19,2 \times 10^{-4} \text{M}$ krom iyonu, alıcı fazında $1,5 \text{ M}$ sülfürik asit, membran fazında da 0.1 molar TOPO kullanılarak optimum koşullar belirlenmiş ve 180 dakika içerisinde % 80 ekstraksiyon verimi elde ettikleri belirlenmiştir (Nawaz ve diğ., 2016).

Kaya ve diğ. (2016), Cr (VI) 'nın sudan uzaklaştırılması için sabit elektrik akımı altında polimer içerikli membranının kullanımını ilk kez araştırmışlardır. Cr (VI) 'nın donör

fazından akseptör faza taşınımında 0,5 A sabit elektrik akımı uygulanmış ve geçişini incelemişlerdir. Optimize edilmiş koşullarda membran olarak % 12.1 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE), % 77.6 selüloz triasetat (CTA), taşıyıcı olarak % 10.3 trikapril-metilamonyum klorür (Aliquat 336) kullanılmıştır. Elektro membran deneyleri, sabit doğru akım (DC) altında çeşitli parametrelerden olan; potansiyel ve akım etkisi, alıcı faz pH'sı ve elektro membranın kararlılığı araştırılarak Cr (VI) geçiriminin 40 dakika sonunda % 98.33 verimle geçişi sağlandığı bulunmuştur. Polimer membranının spesifik seçimli ve aynı zamanda uzun ömürlü kullanım özelliklerini bir araya getirerek elektromembran ekstraksiyon çalışmalarının tekrarlanabilirliği için sabit DC uygulanarak elektrik akımının değişkenliğini ortadan kaldıran alternatif bir yöntem sunulmuştur (Kaya ve diğ., 2016).

Semghouni ve ark. (2019); Birkaç Teflon plaka içeren çok çerçeveli düz levha membranla birlikte Aliquat 336 ve polipropilen membranlar kullanılarak Cr(VI) ekstraksiyonu tasarlamış ve başarıyla uygulamışlardır. Bazı parametrelerin ön araştırmasını yaparak 1 cm'lik çerçeve kalınlığında 500 ppm'lik krom konsantrasyonunun sulu ve organik fazlarının 0,28mL/s'lik akış hızını elde etmişlerdir. Deneylerde tam faktöryel tasarımı kullanılarak sıcaklık, membran temas alanı ve Aliquat 336 konsantrasyonu araştırılmış ve sonuçta, Aliquat 336'nın en önemli parametre olduğunu ve seçilen aralıkta farklı parametrelerin etkileşim etkilerinin olmadığını ortaya koymuşlardır. 40°C'de optimizasyon koşulları sağlandıktan sonra % 98.32 Cr(VI) ekstraksiyon verimini elde etmişlerdir (Semghouni ve diğ., 2019).

2.4. Membran Çeşitleri

Membranların genellikle saflaştırma, çözeltiyi deriştirme, istenilen düzeylerde ayırma gibi farklı amaçları vardır. Deriştirmeyeyle yoğunluğu düşük çözeltiden çözücü uzaklaştırılır ve sonuçta çözelti deriştirilmiş olur. Saflaştırma işlemiyle çözeltideki saf olmayan maddeler ayrılır. Ayırma işlemiyle karışımı oluşturan maddelere ya da istenilen herhangi bileşenlerine ayrılır.

Membran teknolojileri üzerine yapılan çalışmalar ilerledikçe imalat işlemleri de artmış ve bu da membranların sistemli bir şekilde birçok farklı özelliklerinden yararlanılarak sınıflandırılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Membranlar; üzerindeki boşluklu yapı

boyutları, şekilleri, yüzey yapıları, ham materyalleri, hazırlama yöntemleri ve ayırım prosesleri gibi çeşitli kriterlere göre sınıflandırılmaktadırlar.

Membranlarda ayırma işlemi yürütücü kuvvetin etkisiyle oluşur. Yürütücü kuvvetler, akışın membranlarda taraf değiştirmesini sağlamaktadır. Bu yürütücü kuvvet fazlar arasındaki sıcaklık, basınç, yoğunluk ve elektriksel potansiyel farklar sayesinde madde akışına imkan vermektedir (Kaya, 2014).

Çizelge 2.1. Bazı membran süreçlerinin karakteristik özellikleri (Tan & Li, 2015).

Proses türü	Tutulan malzemenin boyutu	Sürücü kuvvet	Membran tipi	Uygulama alanları
Ultrafiltrasyon	1-100 nm makromoleküller	(ΔP) (1-10 bar)	Mikro gözenekli	-Protein ve virüslerin ayrılması -Su emülsiyonlarındaki yağ konsantrasyonları
Mikrofiltrasyon	0,1-10 μm mikropartiküller	(ΔP) (0,5-2 bar)	Gözenekli	-Bakteri ve hücrelerin çözeltiden ayrılması
Nanofiltrasyon	0,5-5 nm moleküller	(ΔP) (10-70 bar)	Mikro gözenekli	-Boya ve şekerin ayrılması -Su yumuşatma
Ters ozmos	1 nm'den küçük moleküller	(ΔP) (10-100 bar)	Nano gözenekli	-Deniz ve acı sudan tuzun ayrılması -Su arıtmada
Diyaliz	1 nm'den küçük moleküller	(ΔC)	Mikro yadanano gözenekli	-Pis kanın temizlenmesi
Elektrodiyaliz	-	(ΔE)	Mikro yadanano gözenekli	-Elektrolitlerin elektrolit olmayanlardan ayrılması
Pervaporasyon	-	(ΔC)	Nano gözenekli	-Etanol ve organik çözücülerden dehidrasyonunda

En çok kullanılan ve çizelge 2.1'de vurgulanan membran ayırma işlemlerinden bazıları;

- Mikrofiltrasyon (MF)
- Nanofiltrasyon (NF)
- Ultrafiltrasyon (UF)
- Ters ozmos (RO)
- Diyaliz (D)
- Elektrodiyaliz (ED)
- Pervaporasyon (PV)

olarak sıralayabiliriz.

2.4.1. Mikrofiltrasyon (MF)

Mikrofiltrasyon yönteminde kullanılan membran gözenekleri 0,1-10 µm boyutları arasında değişmektedir. Genellikle büyük molekülü, askıda kalan katı maddeleri uzaklaştırmak için kullanılır. Membran gözenekleri diğer proseslerden büyük olduğundan sürücü kuvvet için kullanılan basınç ihtiyaçları da düşük olmakla birlikte yaklaşık 0,7-7 bar arasındadır. Mikrofiltrasyonun ilk büyük ölçekli uygulamaları II. Dünya Savaşı sonrası Almanya'da temiz su ihtiyacından dolayı hızlı bir yöntem olarak geliştirilmiştir (Baker, 2004). Mikrofiltrasyon tıp alanında serum ayırmada, cerrahide kullanılan suyun temizlenmesinde, bitkisel yağların ve içeceklerin saflaştırılmasında, fermantasyon alanında da sıvı ve gazlardan mikro boyuttaki parçacıkların uzaklaştırılması yani sterilizasyon amacıyla yararlanılır (Yalçın,2008).

2.4.2. Ultrafiltrasyon (UF)

Gözenek boyutları 1-100 nm arasında değişir. Mikrofiltrasyon membranlarından daha büyük gözeneklere sahip olup 0,1-10 µm aralığındaki parçacıkları ayırmak için başvurulur. Ultrafiltrasyon, peynir altı sularındaki proteinler gibi bazı büyük moleküllerin ayrılması, fabrika atık suların arıtılması, gıda ve ilaç sanayisinde, elektro kaplamada oluşan ve askıda kalan boya parçacıklarının geri elde edilmesinde kullanılır (Saf, 2010; Onaç, 2013). Bu proseste ayırma işlemi 1 ila 10 bar arasındaki hidrostatik basınç kuvveti ile gerçekleştirilmektedir. Ultrafiltrasyon tek başına arıtma işlemlerinde kullanılacağı gibi diğer sistemlere entegre edilebilir. Ayrıca ters ozmos ve nanofiltrasyon için ön ayırma işlemi olarak da gerçekleştirilebilir (Koyuncu, 2018;65).

2.4.3. Nanofiltrasyon (NF)

1 ila 10 µm gözenek boyutlarına sahip uygulama basınç aralığı ise 3-40 bar arasında değişen, ters ozmos ve ultrafiltrasyon arasında molekül ayırımı yapar. Yani kirlilik giderme verimliliği olarak bakıldığında da ters ozmostan daha düşük verime sahip filtrasyon işlemi yapan bir süreçtir. Küçük organik moleküllerin çözücü içindeki iyonların ayrılmasında ayrıca boya çözeltilerinden tuzların çıkarılması, asitlerin şeker çözeltilerinden uzaklaştırılması gibi işlemlerde sıklıkla kullanılır (Ataman,2019).

2.4.4. Ters Ozmoz (TO)

Gözenek boyutları 0,5-2 nm çapında olan membranlar kullanılır. Bu membranlar suda çözünmüş olan mikro parçacıkların ayrılmasında karşımıza çıkar. Ters ozmos sisteminin temelinde yer altı kaynak sularından veya deniz sularından içme suyunun üretilmesi yatar (Saf, 2010). Ayrıca gıda endüstrisinde şeker, meyve suyu derişimi ve süt konsantrasyonunun ayarlanmasında kullanılır. Ters ozmos yoğunluk farkından yararlanarak yarı geçirgen zardan mineral ve tuzların, yoğunluğun daha fazla olduğu bir ortama 10-70 bar arasında bir basınç uygulanarak geçirilmesi işlemidir. Besleme çözeltisine uygulanan basınç, ozmotik basınçtan büyük olduğu zaman su yoğun olan çözeltiden az yoğunluklu çözeltiye geçer. Son senelerde ters ozmoz teknolojisi düşük maliyeti, az kimyasal gereksinimiyle birlikte kirliliklerin büyük bölümünü gidermesi dolayısıyla tercih sebebi haline gelmiş ve birçok farklı alanda su arıtımı uygulaması olarak kabul görmüştür (Lonsdale, 1982).

2.4.5. Diyaliz (D)

Diyaliz, membran vasıtasıyla donör fazdan akseptör faza çözünen maddelerin difüzyon yoluyla geçişini ifade eder. Bu ayırma işlemi çözünen cinslerin difüzyon hızlarındaki farklılıktan meydana gelir. Endüstriyel olarak uygulamalarının olmasına rağmen en önemli ve güncel uygulaması böbrek hastalarının kanının temizlenerek toksik maddelerin atılması işleminde kullanılmasıdır (Baker ve diğ., 1991).

2.4.6. Elektrodializ (ED)

ED prosesinde yürütücü güç olarak elektrikten faydalanılır. Sulu bir çözeltideki yüklü tanecikler iyon değiştirici membran yardımıyla molekül boyutundan ziyade elektrik yükleri yardımıyla katyonlar katoda, anyonlar da anoda çekilerek taşınım sağlanmış olur. Katyon ve anyon değiştirici membranlar yardımıyla oluşturulan birçok küçük hücre toplanarak elektrodializ hücresi elde edilir. Elektrodializin en yaygın uygulaması mineralli sulardaki tuzluluğun giderilmesi ve peynir altı sularının deiyonizasyonudur.

2.4.7. Pervaporasyon (PV)

Likit karışımlarının ayrılmasında kullanılan bir membran prosesidir. Pervaporasyonda sıvı karışımı membranın bir tarafıyla temas halindedir ve giderilmesi istenen madde membranın

diğer tarafından düşük buhar basıncıyla alınmaktadır. Ayırma işlemi donör fazdaki bileşiklerin sorpsiyon ve difüzyon hızlarının farklarından yararlanarak sağlanmaktadır (Fane ve diğ.,2011).

2.5. Ağır Metaller

Atom ağırlığı 63,5 g/mol ile 200,6 g/mol arasında olan ve özgül ağırlığı 5,00 g/cm³'den büyük elementler ağır metal olarak kabul edilir (Srivastava ve Majumder, 2008).

Genellikle kağıt endüstrisi, böcek ilaçları, tabakhane, metal ve maden endüstrisinde ağır metal atıklarına sıklıkla rastlandığı tespit edilmiştir. Toksik metaller biyolojik olarak parçalanamadıklarından insan fizyolojisine ve diğer canlı sistemlerine zararlıdırlar. Ağır metallerin kimyasal formda karışık halde bulunması sebebiyle uzaklaştırılması da bir hayli zordur (Carolin ve diğ., 2017). Toksik ağır metal içeren endüstriyel atıklar genellikle suda çözünür ve toprağa kolayca karışarak doğal hayatın akışını bozar (Pratush, Kumar, ve Hu, 2018).

Ağır metaller organizmaya ağız, hava ve deri yoluyla girerek çoğu zaman böbrek, bağırsak, akciğer, deri ve karaciğer vasıtasıyla atılamayıp birikebilirler. Bazı metaller insan metabolizması için gerekli iken bu birikim belirli dozlara ulaştığında vücutta ciddi rahatsızlıklara hatta ölümlere bile neden olabilir. 60'dan fazla element ağır metallere örnek olarak gösterilse de en çok rastlanan ve en bilinenleri Bakır (Cu),Mangan (Mn),Demir (Fe), Kobalt (Co), Nikel (Ni), Çinko (Zn), Kadmiyum (Cd), Arsenik (As), Krom (Cr), Civa (Hg), Kurşun (Pb), Gümüş (Ag) ve Selenyum (Se) olarak verilebilir (Özbolat ve Tuli, 2016).

İlk kez Fransız L. N. Vauquelin tarafından 1789'da üretilmiş, çok renkli olmasından kaynaklı Yunanca renk anlamında olan krom kelimesi kullanılmıştır (Seven, Can, Darende, ve Ocak, 2018). Atom numarası 24 olan krom; +2, +3 ve +6 değerlikli olarak bulunabilir. Cr(III) ve Cr(VI)yüksek miktarda maruz kaldığında toksik etki gösterir. Cr(VI) en tehlikeli, toksik, kanserojen ve mutojenik formudur (Miretzky ve Cirelli, 2010). Cr(VI)'ın indirgenmesiyle oluşan Cr(III) 300 kat daha az toksiktir bununlar birlikte yağ ve şeker metabolizmasında önemli rol oynar (Carolin ve diğ., 2017).

Kromla uzun bir müddet çalışıldığında, örnek olarak kromatlama işi ile uğraşan ya da krom üretilmesinde görev alan elemanlar baz alınarak yapılan geniş incelemelerde, cevherden dikromatların ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) üretiminde görev alan çalışanlarda bronşit kanseri riskinin yükseldiği görülmüştür. Bu kanserin nasıl oluştuğu tam ve kesin bilinmemekle birlikte Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asit (DNA)'ya tutunduğu ön görülmektedir. Bu sebeple Cr(VI), gen onarımı ve kopyalamasını aynı zamanda da duplikasyonu farklılaştırmaktadır (Onaç ve Kaya, 2018). Bu tip etkileri nedeniyle, krom çevreye salınmadan önce atık sudan önemli ölçüde uzaklaştırılmalıdır veya daha az toksik olan formlara dönüştürülmelidir.

Çevre kirliliğine engel olma ve ağır metal zehirlenmelerinin önüne geçebilmek için ağır metallerin seçimli şekilde ayrılması gerekmektedir. Destekli sıvı membran tekniği, ekstraksiyon ve sıyırma özelliklerinden dolayı metal iyonlarını sulu sistemlerden çıkarmak ve geri kazanmak için uygun bir yöntemdir.

3. SIVI MEMBRANLAR (LM)

Sıvı membranlar konusunda ilk çalışmaları 1902 senesinde Nerst ve Riesafelt gerçekleştirmiştir. Ticari olarak tatbiki ise 1968 senesinde Avusturya'nın Lenzing bölgesinde atık sulardan çinkonun giderilmesi ve 1988 yılında Çin'de bulunan bir plastik üretim fabrikasında fenol giderilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Basitçe likit membranlar şu şekilde ifade edilebilir; İki homojen ve birbiriyle her oranda karışabilen sıvının (besleme:B ve sıyırma çözeltisi:S) ve bu sıvılarla karışmayan aynı zamanda da iki sıvıda çözünmeyen üçüncü bir sıvı veya polimer (membran faz:M) ile ayrılmasıdır (Kaya, 2014).

Birkaç istisna durum haricinde alıcı ve sıyırma fazları sulu çözeltilerdir. Elverişli termodinamik koşullarda besleme ve membran organik faz arasında bir ara yüzey (B/M) oluşur. Bu ara yüzey içerisinden birtakım bileşenler besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın öbür yüzeyinde ise yeni bir organik faz - alıcı faz ara yüzeyi (M/S) meydana gelir. Bu ara yüzeyde ise tam tersi bir durum söz konusudur. Yani B/M ara yüzeyinde besleme fazından organik faza geçen bileşenin, M/S ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır (Kırdı, 2012). Aynı zamanda kütle transferi bir veya her iki fazın karıştırılmasıyla arttırılmaktadır (Onaç, 2017).

Sıvı membran sistemlerinde, sistemi oluşturan parçalar (alıcı ve sıyırma faz türleri ile derişimleri, sıcaklık, taşıyıcı pH ve değişimi gibi) daha iyi bir taşınım gerçekleştirecek hale getirilmesi, madde transportunda istenilen seçicilik seviyesine ulaşılmasını kolaylaştırarak optimum koşullar sağlanmasına yardımcı olur (Usanmaz, 2007).

Membran teknolojisinin en önemli parçalarından biri haline gelen sıvı membranlar diğer membran uygulamalarıyla karşılaştırıldığında basit kullanım, yüksek verimlilik, tek aşamada ekstraksiyon ve sıyırma, daha geniş ara yüzey alanı ve çözeltilerden farklı özelliklerdeki maddelerin çekilmesi için etkili sistemler olması nedeniyle, ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir (Mulder, 1990; Norasikin Othman, Masahiro Goto, 2004; Kaya 2014).

Sıvı membran sistemlerinin üzerine birçok teorik ve deneysel olarak çalışma yapılmıştır. Sıvı membranlar atık su arıtımında, kimya ve kimya mühendisliğinde, biyoteknolojinin uygulamalarında, hidrometalurjide kendilerine sıklıkla uygulama alanı bulurlar (Bartsch ve

Way, 1995). Aynı zamanda işlem açısından ideal ve basit olmaları, modüler olmalarının yanında az enerji tüketimleriyle ticari olarak da tercih sebebidirler. Sıvı membranlar istenmeyen türlerin uzaklaştırılması ve değerli metallerin geri kazanılması sebebiyle kullanılan ve hayli yüksek verimler elde edilen arıtım teknolojileridir (Gürol ve Büyükgüngör, 2014).

Konfigürasyon tanımına göre sıvı membranlar üçe ayrılırlar: Yığın (BLM), destekli (SLM) ve emülsiyon (ELM) sıvı membranlar olarak. Bazı araştırmacılar bunlara jel membranları, polimer içerikli membranları ve iki delikli lif destekli membranları da eklemiştir. Kislik'in yaptığı ayrıma bakarsak da iki delikli lif destekli sıvı membranları BLM'nin, polimer içerikli Membranlar ve jel membranlar SLM'nin alt versiyonlarıdır (Kislik, 2010; Durmaz, 2016).

Sıvı membranların birçok ayırım sistemleri olmasına rağmen genel olarak dört tipte karşımıza çıkar;

1. Destekli sıvı membranlar (SLM)
2. Yığın sıvı membranlar (BLM)
3. Emülsiyon sıvı membranlar (ELM)
4. Polimer içerikli sıvı membranlar (PIM)

3.1. Destekli Sıvı Membran (SLM)

Sıvı membran tekniklerinden birisi olan destekli sıvı membranlarda sıvı membran faz, mikro boyutta gözenekleri olan bir desteğin gözeneklerine emdirilmiş organik sıvıdır. Bu organik sıvı mikro gözenekli destekle temas ettiğinde, kolaylıkla gözeneklerin içine dolar ve SLM'yi meydana getirir (Kaya, 2014).

İstenilen ve seçilen maddenin ekstraksiyonu için organik sıvı emdirilen destekli membranlar, donör ve akseptör fazların arasına yerleştirilir. Destekli sıvı membranlar, ekstrakte edilmek istenen türün donör fazdan akseptör faza transportu için yarı geçirgen bir membran olarak hareket eder. Destekli sıvı membranlardaki organik faz, donör ve akseptör fazları ile homojen hale gelmeyen özel bir organik çözücü veya ekstrakte edici çözücüyü içermektedir (Ho ve Poddar, 2001). Destekli sıvı membranın şematik görünüşü şekil 3.1'de verilmiştir.

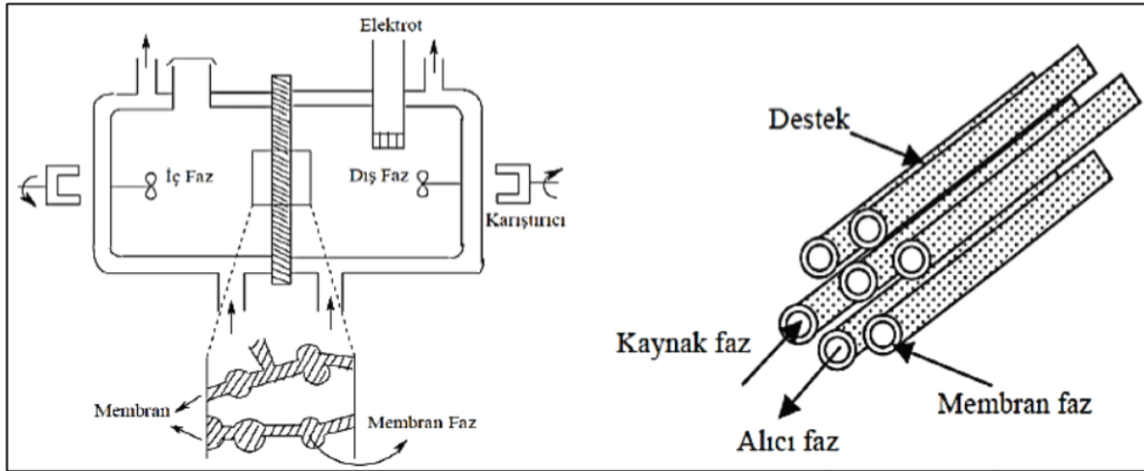


Şekil 3.1. Destekli sıvı membranın genel şematik görünüşü (Yılmaz, 2011)

SLM, ekstraksiyon, sıyırma ve rejenerasyon süreçlerini tek aşamada yapabildiği için az miktarda seyreltik çözeltiye ihtiyaç duyar aynı zamanda da ekipman alanı ve hacminde azalma sağlamaktadır (Juang, Kao, ve Wu, 2004).

SLM hazırlamak için farklı membran destek malzemeleri kullanılabilir. Polipropilen (PP), polivinilidin di florür (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE), silikonlar bunlardan bazılarıdır. İyi bir polimerik destekten beklenen özellikler; gözeneklerinin fazla aynı zamanda küçük olması, fiziki dayanıklılık, kimyasal direnç, kalınlık ve az maliyetli olmasıdır (Kadous, Didi ve Villemin, 2009).

Destekli sıvı membranların genellikle kullanılan iki tip düzeneği bulunmaktadır. Bunlar; düz levhalı destekli sıvı membranlar ve boşluklu fiber destekli sıvı membranlardır.



Şekil 3.2. Sıvı Membran konfigürasyonlarının şematik gösterimleri. Solda düz levhalı (flatsheet) destekli sıvı membran. Sağda boşluklu fiber destekli sıvı membran (HFCLM) (Chrisstoffels, De Jong, ve Reinhoudt, 1996).

Destekli sıvı membranlar da birçok avantajın yanında bazı dezavantajlarda bulunmaktadır. Örneğin membranda bulunan gözeneklere emdirilmiş organik sıvının tükenmesi halinde ortamda kimyasal kararsızlık oluşur ve buda karşılaşılan temel problemlerden biridir.

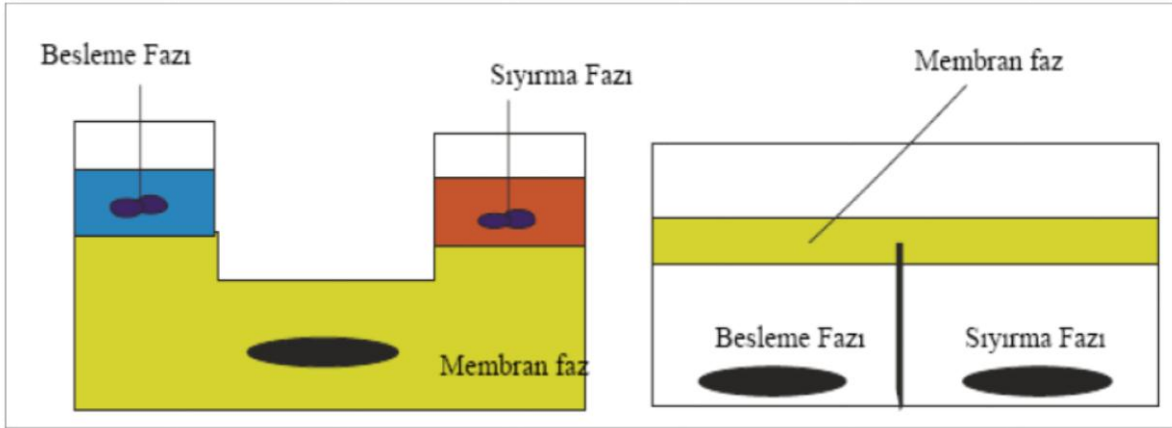
3.2. Yığın Sıvı Membranlar (BLM)

BLM sistemleri donör ve akseptör yani besleme ve alıcı fazları ile bunları birbirinden ayıran organik fazdan meydana gelir. Çoğunlukla, yığın sıvı membran ile yapılan çalışmalar laboratuvar bazında gerçekleşmektedir (Ersöz, 2007).

Yığın sıvı membran çalışmalarında farklı olarak birtakım deney düzenekleri kullanılmıştır. Düzeneklerin tasarlanmasında ana rol dönör, akseptör ve membran fazlarının yoğunluk özellikleridir. En basit kütle transfer hücresi Schulman köprüsü olarak isimlendirilir (Izatt ve diğ., 1986). Son dönemlerde BLM tekniği metal katyonlarının seçici çalışmalarında kullanılmaktadır (Nezhadali ve Rabani, 2011).

Yığın sıvı membranlarda, membran fazı içeren bir kısım ve sıvı fazların karışmasını engelleyen bir bariyerle ayrılmış besleme ve alıcı faz çözeltileri bulunmaktadır. Membran fazı diğer iki sıvıyla temas halindedir ve bunların arasındaki transportu sağlamakla görevlidir. Fazların karışmasını engelleyecek bir biçimde belirli bir faz veya bütün fazlar karıştırılır (Usanmaz,2007).

BLM tekniği diğer tekniklere göre daha basit olmakla birlikte, BLM'daki membran faz için uçucu, zararlı olmayan, yanıcı, biyolojik olarak bozunmayan kerosen, hekzan, kloroform içerikli organik ve petrol ürünü çözücüler kullanılmıştır (Chang ve diğer., 2011).



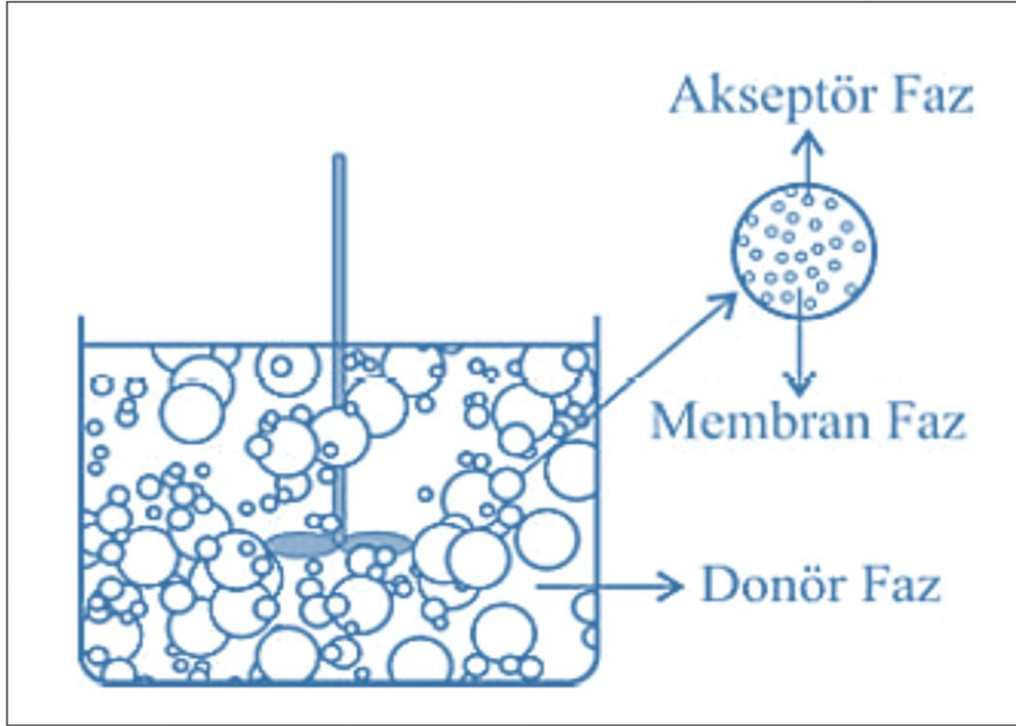
şekil 3.3. Yığın sıvı membranlar (BLM) (Eyüpoğlu, 2007; Onaç, 2013).

Basit olmasının yanında ucuz ve kurulum kolaylığından dolayı laboratuvar çalışmalarında tercih edilmektedir. Bunun yanında ara yüzeyinin kısıtlı olması dolayısıyla düşük hızla transport sağlanır. Eğer sistemde ara yüzey alanı arttırılıp, membran kalınlığı azaltılır ve bunlara karışma hızı da eklenirse aktarım hızı artırılabilir (Kırdı, 2012).

3.3. Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

Li'nin 1968 senesinde ne sürdüğü (Bjrkegren ve diğer., 2015) ELM prosesinde birbiriyle karışmayarak homojenize olmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu benzeri bir emülsiyon oluşturarak hazırlanan emülsiyonun ekstraksiyon amacıyla karıştırma işlemiyle birlikte diğer üçüncü bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır (Ho ve Poddar, 2011; Kaya, 2014). Membran faz, fiziksel olarak donör ve akseptör fazları ayırmaktadır ve emülsiyon kararlılığının kontrolünü sağlama amaçlı yüzey aktif bir madde (srfaktant) içermektedir.

ELM sistemler, su-yağ-su (W/O/W) veya yağ-su-yağ (O/W/O)şeklinde tasarlanabilirler. W/O/W sisteminde iki fazı ayıran ve taşıyıcı içeren yağ, membran fazını oluştururken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran ve taşıyıcıyı içeren su membran fazı oluşturmaktadır (Saf, 2010).



Şekil 3.4. Emülsiyon sıvı membran sistemi.

Bu sistemler, büyük yüzey alanına sahip olması, ekstraksiyon hızının fazla olması, düşük yoğunluklarda akışlardan istenilen maddelerin hızlı ve verimi yüksek bir şekilde geri elde edilmesi, ilk kurulumunda işletme maliyetinin ucuz oluşu, membranın ince oluşu ve dolayısıyla kısa difüzyon mesafesine sahip olması gibi avantajları yanında membranın kırılması ve şişmesi gibi dezavantajlara da sahiptir (Gürel ve Büyükgüngör, 2006).

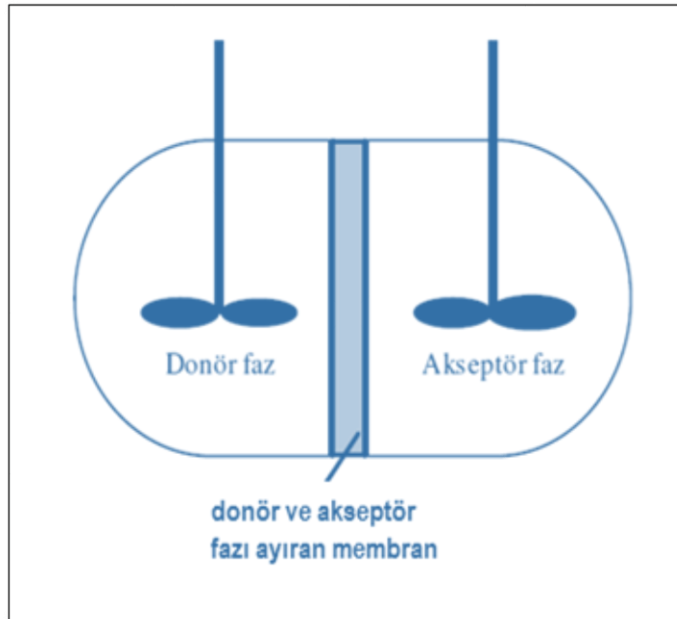
ELM ile ilgili biyokimyasal-biyomedikal uygulamalarda, zayıf asit-bazların uzaklaştırılmasında, inorganik türlerin ayrılmasında ve metal iyonlarının ayrılması konularında literatürde birçok çalışma yapılmıştır (Onaç, 2017). Fakat Emülsiyon Sıvı Membran tekniği (ELM) ağır metaller, zayıf asitler/bazlar, inorganik türler, organik çözücülerden kaynaklanan hidrokarbonlar gibi atıkların ayrılmasında çok etkili olmasına rağmen, özellikle ağır metallerin gideriminin de membran kaçağı, emülsiyon birleşmesi ve şişmesi gibi emülsiyon kararsızlığı sorunları nedeniyle kullanımı sınırlıdır (Ahmad ve diğ., 2011).

3.4. Polimer İçerikli Membranlar (PIM)

PIM polimer destek maddesi (PVC ve CTA gibi), taşıyıcı ve plastikleştiriciden oluşan bir yapıya sahip olup bileşimin organik bir çözücünde çözülerek bir kalıba dökülmesiyle homojen ve ince bir film tabaka şeklinde membran elde edilmesiyle oluşturulur. PIM'in özellikleri bu bileşenlerin değiştirilmesiyle farklılık göstermektedir.

Son yıllarda oldukça dikkat çeken polimer içerikli membranlar SLM'ye bir alternatif olarak maksimum seçicilik ve kararlılığa sahip olarak geliştirilmiş olsalar bile PIM'lerde ara yüzey taşınım mekanizmalarının destekli sıvı membranlarla benzer olduğu düşünülmektedir (Nghiem ve diğ., 2006). Ayrıca SLM'lerin sahip olduğu birçok avantajada sahip olmakla birlikte taşıyıcı kaybı polimer içerikli membranlarda gözardı edilebilir seviyededir.

Polimer içerikli membranların ticari olarak kullanılmasını belirleyen en önemli faktör, çalışmalarının stabilitesidir (Zawierucha, Nowik-Zajac, ve Kozlowski, 2019). Karışımlardan özel olarak hedeflenen bileşenin yüksek seçicilikte ayrılması sağlayan polimer içerikli membranlar, toksik bileşiklerin su ortamından uzaklaştırılması, değerli metallerin atık sulardan geri eldesinde yüksek seçimliliği, kararlılığı ve taşınım verimliliğinden dolayı hayli önem kazanmıştır.

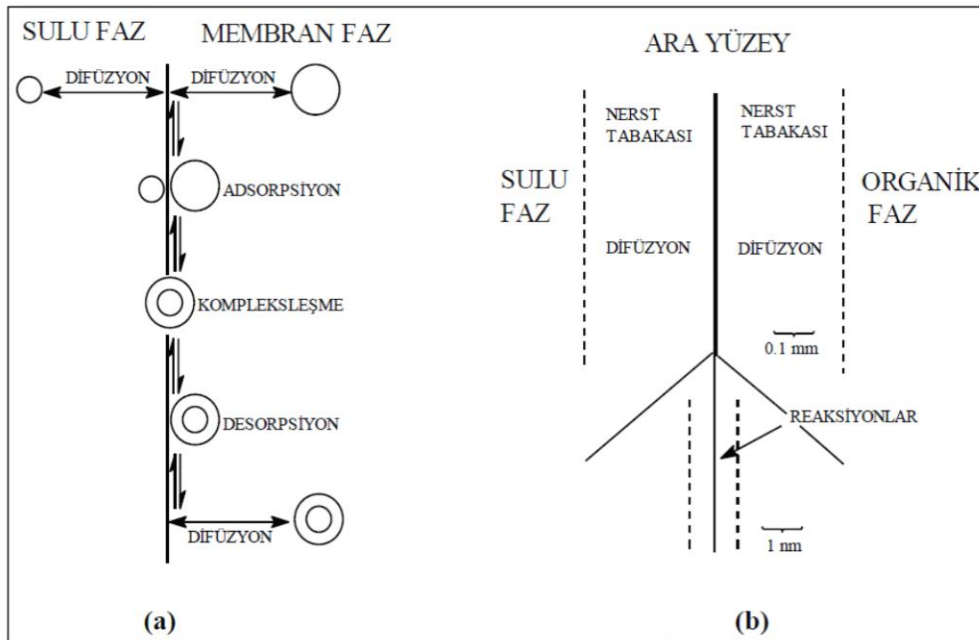


Şekil 3.5. PIM ve SLM için genel deney düzeneği gösterimi.

Şekil 3.6.'da görüldüğü gibi SLM ve PIM bir çözeltiden diğerini membran ile ayıran seçici hedef çözeltileri içerir. Transport mekanizması iki aşamada meydana gelir. İlk aşamada iki ara yüzey boyunca hedef çözeltinin taşınması ve daha sonra bu çözeltinin membran boyunca transferi şeklinde gerçekleşir (Sastre ve diğ., 1998).

3.5. Sıvı Membranlarda Ara Yüzeyde Gerçekleşen Olaylar

Çözeltiler ve membranların ara yüzeylerinde meydana gelen olaylar aşağıda Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. a-b; çözelti ve membran faz arasında meydana gelen olayların şematik gösterimi (Kutlu, 2015).

Şekildeki bu diyagram, ara yüzde oluşan olayları düzgün bir şekilde anlatan en uygun diyagramdır. Sulu fazda bulunan katyon ve ya anyon sulu ara yüzeye doğru difüze olmekte ve yine Membran fazında bulunan kompleks oluşturmamış taşıyıcı da aynı ara yüzeye doğru difüze olmaktadır. Özel adsorpsiyon basamakları ve kompleksleşme reaksiyonları ile birbirini takip etmektedir. Desorpsiyon ise karıştırılan organik faz içindeki sınır tabakası boyunca difüzyon ile devam etmekte ve bu şekilde ekstraksiyon işlemi sonuca varmaktadır. Şekil 3.6.b 'de ise ara yüzeyde meydana gelen proseslerin görüntüsü daha detaylı halde verilmiştir.

Sıvı membran sistemlerinde taşınım sırasında kompleks oluşumuna sıklıkla rastlanılır. Kompleksleşme bir veya daha fazla elektrona sahip türün metal ile bağ oluşturmaktır. Sulu faz ve organik faz arasındaki oluşan ara yüzeyde ekstrakte edilen iyon ile organik fazdaki taşıyıcı kompleks oluşturarak organik faza difüzlendir, organik fazdaki kompleks diğer sıvı fazda dekompleksleşme ile sıyırma faza verilerek taşınım sağlanmış olur (Gemici, 2016).

Difüzyon basamaklarının meydana geldiği sulu ve organik sınır tabakaları, 100 µm kalınlığındaki bir filmdir oysaki ara yüzeybölgesi, en çok 20-50 Å moleküler boyutları arasında olması gerekmektedir. Mikro düzeyde, ara yüzeyin olması gereken boyutu göz ardı edilmektedir ama olayların sırası her zaman aynıdır (Alpoğuz, 2002; Kutlu, 2012).

3.6. Sıvı Membranların Transport Mekanizmaları

Taşıyıcı madde ile yapılan transport sistemleri için ileri sürülen matematiksel modellemeler; biyoloji, kimya ve mühendislik alanlarındaki deneysel verilerde çok uzun bir süredir kullanılmaktadır (Osa ve Atwood 1991; Alpoğuz,2002; Kaya, 2014; Ayhan, 2015).

Sıvı membranlarda transportun doğru şekilde oluşturulması ve yüksek seçicilikler elde edilebilmesi için membran faz içerisine ona uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Bunun yanı sıra taşıyıcı kullanılmadan da transport işlemi gerçekleşir fakat taşıyıcı kullanıldığında transport artmaktadır.

Moleküller veya iyonlar, yüksek yoğunluğa sahip donör fazdan düşük yoğunluğa sahip akseptör faza birinci Fick yasasına göre difüzyon sayesinde aktarımı sağlanmaktadır. Aşağıdaki eşitlikte belirtilen Fick yasasına göre akı (J), herhangi bir fazın (membran) kalınlığı (x) boyunca konsantrasyon gradyanı ile orantılıdır (Ho ve Sirkar, 1992).

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikteki (-) işareti, x ile C 'nin ters yönde değişiminden kaynaklanmaktadır. D orantı sabiti, difüzyon katsayısı olarak tanımlanmaktadır.

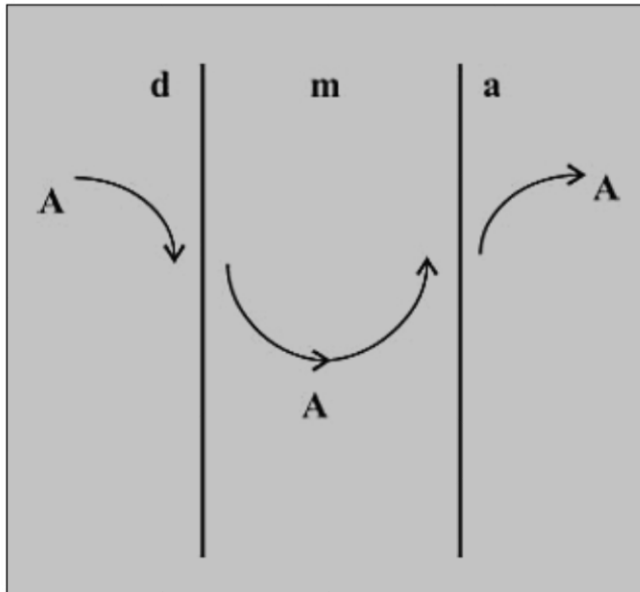
Sıvı membranda gerçekleşen transport mekanizmaları dört başlık altında incelenebilir (Kislik, 2010).

1. Basit transport,
2. Kolaylaştırılmış transport,
3. Eşleşmiş transport
4. Aktif transport

Yukarıda sıralananlardan ilki yani basit transport taşıyıcısız gerçekleşirken diğerleri taşıyıcılı olarak gerçekleşmektedir (Mulder, 1996; Saf, 2010; Kırdı, 2012).

3.6.1. Basit transport

Transport işleminin en basit hali olan bu mekanizmada organik membran faz taşıyıcı içermez. Bu nedenle transport işleminin gerçekleşebilmesi için organik çözücüde çözünebilmesi gerekir. Başlangıç aşamasında akseptör fazda A maddesi derişimi sıfırken zaman geçtikçe derişim artarak devam eder. Derişimler, donör d) ve akseptör (a) fazda eşit oluncaya kadar bu olay devam etmektedir (Saf, 2010).

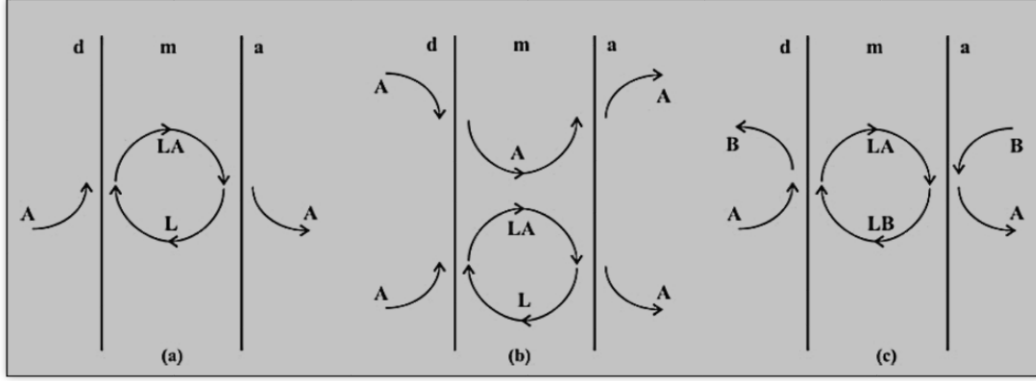


Şekil 3.7. Basit transport mekanizması.

3.6.2. Kolaylaştırılmış transport

Basit transportta A türünün sıvı membranda çözünmesi şartı varken, kolaylaştırılmış transport işleminde böyle bir şart olmaması nedeniyle sıvı membranda A türünün çözünmesi ve çözünmemesine bağlı olarak iki mekanizma söz konusu olur. A türü sıvı membranda

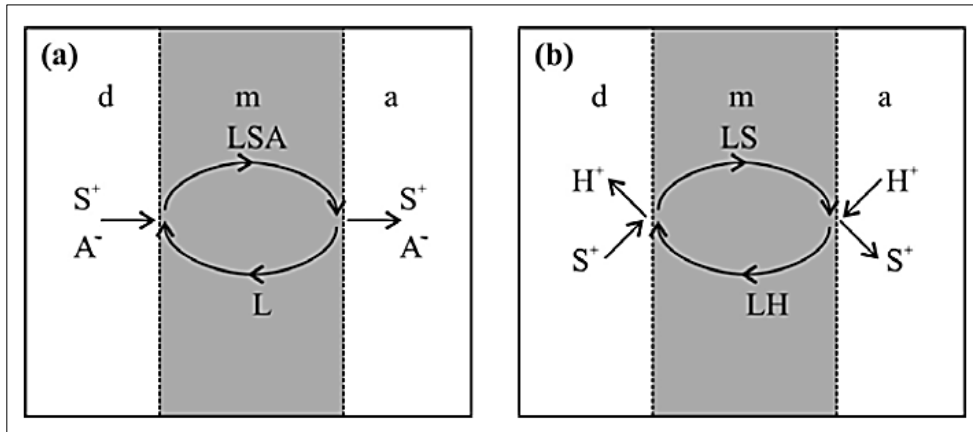
çözünmüyor ise taşıma sadece taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleşmektedir (Şekil 3.8a). A türü sıvı membranda çözünüyor ise taşıma hem taşıyıcılı hem de taşıyıcısız olarak gerçekleşebilmektedir (Şekil 3.8b).



Şekil 3.8. (a) A türü membranda çözünmüyorsa tek yönlü, (b) A türü membranda çözünüyorsa ve (c) A türü membranda çözünmüyorsa çift yönlü kolaylaştırılmış transport mekanizması (Usanmaz, 2007).

3.6.3. Eşleşmiş transport

Bir türün taşınımı öteki türün de taşınımına bağlı ise buna eşleşmiş transport denir. Eşleşmiş transport aynı veya zıt yönde hareket edip etmediklerine göre eşleşmiş aynı yönlü transport ve eşleşmiş zıt yönlü transport olarak adlandırılmıştır (Saf, 2010)



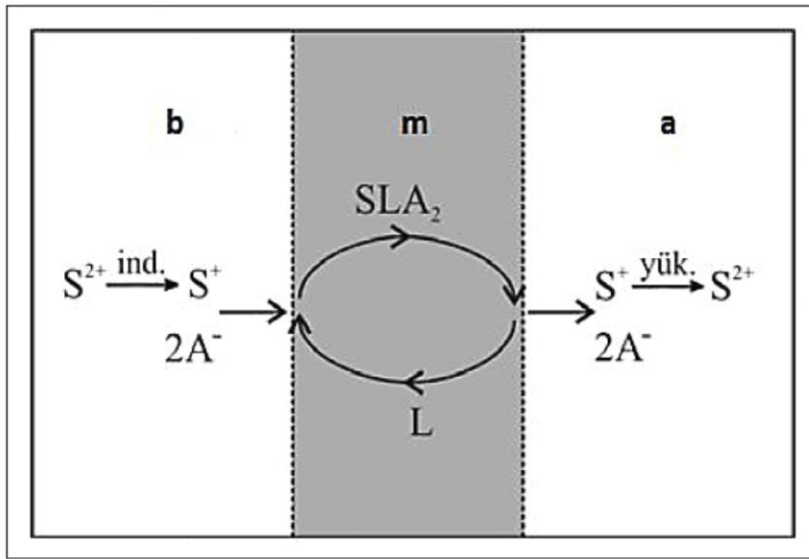
Şekil 3.9. Eşleşmiş transport; (a) aynı yönlü ve (b) zıt yönlü.

Şekil 3.9.(a)'da gösterilen eşleşmiş aynı yönlü transport mekanizmasında donör fazda bulunan türler zıt yüklüdür ve eş zamanlı olarak akseptör faza transportu gerçekleşir.

Şekil 3.9. (b)'deki eşleşmiş zıt yönlü transport mekanizmasına göre, taşıyıcı taşınacak tür ile donör (d) - membran (m) arayüzeyinde etkileşime girer ve taşınacak türün akseptör faza geçişini sağlamak için membran boyunca difüzenir. Taşınacak tür membran (m)-akseptör (a) arayüzeyinde akseptör faza bırakılırken, akseptör fazdaki başka bir türü alarak geri d-m arayüzeyine difüzenir. Böylece bir tür donör fazdan akseptör faza transport olurken, diğer tür ise akseptör fazdan donör faza transport olur.

3.6.4. Aktif transport

Aktif transport yükseltgenme indirgenme, katalitik reaksiyonlar ve membran arayüzeylerinde gerçekleşen biyokimyasal dönüşümler ile meydana gelerek genellikle tersinmez olarak gerçekleşir. Aynı zamanda seçiciliği de yüksektir.



Şekil 3.10. Aktif Transport (Kislik, 2010).

3.7. Transport Mekanizmasını Etkileyen Parametreler

Transport mekanizmasını etkileyen parametreleri

- Membran Özellikleri
- Taşıyıcı Özellikleri
- Çözücü Özellikleri
- Ortam pH'ı

➤ Ortam Sıcaklığı

şeklinde sıralayabiliriz.

3.7.1. Membran özellikleri

Membran özelliklerinden beklediğimiz yüksek seçicilik, geçirgenlik, yüksek fiziksel ve kimyasal dayanım, çevre koşullarına (sıcaklığa vb.) dayanımı, şekillendirilebilir aynı zamanda proseslenebilir olması özelliklerde maliyetlerinin düşük olmasıdır.

3.7.2. Taşıyıcı özellikleri

Taşıyıcı özelliklerinde taşınacak türlere karşı spesifik seçicilik, taşıyıcıların yüksek ekstraksiyonu, yüksek dağılma ve ayrılma sabitine sahip olması, yüksek dekompleksleşme ve sıyırma sabitine sahip olması membranın yüzeyinde hızlı kompleksleşmeye ve dekompleksleşmeye sahip olması, kararlı olması, sulu fazlarda düşük çözünürlüğe sahip olması ve kompleksleşmeye sahip olması, viskozite yüzey gerilimi gibi bazı fiziksel özelliklerinin uygun olması, düşük toksik özellikleri sahip olması endüstriyel uygulamalar için uygun özelliklerde ve fiyatlarda olması gibi özellikler aranır (Kislik, 2010).

3.7.3. Çözücü özellikleri

Sıvı membranlarda kullanılan taşıyıcıların ve taşıyıcı komplekslerinin organik bir çözücüde çözünebilmesi gerekir. Viskozite, polarite gibi çözücü özellikleri sıvı membranlarda difüzyon ve ekstraksiyon olayını etkiler. Çözücü polaritesinin artması ekstraksiyonun da artmasını sağlamaktadır (Castillo, Granados, ve Cortina, 2002). Kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalıdır çünkü kullanılan taşıyıcı ile kimyasal reaksiyona vermesi istenmeyen bir durumdur (Ayhan, 2015). Ayrıca çözücünün çalışma sıcaklığında buharlaşmaması istenir.

3.7.4. Ortam pH ve sıcaklık özellikleri

H^+ iyon derişiminin kompleks oluşumunda önemli bir rolü vardır. Ligandlar güçlü Bronsted bazı gibi davranarak kolaylıkla protonu bağlayabilirler. Bu durum, serbest ligand erişiminin pH'a bağlı olduğunu gösterir.

Sulu çözeltilerde denge çoğu zaman oda koşullarında incelenir. Fakat sıcaklık değişimiyle birlikte denge unsurları da değişeceğinden sıcaklık faktörü de dikkate alınmalıdır. Bilindiği üzere denge sabitlerinde etkili olan sıcaklık Van't Hoff eşitliği ile belirlenir.

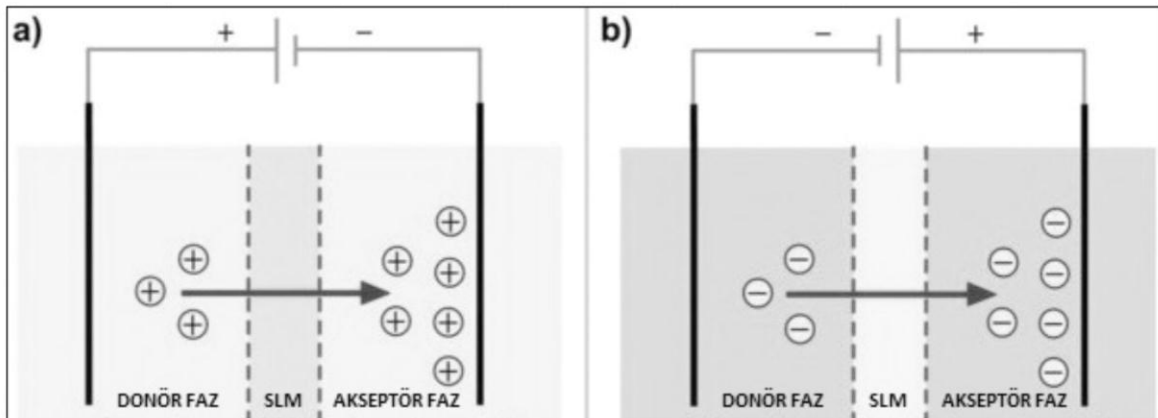
$$\frac{d \ln K_a}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.2)$$

Eşitlikten de anlaşıldığı gibi K_a değeri sıcaklığa bağlıdır ve reaksiyonun ekzotermik/endotermik olması denge sabitinin değişimine neden olacaktır.

4. ELEKTROMEMBRANLAR

2006'da ilk kez Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından tanıtılmış olan elektromembran ekstraksiyonu (EME) sulu numunelerde bulunan yüklü analitlerin ekstraksiyonu için tamamen yeni bir konsept olmuştur (Huang, Jensen, Seip, Gjellstad, ve Pedersen-Bjergaard, 2016). EME yüklü analitlerin sulu bir numune çözeltisinden (donör faz) elektriksel alan yardımıyla destekli sıvı membran boyunca sulu bir faza (akseptör faz) ekstrakte edilmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. 2006 – 2018 yılları yayınlanan EME hakkında bilimsel makale sayısının yaklaşık olarak 290'a ulaşması bu tekniğe olan ilginin giderek arttığını ayrıca daha sonraki yıllarda da sürekli artacağını göstermektedir (Drouin, Kubáň, Rudaz, Pedersen-Bjergaard, ve Schappler, 2019).

EME'nin çalışma prensibi, organik çözücü ile muamele edilmiş destekli sıvı membran boyunca hedef analitlerin sulu çözeltiden gözenekli içi boş (hallow) fiber çeperinden geçirilmesi ve alıcı faz içindeki hollow fiber boşluğa yerleşmesidir. Destekli sıvı membranlara dayalı bu yaklaşımda genel olarak polipropilen yapılı membranlar ile birlikte 1- oktanol, etil nitro benzen, 1-heptanol, o-nitrofeniloktil eter gibi çözücülerle doyurulur. Ekstraksiyon için yürütücü kuvvetin elektriksel potansiyel olduğu bu proseste, numune çözeltisinde bulunan yüklü analitler sıvı membran boyunca akseptör çözeltide bulunan karşı yüklü elektroda doğru göç eder ve elektrik alanının yönü nedeniyle akseptör çözeltisinde tutulurlar (Huang, Chen, Gjellstad, Pedersen-Bjergaard, ve Shen, 2017).



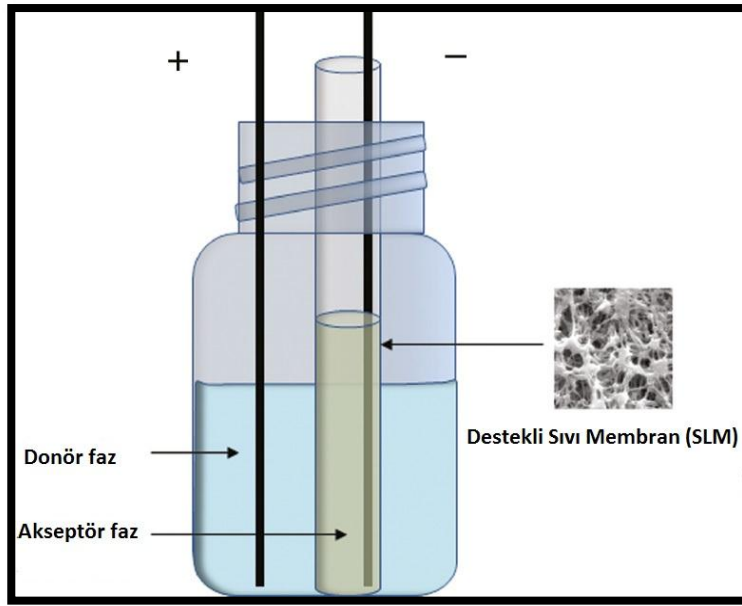
Şekil 4.1. a) katyonlar b) anyonlar için EME prosesinin şematik gösterimi.

EME prosesini düzgün bir şekilde gerçekleştirebilmesi için katyonlar, katot alıcı çözeltinin içine, anyonlar da anot alıcı çözeltinin içine yerleştirilir. Aynı şekilde asidik bileşikler için

pozitif elektrot alıcı çözeltilisine yerleştirilirken, bazık analitler için negatif elektrot alıcı çözeltilisine yerleştirilir. Prosesten sonra akseptör faz toplanarak uygun bir metot yardımıyla kimyasal tayini gerçekleştirilir.

4.1. Elektromembranın Temel Çalışma İlkesi

Elektromembran ekstraksiyonun da SLM önemli bir yere sahiptir. SLM ile birlikte elektriksel alanın kullanımı elektromembran prosesinin temelini oluşturmaktadır. Su ile karışmayan organik çözücüler içeren SLM'ler yalnızca düşük polariteye sahip küçük moleküllü bileşenler geçebilmekte, çevresel ve biyolojik numunelerdeki önemli matriks bileşenler geçememektedir. Sonuçta bu uygulama örneğin etkin şekilde temizlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.2. Elektromembran ekstraksiyonunun (EME) kurulum gösterimi (Huang, Gjellstad, ve Pedersen-Bjergaard, 2016).

EME'nin tipik kurulumu Şekil 4.2.'de gösterilmektedir. EME sistemi, bir numune haznesine yerleştirilmiş numune çözeltilisi, gözenekli içi boş bir lifin duvarındaki gözeneklere yerleştirilmiş bir SLM, içi boş hallow fibere yerleştirilmiş bir alıcı çözelti, iki elektrot (anot ve katot), harici bir güç kaynağına ve sistemi karıştırmak için bir karıştırıcıya bağlıdır. EME sırasında, hedef analit SLM yoluyla tamamen iyonize halde ve elektrik alanının etkisi altında alıcı çözeltiye ekstrakte edilir (Huang ve diğ., 2016).

EME'nin teorik olarak açıklaması kütle transferi difüzyon ve elektro kinetik olarak gerçekleştiğinden açıklanması oldukça karmaşıktır. İlk olarak analitler SLM'ye doğru hareket ederek difüzlenir. Daha sonra ise iyonize olmuş halde elektrokinetiksel olarak SLM'den alıcı çözeltilisine taşınır. Teorik olarak bu transport şekli Nernst-Planck denkleminde dayanmakta ve elektriksel olarak nötr ayrıca membran kalınlığının uygun (200 μm) olduğu varsayılmaktadır (Onaç, 2017)

$$J_i = -D_j \frac{dc_j}{dx} + \frac{D_j z_j e E c_j}{kT} \quad (4.1)$$

Eşitlik 4.1.'de SLM boyunca iyonik bir maddenin karalı durum akısı J_i ile ifade edilmiştir. Burada D_j difüzyon katsayısını, z_j analitin yükünü, c_j SLM'deki analitin iyon konsantrasyonunu, x analit ve SLM / akseptör faz ara yüzündeki mesafeyi, k Boltzmann sabitini, E elektriksel alanı, e temel yükü ve T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir (Gjelstad, Rasmussen ve Pedersen-Bjergaard, 2007).

EME sisteminin verimi ise analitlerin ekstraksiyon geri kazanımları (Rec) veya zenginleştirme faktörü (Ee) ile ifade edilebilir.

$$Rec_{ec} = (m_{Ai,t} / m_{Di,0}) \cdot \%100 = (C_{Ai,t} \cdot V_A / C_{Di,0} \cdot V_D) \cdot \%100 = Ee \cdot (V_A / V_D) \cdot \%100 \quad (4.2)$$

Eşitlik 4.2'deki $m_{Ai,t}$ ve $C_{Ai,t}$ sırasıyla ekstraksiyon sonrasında akseptör fazda bulunan analitin t zamandaki kütlesi ve konsantrasyonudur. $m_{Di,0}$ ve $C_{Di,0}$ donör fazdaki başlangıç anındaki analit miktar ve konsantrasyonu ifade etmektedir. V_D ve V_A ise sırasıyla donör ve akseptör fazın hacmini belirtir.

Aynı zamanda hedef analitlerin ekstraksiyon sonrasındaki geri kazanım değerleri hedef analitin özelliklerine ve EME prosesinin uygulanma koşullarına da bağlıdır.

4.2. Elektromembran Uygulamalarında Bazı Önemli Parametreler

Geri kazanım oranı ve numunenin temizliğinin etkin bir şekilde tamamlanması için elektromembran işleminin parametreleri, çözeltilerin özelliklerinden ve kullanılan membranların fizikokimyasal özelliklerinden doğrudan etkilenir (Shestakov ve Lazarev, 2019). Bunun için ekstraksiyon zamanı, uygulanan voltaj, karıştırma hızı, sıcaklık gibi bazı

parametrelerin optimizasyonu gerekmektedir ve bu optimizasyon sayesinde analit transportunda yüksek verimlere ulaşılmaktadır.

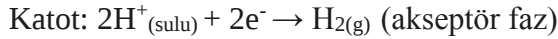
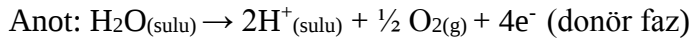
4.2.1. Elektromembran uygulamalarında SLM'nin kullanımı

SLM'nin amacı donör ve akseptör çözeltilerini birbirinden ayırmaktır. EME'de de aynı şekilde destek maddesine organik bir sıvının emdirilmesiyle SLM uygulaması yapılmış olur. SLM'nin EME sisteminde elektriksel devrede direnç olarak ve elektrolizi önlemek gibi önemli görevleri de vardır. Bunun için SLM'de kullanılacak organik destek maddesinin yeterince kararlı hale getirilmesi gerekmektedir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen, 2007; Seip, Jensen, Sønsteby, Gjellstad, ve Pedersen-Bjergaard, 2013). SLM'nin kimyasal bileşimi EME'deki seçicilik ve analitin kütle transferi açısından çok önemlidir (Huang, Gjellstad, ve diğ., 2016). Donör ve akseptör fazlarda çözünebilen organik sıvılarla hazırlanmış SLM'ler EME sistemlerinde direncin düşüşü ve buna bağlı olarak da akım artışıyla karşılaşmıştır. Yaşanan bu direnç kaybı hem alıcı hem de analitin bulunduğu fazda elektrolizi arttırmaktadır. Kullanılacak organik çözücünün düşük viskoziteye sahip, uçuculuk özelliği olmayan ve donör-akseptör fazlarıyla karışmayan bir sıvı olması gerekmektedir. Bu aynı zamanda analitlerin kolay ve hızlı transferi içinde olması gereken bir durumdur (Eibak, Parmer, Rasmussen, Pedersen-Bjergaard, ve Gjellstad, 2014; Rahimi ve Nojavan, 2019). Ayrıca organik çözücünün EME işlemi esnasında da buharlaşmaması istenmektedir.

Bazı apolar bazik ilaçların EME uygulamalarında sıklıkla kullanılan organik çözücü 2-Nitrofenil oktil eter (NPOE)'dir. İlaçların SLM yoluyla elektrokinetik göçünü sağlayan etkili bir çözücüdür (Hasheminasab ve Fakhari, 2013). Polar bazik ilaçların EME uygulamalarında ise genellikle Di (2-etilheksil) fosfat (DEHP), oldukça başarılı bir taşıyıcıdır. Asidik ilaçlar, amino asitler ve peptit gibi zwitter iyonik maddelerin ekstraksiyonları için ise 1-heptanol ve 1-oktanol gibi alkollü SLM'ler de daha yüksek verimler elde edilmiştir. Birkaç araştırma makalesinde temel ilaçların EME uygulaması için etil heksanol (ETH) başarıyla kullanılmıştır ve geri kazanımlar % 87'ye kadar çıkmıştır (Huang, Chen, Gjellstad, Pedersen-Bjergaard, ve Shen, 2017). Ayrıca donör çözeltisindeki analitlerin organik çözücü içeren SLM'ye olan yüklü türlerin kütle aktarımında hidrojen ve dipol-dipol etkileşimlerinin katkı sağladığı söylenebilir (Huang, 2015).

4.2.2. EME’de uygulanacak voltaj ve akım

Verimli bir EME sistemi oluşturmak için uygulanan elektriksel alanın yükü ve büyüklüğü rahatlıkla değiştirilebilir. Alıcı çözeltiye taşınacak olan iyonik maddelerin türü elektriksel alanın yönüyle yakından ilgilidir. Anyonların taşınması isteniyorsa anot akseptör faz çözeltisinin içerisine, katyonların taşınması isteniyorsa katot akseptör faz çözeltisinin içerisine konulmalıdır (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen, 2006). EME sırasında aşırı akımdan kaçınılmalıdır (Drouin ve diğ., 2019). Bunun nedeni, ekstraksiyon esnasında aşağıdaki denklemlere göre elektrolizin meydana gelmesidir:



SLM’nin kararlılığı, uygulanan elektriksel alanın büyüklüğü üzerinde oldukça etkilidir. SLM’nin karasız olması durumunda ise donör veya akseptör çözeltisine karışmakta ve bu da akım artışına neden olmakla birlikte elektrolizi de tetiklemektedir (Seip ve diğ., 2013).

EME’de transportun verimi voltajın düşürülmesiyle azalmaktadır (Kjelsen, Gjelstad, Rasmussen, ve Pedersen-Bjergaard, 2008). Fakat ekstraksiyon süresince uygulanan optimum voltajın üzerine çıkılmasıyla birlikte SLM boyunca sistem akımının daha fazla olması ve elektrotlarda elektroliz yaşanma olasılığının artmasıyla birlikte EME transport verimi azalabilmektedir. Elektroliz, numune ve alıcı bölmelerde gaz oluşumuna ve pH değişikliklerine neden olur. Bu etkilerin her ikisi de başarılı bir ekstraksiyon için negatif etkiler oluşturabilir (Hansen ve diğ., 2020).

4.2.3. Ekstraksiyon süresi

Zaman, EME’de optimize edilmesi gereken bir başka parametredir. Hem geçen süre hem de voltaj iyonların akışını doğrudan artırır ve böylece ekstraksiyon verimini yani geri kazanımı artırır, ancak eşzamanlı olarak ele alındıklarında antagonist etkisi yapabilir yani ekstraksiyon süresindeki bir artış gerilimi sınırlar ve bunun tam terside olabilir. Genel olarak, 15 dakikadan uzun ekstraksiyon sürelerinde, sistemdeki elektrik akımının dengesizliği, elektroliz, alıcı fazdaki pH değerinin değişmesi gibi etkenlerden analitlerin

donör fazına geri difüzyonu nedeniyle geri kazanım azalır (Krishna Marothu, Gorrepati, ve Vusa, 2013).

4.2.4. Karıştırma ve diğer bazı parametreler

EME prosesinde karıştırma verimli bir sistem oluşturma adına önemli bir faktördür. Karıştırma donör faz ve SLM arasındaki sınır tabakasının azaltmakta ve analitlerin donör fazdan SLM'ye etkili bir şekilde kütle aktarımını gerçekleştirmesine yardımcı olmaktadır (Gjelstad ve diğ., 2007). Genellikle optimum bir performans sergilenmesi için 500-1000 devir/dakika arasında bir karıştırma hızı kullanılmaktadır. Bunun üzerindeki bir karıştırma hızı donör faz ve SLM arasında hava kabarcığı oluşturabilmekte ve numune-SLM arasındaki temasın azalmasına neden olabilmektedir. Aksi şekilde daha yavaş bir karıştırma hızı ise transportun veriminde düşüslere neden olabilmektedir (Huang, Gjelstad, ve Pedersen-Bjergaard, 2015).

Sıcaklık faktörü de EME prosesine etki etmektedir. SLM boyunca difüzlenen analiti yalnızca difüzyon katsayısı değil elektrokinetik yürütücü kuvvet de etkilemektedir. Yüksek sıcaklıklar daha fazla difüzyona sebep olmaktadır. Nerst-Planck denkleminde göre SLM boyunca iyonların daha düşük akışı ile sonuçlanmaktadır (Lee, Khalilian, Bagheri, ve Lee, 2009). Neticede sıcaklığın etkisini tahmin etmek zor olsa bile genellikle yapılan çalışmalarda oda sıcaklığı tercih edilmektedir (Onaç, 2017).

4.3. Elektromembranların (EME) Kullanım Alanları

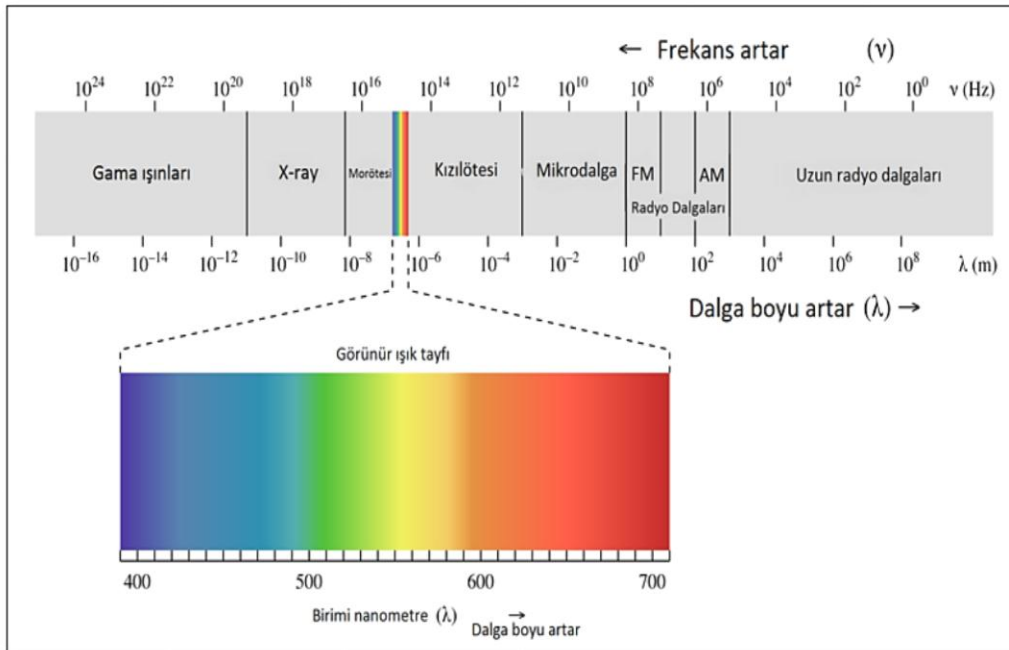
EME genel olarak biyolojik küçük moleköl boyutlu ilaçların ve çevresel kirleticilerin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. EME ayrıca inorganik ve organik katyonlar, anyonlar, organik boyalar, ağır metal atıkları, biyokimyasal olarak aktif bileşiklerden olan peptitler, aminler, amino asitler, hormonlar gibi çeşitli matrislerden farklı analitleri ayırmak için uygulanmıştır. Biyolojik sıvılardan olan plazma, serum, tam kan, anne sütü, tükürük, idrar, beyin omurilik sıvısı ve benzer şekildeki çevre-gıda örneklerinden, kar-yağmur suları, atık sulardan istenmeyen türlerin ekstraksiyonu için kullanılmaktadır (Drouin ve diğerleri, 2019). Biyolojik malzemelerden örnekler yüksek konsantrasyonlarda iyonik bileşikler ve karmaşık yapıda olmaları nedeniyle düşük analit ilgisine sahiptirler. Bu sebeple biyolojik numunelerin hazırlanmasında numune matriks etkisinin minimuma indirgenmesi aynı zamanda doğru

sonuçların elde edilmesi ve ekipmanların kullanım sürelerinin uzatmak için hedef analitlerin uygun yöntemlerle zenginleştirilmesi gerekmektedir (Nováková ve Vlčková, 2009; Onaç, 2017).

4.4. Spektroskopik Teknikler

Spektroskopi, bir numunedeki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri esnasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanması şeklinde ifade edilebilir. Aynı şekilde maddenin soğurduğu ya da yayımladığı fotonlar incelenerek maddenin iç dünyası ile ilgili bilgi edinmemizi sağlayarak elektromanyetik ışımanın madde ile etkileşiminin konu edildiği bir bilim dalıdır (Kaya, 2008). Bir örneğin ışık emilimine dayanan UV-vis spektroskopisi numunenin absorbe ettiği ışığın dalga boyu ve miktarı göz önüne alınarak, numunenin saflığı gibi bazı önemli bilgiler elde edilebilmek amacıyla kullanılır.

Işığı oluşturan renklerin kendilerine özgü dalga boyları vardır. Bu bileşenlerin her birinin farklı dalga boyuyla karakterize edilmesi nedeniyle spektrum elde edilmiştir. Spektrumun 390 nm – 780 nm arası görünür bölge olarak adlandırılır.



Şekil 4.3. Elektro manyetik dalga spektrumu.

Spektroskopide, geçiş frekanslarına karşılık gelen spektrumlar gözlenir ve bu spektrumların yerleri frekans olarak saptanır.

Spektroskopik yöntemler maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin tanımlaması, tayin edilmesi açısından fizikokimya ve analitik kimya çalışmalarında sıklıkla tercih edilmektedirler (Geniş, 2018).

4.4.1. Ultraviyole spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi, yapı tayininde, kalitatif ve kantitatif analizde çok kullanılan bir metottur. Ultraviyole (UV veya Mor ötesi) ve görünür bölgeye (Vis) karşılık gelen elektromanyetik ışının enerjisi, maddedeki atomların bağ elektronlarının uyarılmasına neden olur.

Ultraviyole ve görünür alanlarda ışın ($h\nu$) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale geçer. Uyarılan tür (M^*),

$$M + h\nu = M^* \quad (4.3)$$

bu halde yaklaşık 10^{-8} saniye civarında kalır ve absorpladığı ışın enerjisini, ortama vererek eski haline döner (relaksasyon). Absorblama olayı bağ elektronları üzerinden gerçekleşir.

Lambert – Beer ışığın absorpsiyonunun üzerine düştüğü atom, iyon veya molekülün derişimi ile orantılı olarak değiştiğini ifade etmiştir. Bu yasa aşağıdaki eşitlikte aynı derinlikte bir çözeltiden geçen bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin derişimiyle orantılı olarak azaldığını göstermektedir.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C} \quad (4.4)$$

Burada; I = Numuneyi terk eden ışığın şiddeti

I_0 = Numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti

ϵ = Molar absorpsiyon katsayısı

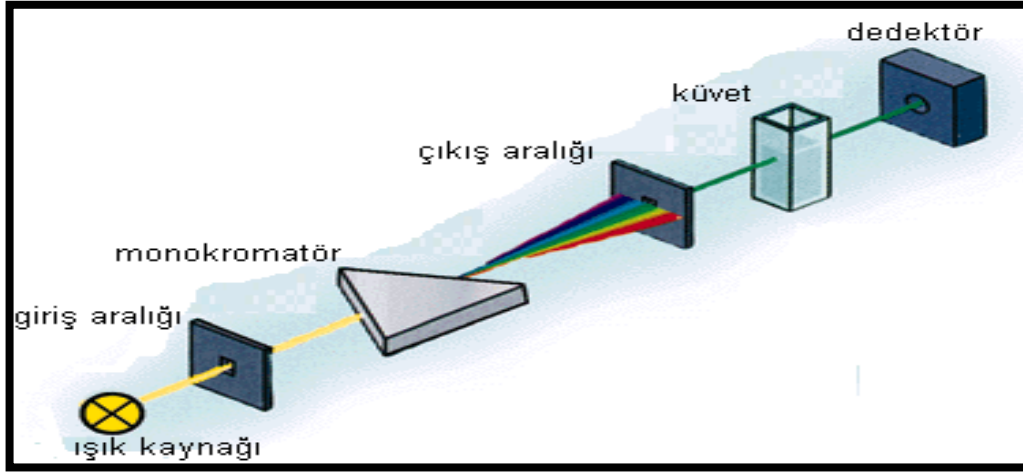
C = Absorpsiyon yapan türlerin derişimi

I = Işığın numune kabı içinde aldığı yoldur.

Burada eşitliğin her iki tarafının –logaritması alınarak absorbans değeri A ile ifade edilir.

$$A = \epsilon l C \quad (4.5)$$

Şeklinde gösterilen bu eşitlikten derişim kolaylıkla hesaplanabilir. Bu bağıntıda A değeri konsantrasyona karşı grafiğe geçirildiğinde eğimi ϵl olan bir doğru elde edilir (Ünlü, 2012).



Şekil 4.4. Spektrofotometre düzeneğinin genel şematik gösterimi.

Şekil 4.4.'de görüldüğü üzere bir spektrofotometre düzeneği ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi (monokromatör) ve dedektörden meydana gelir. Dedektörde optik sinyal elektrik sinyaline dönüştürülerek bir kaydedici veya bir galvanometre ile ölçülür (Ayhan, 2015)

Ultraviyole spektrometreleri yapılarına göre;

- 1- Tek ışın demetli spektrometreler
- 2- Çift ışın demetli spektrometreler

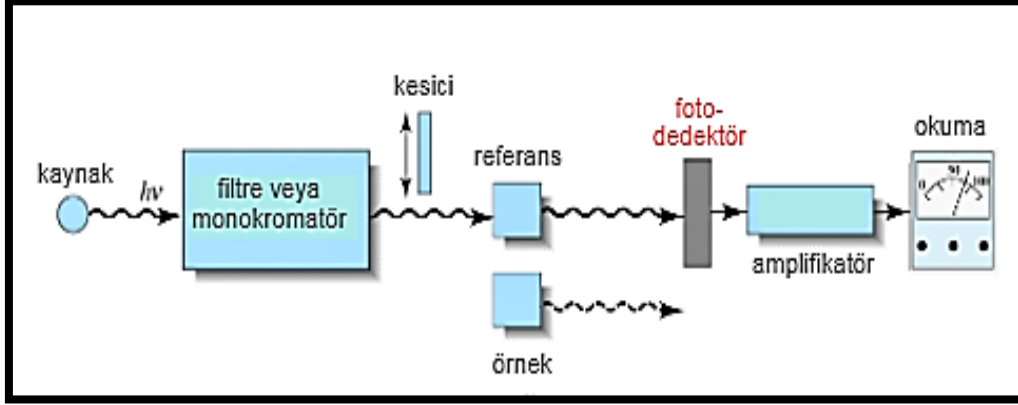
Olarak ikiye ayrılır.

Tek Işın Demetli Spektrometreler

Bu spektrometrelerden en yaygın olanı 1945 den beri kullanılan Beckman DU-2 cihazıdır.

Tek ışın demetli spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır veya

bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak, çözücünden kaynaklanan absorpsiyon girişimi önlenir.



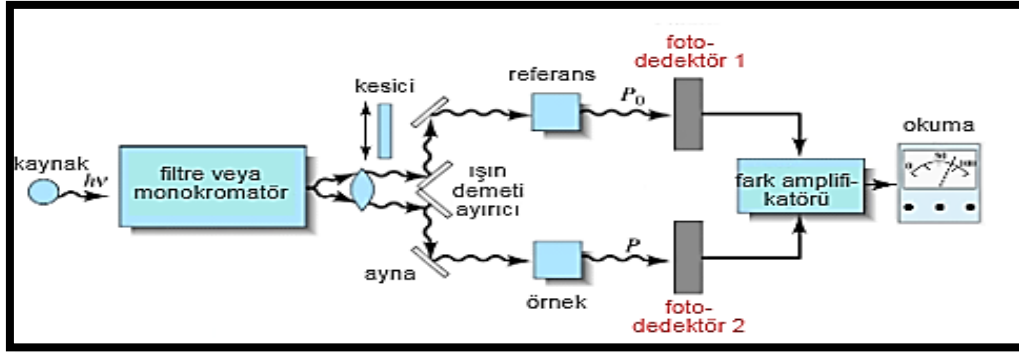
Şekil 4.5. Tek-ışın yollu cihazın dizayn şeması.

Kaynaktan çıkan ışık, bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür. Numunenin ışığı absorpsiyon miktarı uygun bir dedektörle saptanır.

Tek ışın demetli cihazlar güç kaynağı sabit (akü gibi) olduğu sürece iyi sonuç verirler (Gündüz, 2004;284).

Çift Işın Demetli Spektrofotometreler

Işığın çıkış kaynağı hidrojen ve volfram (tungsten) lambalarıdır. Cihazda iki tane Litrow prizması bulunmaktadır. Çıkış aralığında gelen ışın demeti bölücüsünde ikiye ayrılarak birisi çözücünden öteki de çözeltiden geçerek ayrı ayrı dedektörlere ulaşırlar. Dedektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur (Gündüz, 2004;285).



Şekil 4.6. Çift-ışın yollu uzamsal cihaz dizayn şeması.

Çift ışın demetli cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı ayar yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık şiddeti iki demet halinde bölünerek birinin ölçülecek örneğe, diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm zamanı azaltılmış olur. Bu sayede örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücünün ki ile de karşılaştırılmış olur.

5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Destekli sıvı membran-elektromembran transport çalışmalarımız için kullanılan kimyasal maddeler, formülleri ve ticari markaları çizelge 5.1.'de verilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan tüm çözeltiler ultra-saf su kullanarak hazırlanmıştır.

Çizelge 5.1. SLM-EME transport çalışmalarında kullanılan kimyasallar, formülleri ve markaları

Kimyasallar	Formül	Marka
Potasyum dikromat	$K_2Cr_2O_7$	Riedel-de-Haën
Dikloro metan	CH_2Cl_2	Merck
2-Nitrofenil Oktil Eter	$C_{14}H_{21}NO_3$	Fluka
Kloroform	$CHCl_3$	Sigma-Aldrich
Aliquat 336	$C_{24}H_{54}ClN$	Sigma-Aldrich
Bis (2-etilheksil) fosfat	$C_{16}H_{35}O_4P$	Sigma-Aldrich
1,5-difenilkarbazit	$C_{13}H_{14}N_4O$	Sigma-Aldrich
Sülfürik asit (%98)	H_2SO_4	Fluka
Hidroklorik asit (%37)	HCl	Merck
Etanol	C_2H_5OH	Merck
Sodyum Hidroksit	$NaOH$	Sigma-Aldrich
Kerosen	C_nH_{2n+2}	Sigma-Aldrich

5.2. Kullanılan Cihazlar

Yaptığımız transport deneylerinde Pamukkale Üniversitesinde Fizikokimya araştırma laboratuvarında bulunan UV-visibleSpektrofotometresi (Pgenstrument t-60), güç kaynağı (powersupply) olarak Electro-Atomatik PS 91000 3U 3HE 10000 W (Viersen Deutschland), ısıtıcıli manyetik karıştırıcı (JP Selecta 7001511, Almanya), sirkülasyonlu termostat (Polyscience 912, ABD), hassas terazi kullanılmıştır.

5.3. Potasyum Dikromat Çözeltisinin Hazırlanması

Destekli sıvı membran çalışmalarında $Cr(VI)$ metal katyonunun transportu için gerçekleştirilen deneylerde optimum şartlarda donör fazda kullanılan 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$

çözeltisi hazırlamak için katı $K_2Cr_2O_7$ 'dan 0,0588 g hassas terazide tartılıp 0,1 M HCl çözeltisinde çözülerek 1 L'ye tamamlandı.

5.4. 1,5-Difenil Karbazitin Hazırlanması

Deneylemizde alınan numunelerin UV-Vis. Spektrofotometresinde okunabilmesi amacıyla 0.25 g 1,5-difenil karbazit tartılarak 1:1 oranlarında 50 mL etil alkol-su karışımında çözülerek cam tüplerde korunan numunelerin üzerine ilave edilir. Cr(VI) metal katyonunun membran vasıtası ile taşınması deneylerinde 1,5 difenilkarbazit çözeltileri bekletilmeden günlük olarak hazırlanıp kullanılmıştır.

5.5. Kullanılan Destekli Sıvı Membranın Hazırlanması

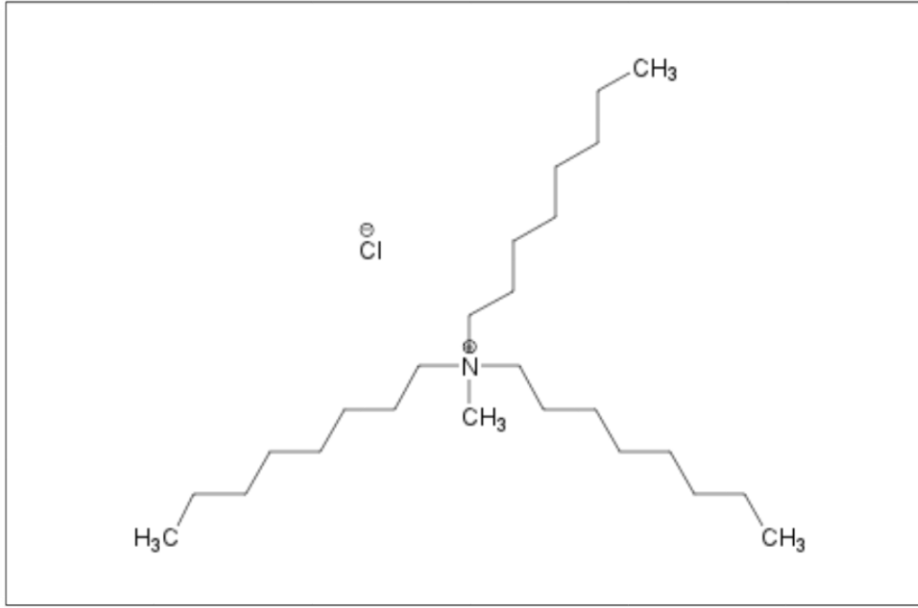
Çizelge 5.2. Celgard 2500 (PP) membrana ait bazı özellikler (Ayhan, 2015).

Özellik	Birimi	Tipik değeri
Gözeneklilik	%	55
Gözenek çapı	μm	0,209 μ x 0,054 μ
Kalınlık	μ	25

Farklı organik çözücüler (kerosen, diklorometan, kloroform, 2-Nitrofenil Oktıl Eter) içerisinde çözünmüş taşıyıcı ligandın (Aliquat 336) içerisinde Celgard 2500 polipropilen (membran kalınlığı 25 μm , geçirgenliği %55) ticari membran bir gece bekletilmiştir. Bu membranların organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisine emdirilerek bir gece bekletilmesinin nedeni, membranların yeteri kadar organik çözücü-taşıyıcı ligand çözeltisiyle doyurularak kararlı bir yapıya ulaşmasını sağlamaktır.

5.6. Taşıyıcı Olarak Kullanılan Ligand

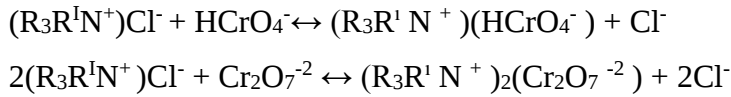
Destekli sıvı membran-elektromembran transport çalışmamızda ligand olarak kullanılan Aliquat 336 kuarternneramin grubundan olmakla birlikte aşağıda molekül yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 5.1. Aliquat 336'nın molekül yapısı

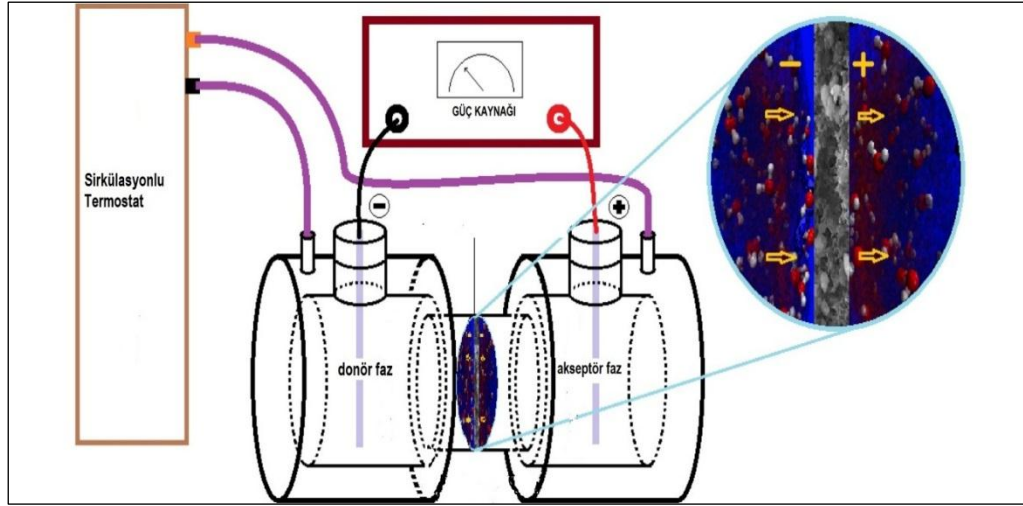
Aliquat 336 çoğu membran araştırmacıları tarafından sıklıkla kullanılan bir bileşiktir. Bu bileşik en düşük 8, en yüksek 10 karbon uzunluğuna sahip, faz taşıyıcı katalizi olarak faydalanılan ve ekstrakte edici reaktif olarak kullanılan kuarterner amonyum tuzudur.

Sıvı membranların performans verimliliği taşıyıcı karakteristiği ile doğrudan bağlantılıdır. Arayüzde organik bir çözücü ile bir taşıyıcı kullanılması mutlaka gereklidir (Zargar, Parham ve Hatamie, 2016). SLM'de membran sıvısı seçimi sistemin doğru şekilde çalışması açısından çok önemlidir. Aliquat 336 kullanılarak Cr(VI) transportu aşağıdaki denklem ile temsil edilebilir (Çalık, Aytaç ve Alpoğuz, 2020);



5.7. Deney Düzeneği

Deney düzeneği, camdan özel olarak tasarlanmış iki bölümden oluşmaktadır. Her bir bölmenin 50 mL'lik hacim kapasitesi vardır. Destekli sıvı membran, halkalar arasına yerleştirilerek sızıntı ve numune kaybını önlemek amacıyla bölmeler arasına lastik yerleştirilmiştir. Daha sonra düzeneği birbirine bağlayan lastikler bir conta yardımıyla sabitlenmiştir. Şekil 5.2.'de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 5.2. SLM-EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği şeması (Kaya ve diğ., 2016).



Resim 5.1. SLM/EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği.

5.8. Destekli Sıvı Membran Taşınım Deneyleri

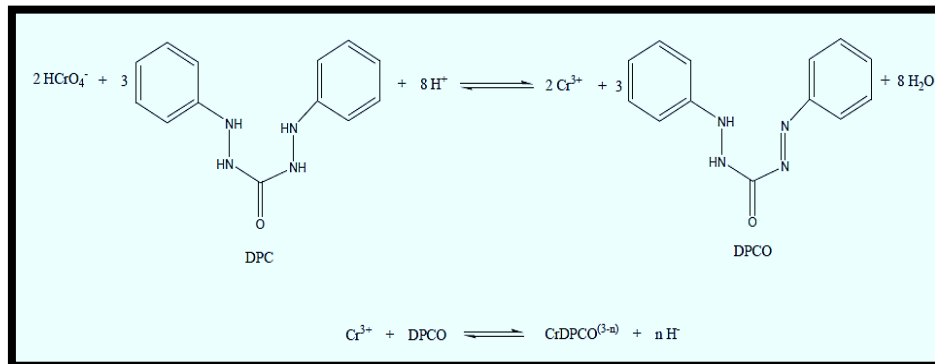
Çalışmalarımızda kullanılmak amacıyla Şekil 5.2.'de ve Resim 5.1.'de verilen düzenek kurulmuştur. Araya konulan membranın sabitlenmesi ve aynı zamanda herhangi bir sızıntıyı önlemek amaçlı bölmelerin arası bir contayla tutturulmuştur. Oluşturulan sistemin sol bölümü (donör faz) 0.1 M HCl de çözünmüş 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_4$ çözeltisi konulur. Sağ bölümüne (akseptör) ise 0,01 M NaOH çözeltisi konularak iki bölme de manyetik karıştırıcı

üzerine yerleştirilir ve balıklar konularak iki hücrenin de karışması sağlanmıştır. EME/SLM yöntemiyle gerçekleştirilen çalışmada Cr(VI)'nın difüzyon kontrollü ve elektrokinetik yolla gerçekleşen taşınımı için her iki faz çözeltisine platin tel yerleştirilmiştir. Şekil 5.3.'de görüldüğü gibi iyonik türlerin göçünü sağlamak için kullanılan güç kaynağının katot ucu donör faz çözeltisine, anot ucu ise akseptör faz çözeltisine konulur ve platin tel bu uçlara tutturulur. 10 dakikada bir her iki hücreden eşit miktarlarda örnek alınarak (0,5 mL) kapaklı cam tüplerde saklanmıştır.

Deneyler sabit tutulan sıcaklık ve karıştırma hızında (20°C'de 100 rpm karıştırma hızı) ve daha önce belirtilen farklı parametrelerin (farklı organik çözücü, farklı taşıyıcı ve taşıyıcı derişimleri, farklı membran türleri) ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Donör fazdan akseptör faza taşınan metal katyonları, zamanın fonksiyonu olarak akseptör fazın konsantrasyon değişimlerinden yararlanılarak UV Spektrofotometresi ile tayini yapılmıştır. Cr(VI) metal katyonunun tayininde Cr(VI) metal katyonu için belirlenen derişimlerde standartlar hazırlanarak UV yardımıyla kalibrasyon grafiğı oluşturulmuştur. Daha sonra belirli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan numuneler alınarak, oluşturulan kalibrasyon grafiğı sayesinde Cr(VI) metal katyon derişimi tayin edilmiştir.

5.9. Numune Analizi

Taşınım çalışmalarında belirli sürede gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun ekstraksiyon işleminin tayini kompleksometrik yöntemle spektrofotometrik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.4. 'de Cr(VI) ile difenilkarbazit arasındaki reaksiyon şeması gösterilmiştir (Kaya, 2014; Onaç, 2013; Scindia, Pandey, ve Reddy, 2005; Willems, Blaton, Peeters, ve De Ranter, 1977).

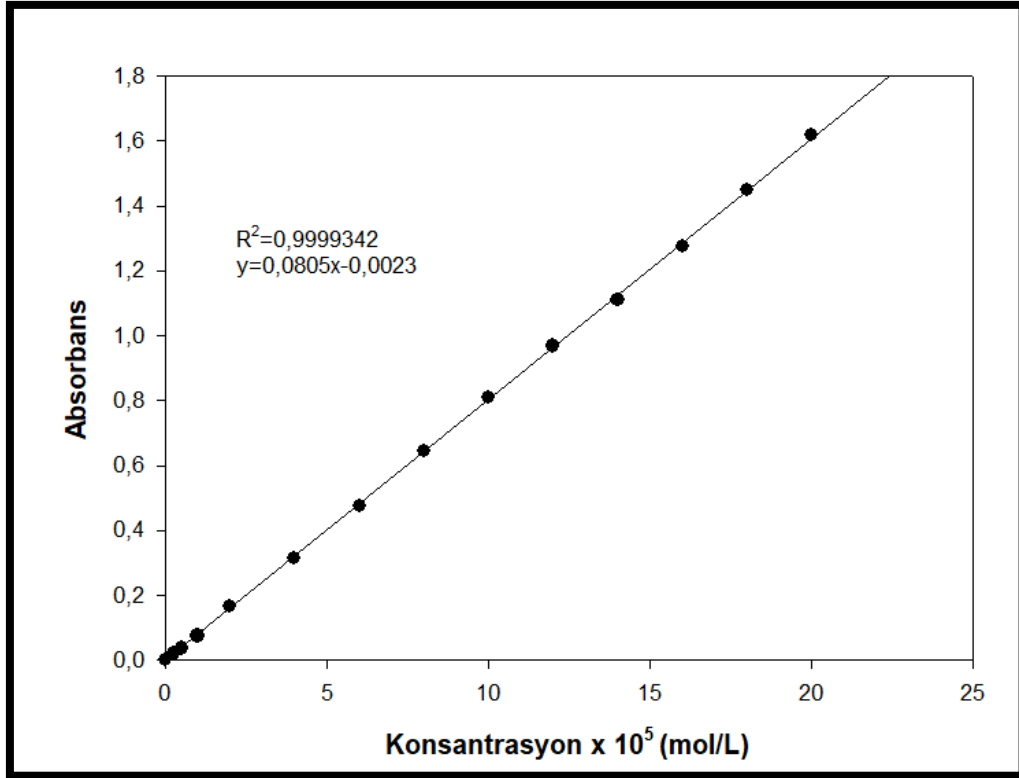


Şekil 5.4. Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon şeması.

Cr(VI) ile birlikte asidik ortamda renkli kompleks veren 1,5 difenilkarbazitin 540 nm dalga boyundaki absorpsiyonu baz alınarak UV-Vis. Spektrofotometresinde alınan numunelerin derişimleri saptanmıştır. Bunun için fazdan alınmış örnekler cam tüplerde saklanarak 0,5 mL'sinin üzerine 4 mL 0,1 M H₂SO₄ ve 0,5 mL 1,5 difenilkarbazit çözeltisi eklenerek 15-20 dk bekletilmiş, meydana gelen renkli konmpleks çözeltisinin absorbansları UV-Vis spektrofotometresinde okunmuştur. Asidik ortamda bu renkli komplekse ait kalibrasyon eğrisini oluşturmak amacıyla farklı dikromat konsantrasyonlarında 1,5 difenilkarbazit ile oluşturduğu kompleksler maksimum dalga boyu olan 540 nm'de absorbansları okundu. Hazırlanan farklı dikromat çözelti konsantrasyonları ile ölçülen absorbans değerleri çizelge 5.3'de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Farklı konsantrasyonlar da hazırlanmış potasyum dikromat çözeltilerinin absorbans değerleri (540 nm).

Konsantrasyon x 10 ⁻⁵ (mol/L)	Absorbans
0	0
0,25	0,020
0,5	0,037
1	0,075
2	0,165
4	0,315
6	0,476
8	0,644
10	0,810
12	0,969
14	1,111
16	1,275
18	1,448
20	1,619



Şekil 5.5. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış $K_2Cr_2O_7$ (0,1 M HCl’de hazırlanmış) çözeltilerin absorbans-derişim grafiğı.

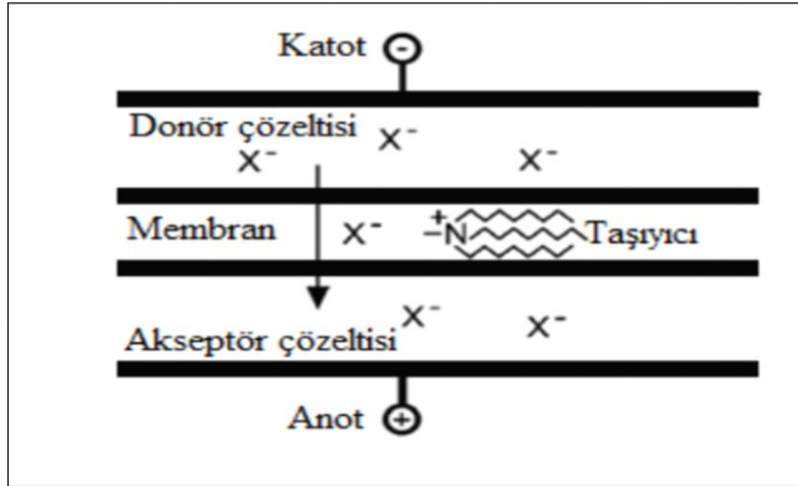
Şekil 5.5.’te Cr(VI) metal katyonunun taşınımı için gerçekleştirilen transport deneyine ait kalibrasyon grafiğı yer almaktadır ve $R^2= 0,9999342$ olarak hesaplanmıştır.

EME/SLM deneylerinde belirli zaman aralıklarında her iki fazdan alınan numunelerin absorbans değerleri kalibrasyon grafiğı yardımıyla bulunan $y=0,0805 \cdot 10^5 x - 0,0023$ denkleminde y yerine yazılarak Çizelge 5.4.’de donör ve akseptör fazların belirli zaman aralıklarındaki konsantrasyon değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 5.4. Farklı zamanlardaki donör ve akseptör faz konsantrasyonları.

Zaman (dk)	A_d	A_a	$C_d \times 10^5 (\text{mol/L})$	$C_a \times 10^5 (\text{mol/L})$
0	1,619	0,000	20,14	0,00
10	1,475	0,003	18,35	0,06
20	1,409	0,005	17,53	0,09
30	1,354	0,054	16,84	0,70
40	1,185	0,127	14,75	1,61
50	1,167	0,194	14,53	2,44
60	0,976	0,240	12,15	3,01
70	0,905	0,304	11,27	3,80
80	0,856	0,372	10,66	4,65
90	0,827	0,408	10,30	5,10
100	0,731	0,464	9,11	5,79

Donör faz; (0,1 M HCl’de hazırlanmış) 2×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, akseptör faz: 0,01 M NaOH, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, uygulanan potansiyel kuvvet 50 V, akım 0,3 A, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 °K.



Şekil 5.6. EME prosesi süresince yüklü türlerin transportu (Onaç, 2017).

PIM’de ve SLM’de transport kinetiği, 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Walkowiak ve Kozłowski, 2009).

SLM’de Cr(VI) katyonunun taşınımında ki akış hızı (J) ifadesi UV’de saptanan konsantrasyon değerlerinden faydalanılarak Fick’s 1. Kanunundan yararlanarak aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır (Danesi ve diğ., 1984; Ayhan, 2015).

$$J = \varepsilon \frac{V}{A} x \frac{dC}{dt} \quad (5.1)$$

k 5.1’de ε ; geçirgenlik yüzdesini, J ; akış hızını, V ; besleme fazının hacmini, A etkin membran yüzey alanını, C sıyrılma fazındaki metal iyonunun konsantrasyonunu ve t ise zamanı ifade etmektedir.

Metallerin transport deneylerinde çalışılan parametrelere geçirgenlik katsayısının nasıl etki ettiğinin incelenmesi amacıyla geçirgenlik katsayısı değerleri olan (P) hesaplanacaktır.

$$P = \varepsilon \frac{dC}{C} \frac{1}{dt} \frac{V}{A} \quad (5.2)$$

İfadesinin integralinin alınması ile;

$$\ln \frac{C_i}{C} = \varepsilon \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (5.3)$$

Eşitlik 5.3 elde edilmiştir. Eşitlikte C_i ; donör fazdaki metal iyonunun başlangıç derişimini, C ise t anındaki donör fazdaki metal iyonunun derişimini göstermektedir.

Donör fazdan Cr(VI) transportunun verimliliğinin hesaplanmasında kullanılmakta olan geri dönüşüm faktörü (RF) olan değer eşitlik 5.4’den hesaplanır (Danesi ve diğ., 1984;Konczyk ve diğ., 2010).

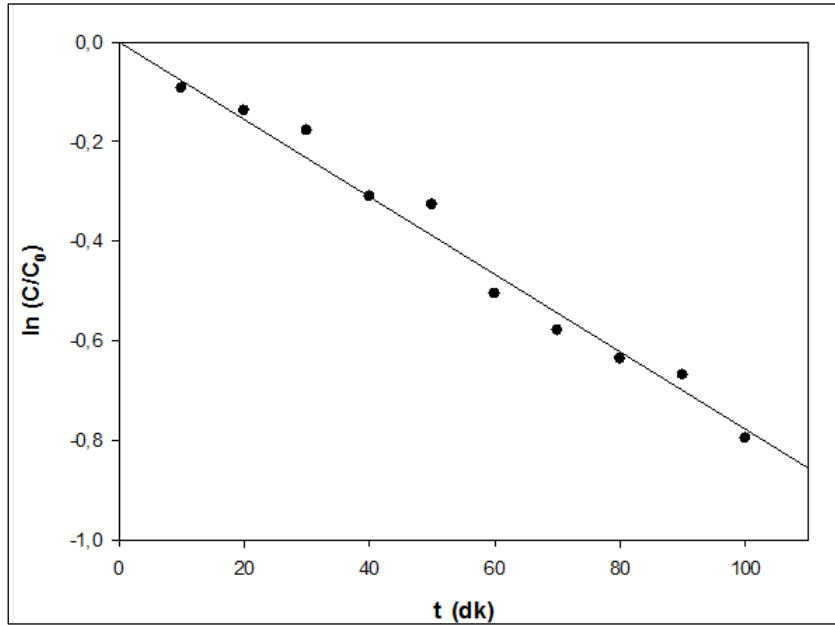
$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad (5.4)$$

Donör fazında kullanılmak üzere 0,1 M HCl ’de hazırlanmış 2×10^{-4} M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, akseptör fazda 0,01 M NaOH , Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, uygulanan potansiyel kuvvet 50 V, akım 0,3 A, karıştırma hızı 100 rpm olduğu parametreler optimum şartlar olarak belirlenmiş ve bu şartlar için yaptığımız örnek bir hesaplama aşağıda Çizelge 5.5.’de yer almaktadır. Verilerin değerlendirilmesi için Sigma-Plot Software bilgisayar programı kullanılmıştır.

Çizelge 5.5. $\ln (C/C_i) - t$ grafiği verileri.

t (dk)	C/C _i	ln C/C _i
0	0	0
10	0,911	-0,0932
20	0,871	-0,1381
30	0,837	-0,1779
40	0,733	-0,3106
50	0,721	-0,3271
60	0,603	-0,5058
70	0,560	-0,5798
80	0,529	-0,6368
90	0,512	-0,6694
100	0,451	-0,7963

Yukarıdaki çizelgede verilen bilgiler doğrultusunda eşitlik 5.1 kullanılarak çizilen $\ln(C/C_i)$ - t grafiği şekil 5.6.'da yer almaktadır.

Şekil 5.7. $\ln (C/C_0)$ - t grafiği.

Optimum koşullardaki SLM-EME çalışmalarında 50 volt 0,3 amperde gerçekleştirilen deneylerin hesaplanan çeşitli parametreleri aşağıda çizelge 5.6.'da yer almaktadır. $\ln(C/C_0)$ - t grafiğinin eğiminden bulunan hız sabiti olan k ile geçirgenlik katsayısı (P), akı değeri (J) ve geri kazanım faktörü (%RF) hesaplanmış olup bu hesaplamalar her bir deneysel parametre için tekrarlanacaktır.

Çizelge 5.6. Optimum şartlara ait kinetik veriler.

Uygulanan voltaj ve akım	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri kazanım faktörü (RF) (%)
50 V- 0,3 A	1,2985	6,428	1,286	54,8487

Donör faz; (0,1 M HCl'de hazırlanmış) 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, akseptör faz; 0,01 M NaOH, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, karıştırma hızı 100 rpm, , transport süresi 100 dk., sıcaklık 293 K.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirdiğimiz SLM-EME transport çalışmalarımızda; Cr(VI)'nın taşınımı standart koşullar altında ve çeşitli parametrelerde incelenmiştir. SLM-EME transport deneylerinde elde edilen veriler neticesinde her bir parametre için Fick'in 1. kanununa dayanarak akış hızı olan (J) değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan yola çıkarak Danesi'nin kütle transfer modelinden geçirgenlik katsayısı değerleri (P) ve geri kazanım değerleri (%RF) hesaplanmıştır (Danesi ve diğ., 1984).

Cr(VI)'nın SLM-EME kullanılarak gerçekleştirilen transport çalışmaları için aşağıdaki deneysel parametreler gerçekleştirilerek kinetik veriler ortaya konmuştur. Gerçekleştirilen çalışmalarımızda:

- Elektriksel akım etkisi
- Elektriksel potansiyel etkisi
- Taşıyıcı derişimi etkisi
- Taşıyıcı değişimi etkisi
- Çözücü değişimi etkisi
- Optimum şartlar altında Celgard 2500 ile Celgard 2400 ticari membranların transport verimliliği
- Optimum şartlarda pasif difüzyon transport verimliliği

parametreleri incelenmiştir.

6.1. SLM-EME Deneylerinde Elektriksel Potansiyelin ve Akımın Etkisi

EME sisteminde yürütücü güç besleme ve alıcı çözeltilerine yerleştirilen elektrotlarla SLM boyunca devam eden elektriksel potansiyeldir. Ayrıca harici bir güç kullanılması EME uygulamalarında birçok esneklik sağlamaktadır. Uygulanan elektriksel alanın ayarlanmasıyla hem büyüklük hem de yönü kolayca değiştirilebilir (Jacob ve Henrik, 2010).

Yüklü analitlere göre tasarlanmış olan EME'de, elektriksel alanın yönü alıcı faz çözeltilisine taşınacak yüklü olan analit maddelerin türüne bağlıdır (Çalık ve diğ., 2020). Katyonların taşınımı isteniyorsa katot akseptör çözelti içerisine, anyonların taşınımı isteniyorsa anot

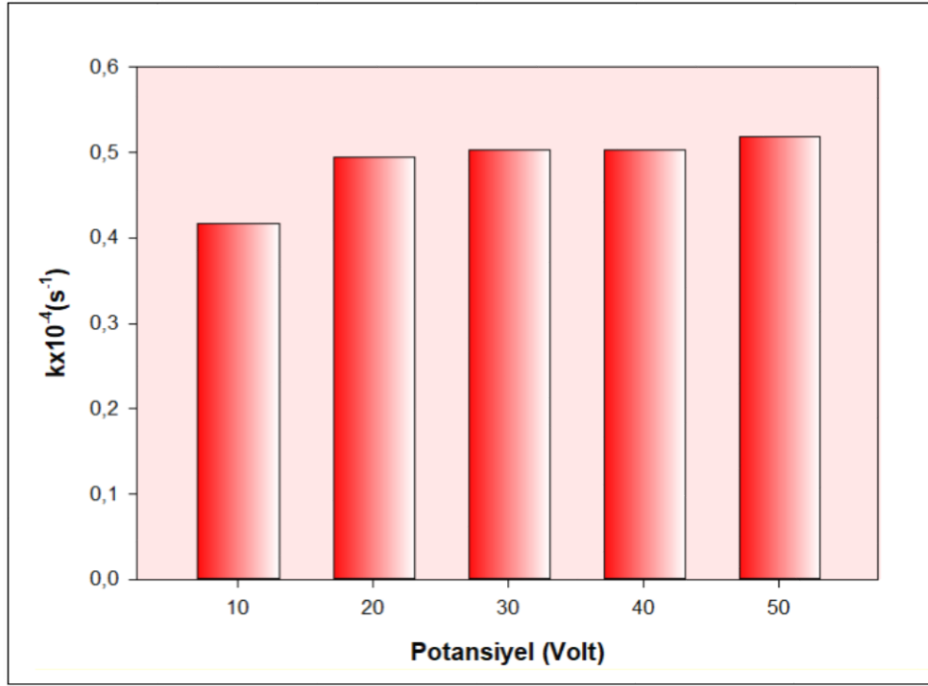
akseptör çözeltisi içerisine yerleştirilir. Yerleştirilen iki elektrot numune ve alıcı çözeltisi arasında bir doğru akım (DC) potansiyeli sağlar (Fernández ve diğ., 2017). Anyonik ve ya katyonik tür olup olmadığına bakılmaksızın ekstraksiyonda, numune ve akseptör çözeltisi arasında ki polarite uygulanan voltaj ile sağlanır (Onaç, 2017). EME’de transport prosesinin açıklanması hayli karmaşıktır. Bunun sebebi kütle aktarımının hem difüzyon hem de elektrokinetik olarak gerçekleşmesidir. İlk basamakta hedef analit SLM’ye difüzlenir. İkinci basamakta iyonize olmuş türler elektrokinetik olarak SLM arayüzeyinden alıcı faza taşınmaktadır. SLM-EME transport deneyleri de güç kaynağının ayarlanarak farklı potansiyellerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Uygulanan elektriksel alanın büyüklüğünün ve akım değerlerinin ayarlanması SLM kararlılığını etkilediği için optimize edilmesi önemlidir. Potansiyel fark ve akım optimize edilirken 10, 20, 30, 40, 50 volt ile her bir potansiyel fark değeri için ayrı ayrı 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 amper akım değeri uygulanmıştır.

Sabit akımda ve çeşitli potansiyellerde elde edilen kinetik veriler yer almaktadır.

Çizelge 6.1. 0,1 amper için voltajın Cr(VI) taşınımına etkisi.

Uygulanan Potansiyel (Volt)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
10	0,4168	1,1362	0,1250	23,6565
20	0,4941	1,3469	0,1482	24,3360
30	0,5024	1,3694	0,1506	24,5831
40	0,5029	1,3709	0,1508	25,6949
50	0,5188	1,4143	0,1556	25,8802

Donör faz: 0,1 M HCl’de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



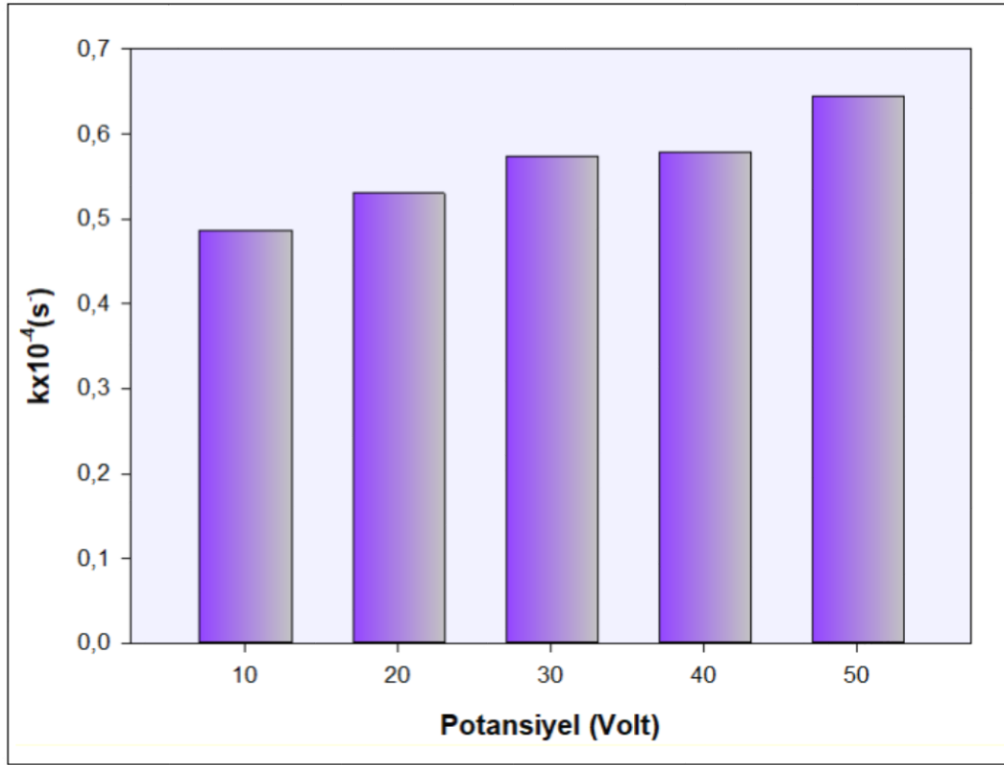
Şekil 6.1. 0,1 Amper akım için $k \times 10^4$ (s⁻¹) – potansiyel grafiği

Uygulanan çeşitli potansiyel değerlerin kinetik verileri gösterilmektedir.

Çizelge 6.2. 0,2 ampere karşı uygulanan potansiyelin Cr(VI) taşınımına etkisi.

Uygulanan Potansiyel (Volt)	$k \times 10^4$ (s ⁻¹)	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
10	0,4862	1,3252	0,1458	20,5683
20	0,5300	1,4447	0,1589	31,9333
30	0,5740	1,5646	0,1721	32,2421
40	0,5788	1,5777	0,1735	34,0951
50	0,6452	1,7588	0,1935	34,7746

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M K₂Cr₂O₇, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, akım: 0,2A karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.

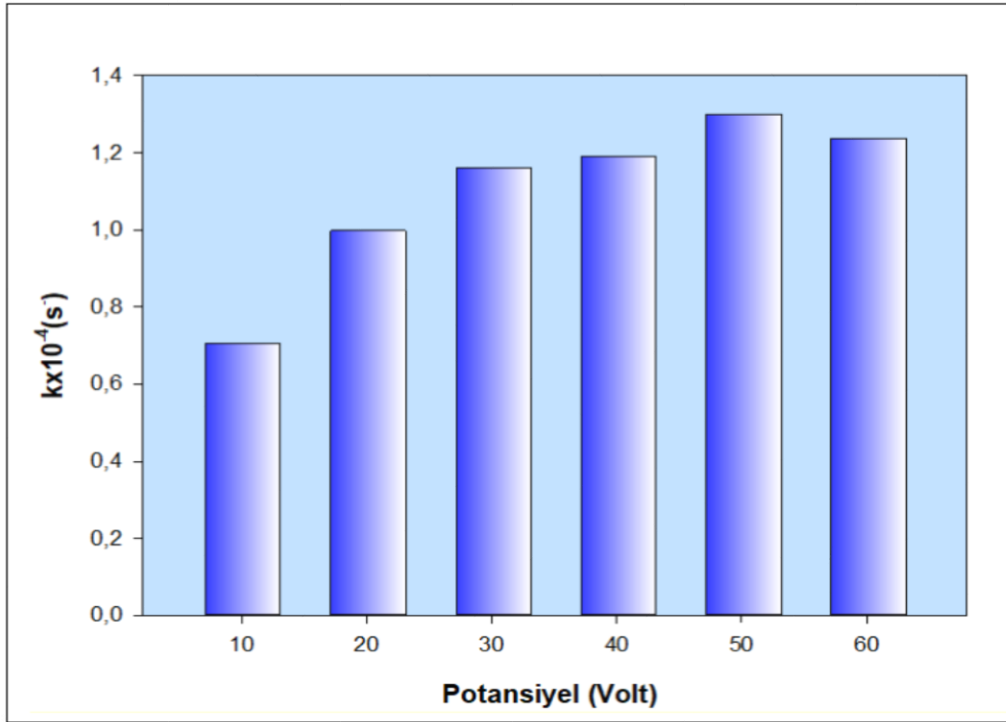


Şekil 6.2. 0,2 Amper için $k \times 10^4 (s^{-1})$ – potansiyel grafiği.

Çizelge 6.3. 0,3 A için Cr(VI) taşımına voltaj etkisi.

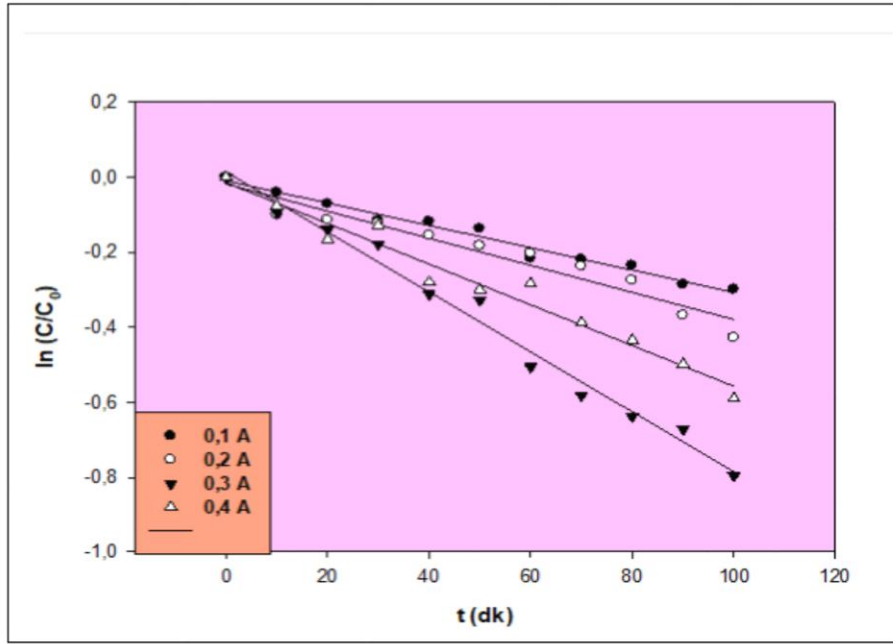
Uygulanan potansiyel (Volt)	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri kazanım faktörü (RF) (%)
10	0,7066	1,9261	0,2119	33,5392
20	0,9976	2,7192	0,2991	43,9160
30	1,1607	3,1638	0,3480	50,6485
40	1,1913	3,2473	0,3572	50,2779
50	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
60	1,2375	3,3731	0,3710	47,9308

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



Şekil 6.3. 0,3 A için $k \times 10^4 (s^{-1})$ – potansiyel grafiği

EME sırasında iki fazda da oluşabilecek pH değişiklikleri akının ve dolayısıyla diğer kinetik verilerin değişimine yol açacağı, artan voltajla beraber artması da teorik tahminlerle uyum göstermektedir. Fakat 50 V üzerine çıkıldığında kayda değer bir artış gözlenmemiş ve bu değer optimum voltaj olarak uygun görülmüştür. Optimum değer üzerinde bir potansiyel uygulandığında kayda değer bir artışın söz konusu olmamasının sebebi ise EME-SLM boyunca ki ekstraksiyonun kütle transferi ile sınırlandırılmasıdır.



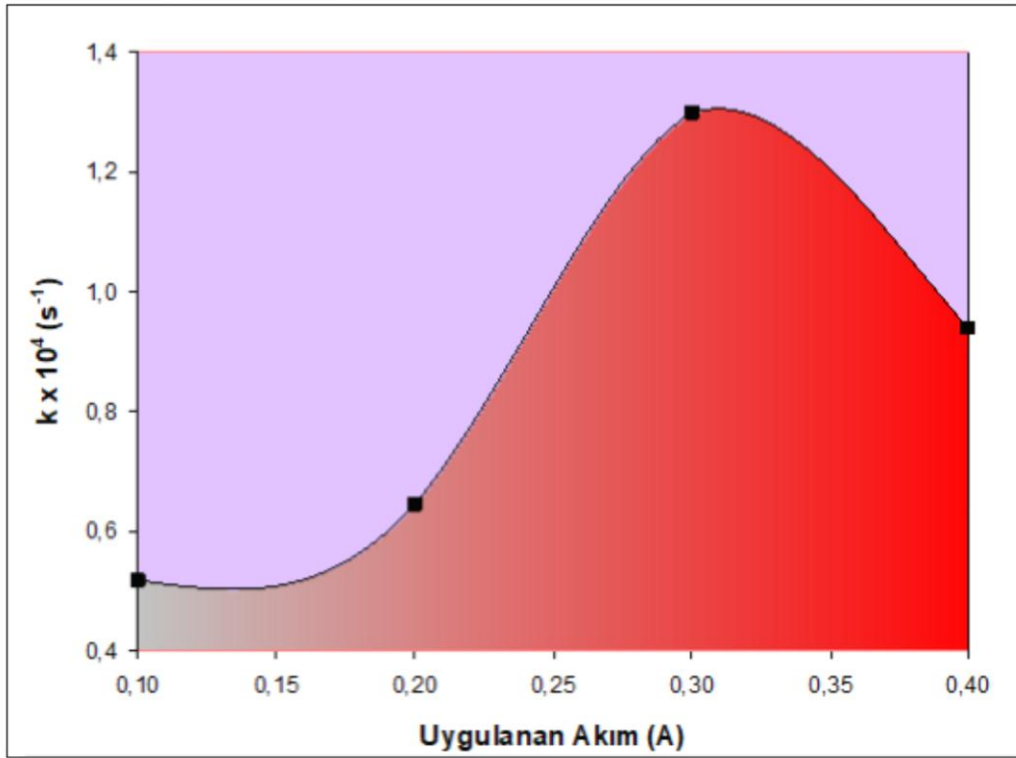
Şekil 6.4. 50 V için $\ln(C/C_0) - t$ (dk) grafiği.

Akımın artmasıyla birlikte kinetik verilerde ki artış beklenen bir sonuç olmakla birlikte akımın fazla arttırılmasıyla anot ve katotta aşağıdaki reaksiyonlar sebebiyle oksijen ve hidrojen oluşmuş buna bağlı olarak da her iki elektrotta kabarcık oluşumu gözlenmiştir. Bu olay fazlarda pH değişimine yol açmaktadır. Akımın artışı elektrolizi tetiklemekte hem de donör ve akseptör çözeltilerinin pH değerini değiştirebilmektedir (Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen, 2006).

Donör faz: $2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}^+ + \text{O}_2 + 4 \text{e}^-$

Akseptör faz: $4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$

Bu nedenlerle optimum akım değeri 0,3 A olarak alınmıştır. Elde edilen kinetik sonuçlar şekil 6.5. ile de uyum halindedir.



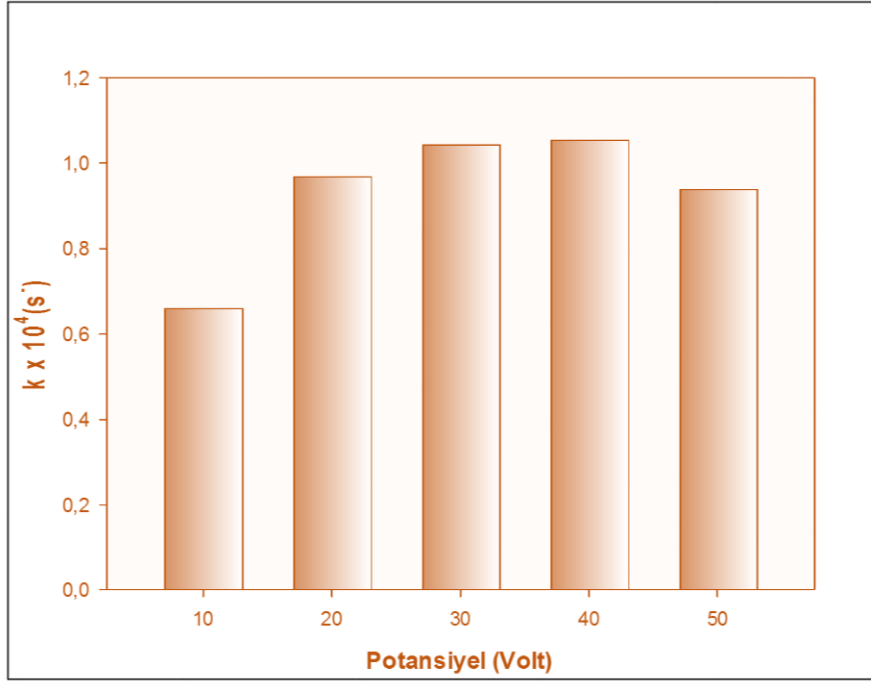
Şekil 6.5. 50 V için $k \times 10^4 (s^{-1})$ – uygulanan akım grafiği.

Aşağıdaki çizelgede çeşitli potansiyellere karşı 0,4 A uygulanan akımların kinetik verileri yer almaktadır.

Çizelge 6.4. 0,4 A için Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.

Uygulanan potansiyel (Volt)	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri kazanım faktörü (RF)(%)
10	0,6613	1,8025	0,1983	38,6658
20	0,9694	2,6424	0,2907	43,6072
30	1,0436	2,8447	0,3129	48,4867
40	1,0553	2,8765	0,3164	45,1513
50	0,9398	2,5618	0,2818	44,5954

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



Şekil 6.6. 0,4 A için $k \times 10^4 (s^{-1})$ – potansiyel grafiği.

6.2. Organik Çözücü Türlerin EME-SLM Prosesine Etkisi

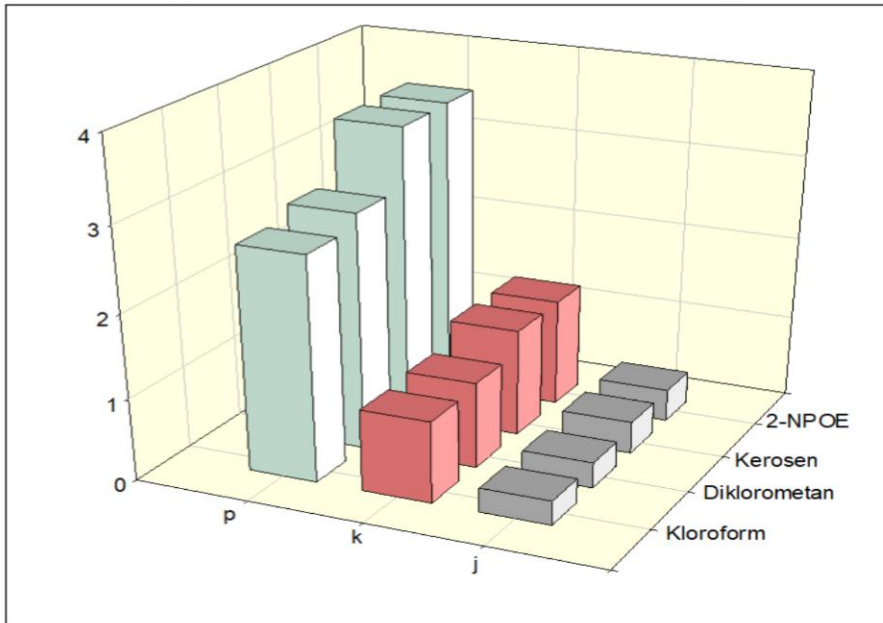
Organik çözücüler sıvı membran sistemlerinde verimi etkileyen önemli bir parametredir. Organik taşıyıcıların farklı derişimler de hazırlanması için kullanılan çözücüler metal iyonlarının ekstraksiyonu için kullanılırlar. Çözücü ve taşıyıcı arasında bulunan hem kimyasal hem de fiziksel etkileşimler nedeniyle metallerin ekstraksiyonun da çözücünün etkisi bir hayli önemlidir (Parhi, 2013). Çalışmamızda kerosen, diklorometan, kloroform ve 2-NPOE olmak üzere dört farklı çözücü kullanılmıştır. Yapılan transport deneylerinde tüm bileşenler sabit tutularak sadece taşıyıcının çözüldüğü organik çözücü farklılaştırılmıştır. Gerçekleştirdiğimiz EME-SLM transport deneyleri sonucunda elde edilen veriler Çizelge 6.5.'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Farklı çözücüler için elde edilen kinetik veriler.

Çözücü	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Kerosen	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
2-NPOE	1,3042	3,5549	0,3910	55,5281
Diklorometan	1,0421	2,8406	0,3125	42,7424
Kloroform	0,9880	2,6930	0,2962	39,8394

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak çeşitli organik çözücülerde çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, akım: 0,3 A, uygulanan potansiyel: 50 V, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.

İyi bir taşınımın sağlanabilmesi için çözücü ile taşıyıcının arasında herhangi bir tepkime olmaması gerekir. Çözücünün içinde taşıyıcının kolaylıkla çözünmesi beklenir, bu taşıyıcıyı daha çok miktarda içerebilmesi yönünden önemlidir.



Şekil 6.7. Farklı çözücüler için k-P-J grafiği.

Şekil 6.5.'te her bir çözücüye karşılık hız sabiti değerleri grafiği verilmiştir. En yüksek hız sabiti değerine görüldüğü gibi 2-NPOE çözücüsü kullanılarak ulaşılmış ve kinetik verilerden görüldüğü üzere 2-NPOE ile maksimum sonuçlar elde edilmektedir.

Nitro fenil alkil eterler (NPHE-hekzil, NPOE-oktil) suda çözünürlükleri oldukça düşük olması sebebiyle membranlara kararlılık katmaktadır (Kutlu, 2012). Fakat önemli bir dezavantajı diğer çözücülere oranla maliyetinin yüksek olmasıdır (Kim, Kim, Shul, Lee, ve Oh, 2001).

Yapılan transport çalışmasında akış hızı, geçirgenlik katsayıları ve verim artış sıralaması 2-NPOE > kerosen > diklorometan > kloroform şeklindedir. Nitrofenilalkil eter çözücülerini kullanıldığında organik çözücü-taşıyıcı etkileşmesinin sulu fazlara dağılma ihtimali yok denecek kadardır. Bu nedenle membranın son derece kararlı olması beklenen bir durumdur. SLM-EME çalışmalarımızda membran fazdaki organik çözücü olarak kerosen tercih edilmiştir. Kerosen, 2-NPOE çözücüsüne oranla daha uygun maliyetli oluşu ve kolay ulaşılabilir olması sebebiyle alternatif olarak oldukça iyi bir çözücüdür.

6.3. Taşıyıcı Değişimi Etkisi

Transport çalışmalarında kullanılan taşıyıcı ile taşınacak türün fizikokimyasal özellikleri, transport verimliliğinde oldukça etkilidir.

Taşıyıcı değişimi destekli sıvı membran çalışmalarında membran sıvısında viskoziteyi etkilediğinden önemle üzerinde durulan parametrelerden biri olmuştur. Destekli sıvı membran sisteminde taşıyıcı değişiminin (1×10^{-2} M, 2×10^{-2} M, 3×10^{-2} M, 4×10^{-2} M) Cr (VI) taşınımı üzerine etkisini incelemek amacıyla çalışmalar yürütülmüştür. Elde edilen kinetik veriler Çizelge 6.6.'da yer almaktadır.

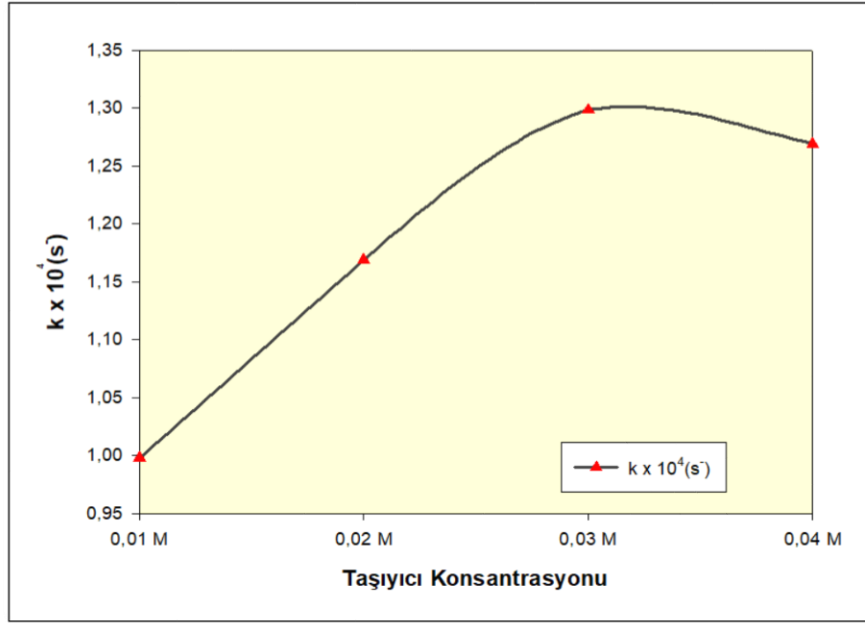
Çizelge 6.6. Aliquat 336 taşıyıcısının farklı değişimlerdeki kinetik verileri.

Taşıyıcı Değişimi	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF)(%)
1×10^{-2} M	0,9976	2,7193	0,2991	49,7838
2×10^{-2} M	1,1687	3,1856	0,3504	51,0809
3×10^{-2} M	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
4×10^{-2} M	1,2691	3,4594	0,3805	52,3780

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende hazırlanmış 1×10^{-2} M, 2×10^{-2} M ve 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M

NaOH, akım: 0,3 A, uygulanan potansiyel: 50 V, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.

Düşük taşıyıcı derişimlerin de yeteri kadar ara yüzeyde metal/taşıyıcı kompleks oluşumu gerçekleşemediğinden taşınımı olumsuz etkilemektedir. Yüksek taşıyıcı derişimlerin de ise hareketliliği kısıtlayıcı yüksek vizkositeye ulaşıldığından dolayı taşınım azalmaktadır.



Şekil 6.8. Çeşitli derişimler de ki taşıyıcı için $k \times 10^4$ -taşıyıcı konsantrasyonu grafiği.

Elde edilen deneysel verilere göre taşıyıcı derişimi arttıkça taşınım arttığı için henüz hareketliliği engelleyecek viskoziteye ulaşılmamış olduğu söylenebilir. Kerosen içerisinde çözülmüş Aliquat 336 taşıyıcısının derişimi arttıkça akış hızı ve dolayısı ile geçirgenlik katsayısı değerleri artmıştır. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Sıvı membranla yürüttüğümüz EME prosesinde taşıyıcı derişimi, metal katyon transportu için etkili bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

6.4. Taşıyıcı Türü Etkisi

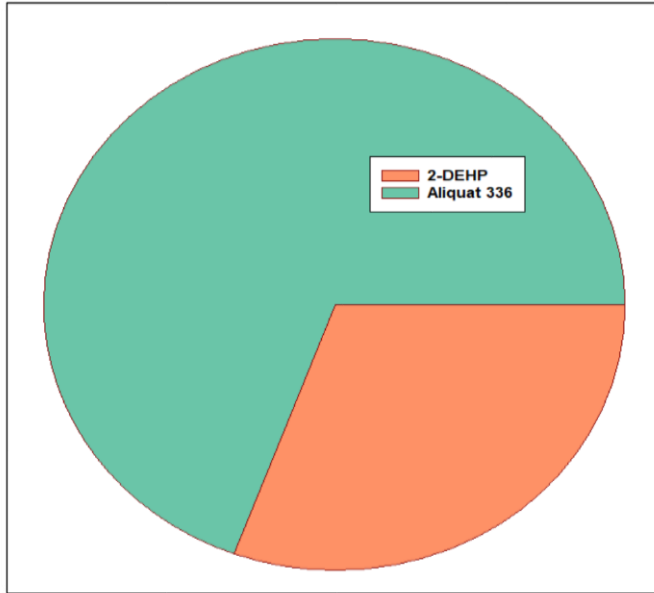
Au (III), Cd (II), Cr (VI), Cu (II), Pd (II), Pt (IV), küçük sakkaritler, amino asitler ve laktik asit gibi hedef analitlerin taşınmasında sıklıkla kullanılan Aliquat 336 çalışmamızda da tercih edilmiştir. 8 ila 10 arasında karbon zincirine sahip alkil grupları içeren kuaterner amonyum bileşiklerinden Aliquat 336, sulu fazdaki metal iyonu ile kompleks oluşturarak

anyon değiştirici şeklinde görev yapmaktadır (Nghiem ve diğ., 2006). Çalışmamızda başka bir taşıyıcı türü olarak kullandığımız di- (2-etilheksil) fosfat (DEHP), SLM-EME prosesinde elde edilen kinetik verilerden de anlaşılacağı gibi Aliquat 336 kadar başarılı olamamış ve yeterince verim elde edilememiştir.

Çizelge 6.7. Cr(VI) transportuna taşıyıcı türünün etkisi.

Taşıyıcı Türü	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Aliquat 336	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
2-DEHP	0,4956	1,3509	0,1486	24,2742

Donör faz: 0,1 M HCl’de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende hazırlanmış 3×10^{-2} M Aliquat 336 ve 2-DEHP, akseptör faz: 0,01 M NaOH, uygulanan potansiyel: 50 V, akım: 0,3A, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



şekil 6.9. Aliquat 336 ve 2-DEHP taşıyıcılarının geri kazanım faktörü (RF) grafiği.

Geri kazanım faktörü transport deneyleri için belirleyici bir unsur olarak kabul edilir. Genellikle polimer içerikli membranlar da plastikleştirici olarak ya da çözücü olarak da kullanılan 2-DEHP suda znebilmesinden dolayı yüksek akıma ve kararsız bir SLM-EME sistemine neden olur. Bu nedenle de taşıyıcı olarak tercih edilmemektedir. Çizelge 6.7. ve

şekil 6.7.'deki kinetik verilerdeki bu düşüklük 2-DEHP'nin Aliquat 336'ya göre daha az verimli olduğunu göstermektedir.

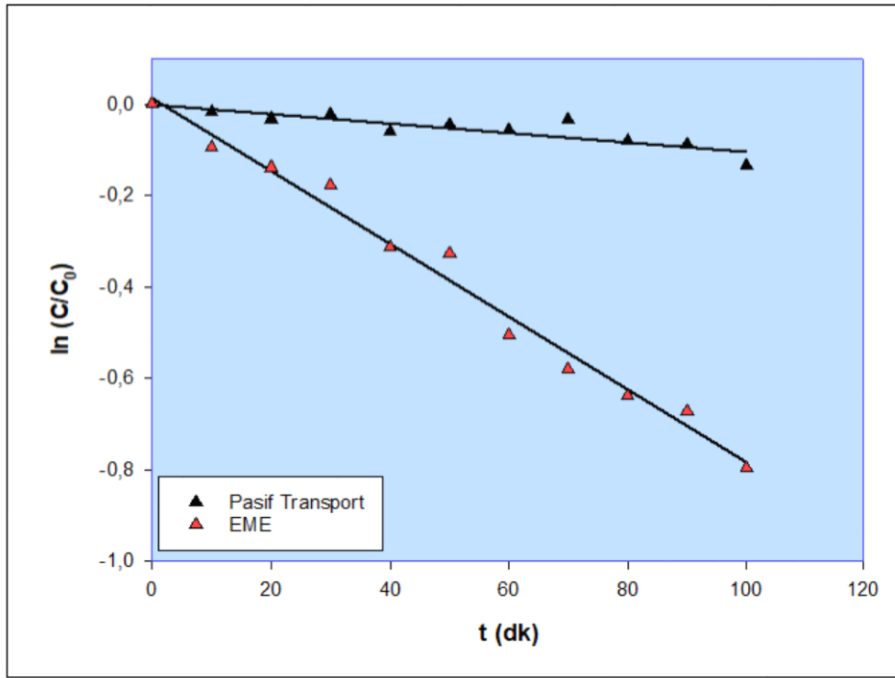
6.5. Cr(VI) Transportunda Pasif Difüzyon – EME Etkisi

SLM'lerde kütle transportu kolaylaştırılmış transport olarak adlandırılır. Kolaylaştırılmış transport düşük konsantrasyonlu donör fazından taşınımı sağlanan hedef türlerin daha yüksek konsantrasyonlu akseptör çözeltisine taşınmasına izin vermektedir. Bu taşınım da herhangi bir ekstra kuvvete (basınç, elektrik kuvveti gibi) ihtiyaç duyulmamaktadır. Türler ekstrakte edilirken donör fazdan akseptör faza nicel olarak taşınımı sağlanmaktadır. EME uygulamalarında ise harici bir güç kaynağı kullanılarak hedef analitlerin numuneden seçici olarak ayrılması sağlanmaktadır. EME'nin diğer ekstraksiyon türleriyle kıyaslandığında kısa bir zaman zarfında kararlı hale erişip işlemi tamamlaması önemli bir avantaj olarak kabul edilir.

Çizelge 6.8. Transport türlerinin Cr(VI) taşınımına etkisi.

Transport Türü	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Pasif Transport	0,1726	0,4706	0,0518	12,6003
Elektromembran	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende hazırlanmış 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, elektromembran transport türünde akım: 0,3 A, uygulanan potansiyel: 50 V, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



Şekil 6.10. Farklı ekstraksiyon sistemleri için $\ln (C/C_0) - t$ grafiği.

Çizelge 6.8.'deki veriler ışığında oluşturulan Şekil 6.8. incelendiğinde pasif difüzyon sisteminde yani prosese dışarıdan herhangi bir kuvvet uygulanmadan sadece karıştırma hızıyla gerçekleştirilen çalışmada EME prosesine kıyasla çok düşük verimler elde edilmiş olduğu açıkça görülmektedir.

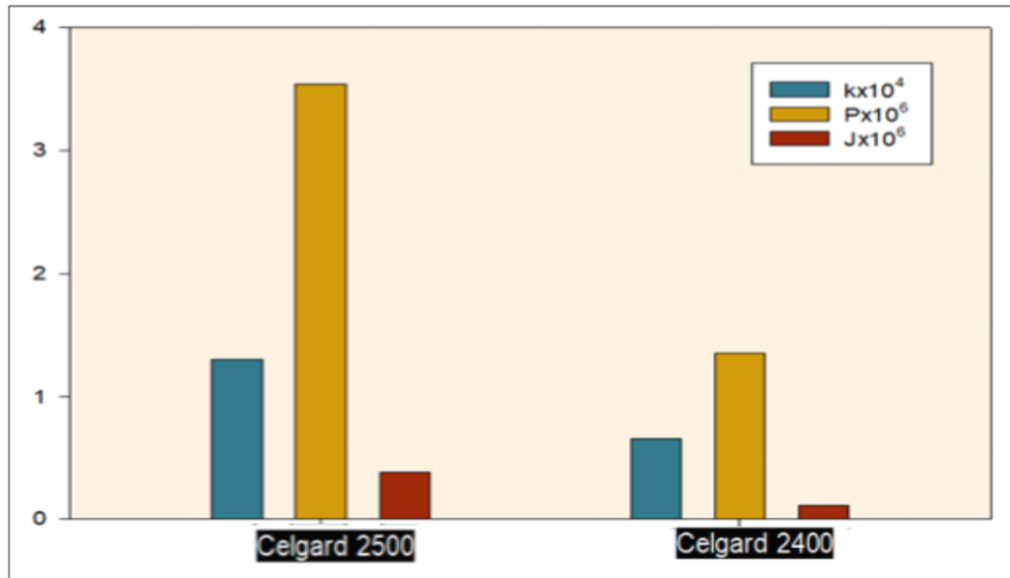
6.6. Celgard 2500 ve 2400 Destek Tabakalarının Cr(VI) Taşınımına Etkisi

SLM-EME transport çalışmalarında, polimerik destek tabakasının transportun verimine etkisini incelemek amacıyla transport deneyleri iki farklı (Celgard 2400 ve Celgard 2500) destek tabakaları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki destek tabakası için optimum şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kinetik veriler Çizelge 6.9.'da verilmektedir.

Çizelge 6.9. Optimum koşullarda Celgard 2400 ve 2500 destek tabakaları için kinetik veriler

Destek Tabakası	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Celgard 2500	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
Celgard 2400	0,6660	1,3532	0,1110	34,3422

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 ve 2400 model membranlarda taşıyıcı olarak kerosende hazırlanmış 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, akım: 0,3 A, uygulanan potansiyel: 50 V, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 K, transport süresi 100 dk.



Şekil 6.11. Celgard 2500 ve 2400 model membranların k-P-J değerleri

Çizelge 6.9. ve Şekil 6.9'deki verilere bakıldığında Celgard 2500 için hesaplanan kinetik değerlerin daha yüksek olduğu netlikle görülmektedir. Bu noktada Celgard 2500 ve Celgard 2400 model membranlar için gözeneklilik ve gözenek çap oranlarına bakmak gereklidir.

Çizelge 6.10. Celgard 2400 ve 2500 destek tabakalarına ait bazı özellikler.

Destek Tabakası Türü	Celgard 2500	Celgard 2400
Materyal	Polipropilen (PP)	Polipropilen (PP)
Gözeneklilik oranı	%55	%41
Gözenek boyutu	0,209 μ x 0,054 μ	0,117 μ x 0,042 μ
Kalınlık	25 μ	24 μ

Çizelge 6.10.'da Celgard 2500 polimerik destek maddesinin gözeneklilik değerlerinin Celgard 2400'den daha yüksek olduğu ve çalışma verileriyle de sonuçların birbirlerine uyumlu olduğu görülmektedir. Gözeneklilik değerinin daha yüksek olduğu Celgard 2500 destek tabakasıyla yapılan deneysel çalışmalarda, daha yüksek verilere bununla birlikte de daha yüksek ekstraksiyon geri kazanımı elde edilmiştir.

7. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Dünya üzerindeki insan sayısının artmasıyla birlikte artan ihtiyaçlar buna bağlı olarak hızla gelişen endüstri yaşam kaynağımız olan suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Doğal kaynakların şüursuzca kullanımının önüne geçilmezse insan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturması kaçınılmazdır. Bu tehditin önüne geçebilmek adına gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarda oldukça yüksek toksikliğe sahip Cr(VI) metal iyonunun seçimli bir şekilde uzaklaştırılması üzerinde durduk. Çalışmamızın en dikkat çekici yönü destekli sıvı membranla birlikte elektromembran prosesi kullanarak yüksek seçicilik, transport süresinin kısılması, uygulanma kolaylığı, az enerji kullanımı sayesinde ekonomik oluşu ve endüstriyel bazlı uygulamalarda kullanılabilir olmasıdır. Elektrik alan gücü altında gerçekleştirdiğimiz çalışmada çeşitli potansiyellerde (10V, 20V, 30V, 40V, 50V) ve farklı akım şiddetlerinde (0,1A, 0,2A, 0,3A, 0,4A), farklı taşıyıcı derişimleri (1×10^{-2} M, 2×10^{-2} M, 3×10^{-2} M, 4×10^{-2} M), farklı çözücülerde (kerosen, 2-NPOE, kloroform, diklorometan), farklı proseslerde (pasif difüzyon, EME), değişik taşıyıcılarda (Aliquat 336, 2-DEHP) optimum şartlarda Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek tabakalarının transporta olan etkileri incelenmiş ve bu parametrelerin önemi vurgulanmıştır. Çalışmada belirli sürelerde alınan numunelerin konsantrasyon değerleri UV cihazında tayin edilip okunmuş ve bu bilgiler doğrultusunda hız sabiti (k), akış hızı (J), geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (% RF) gibi kinetik değerler hesaplanmıştır.

Öncelikli olarak verimin en yüksek olduğu şartlar belirlenerek optimum değerler tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi transport verimine donör fazda 0.1 M HCl'deki 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisi, Celgard 2500 model membranlarda taşıyıcı olarak kerosende hazırlanmış 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör fazda ise 0,01 M NaOH çözeltisi, uygulanan voltaj 50 V ve akım değeri 0,3A uygulandığında ulaşılmıştır. Çözücü olarak 2-NPOE'nin kinetik verilerinin Kerosen'e oranla daha yüksek olduğu saptanmış fakat 2-NPOE çözücüsünün maliyetinin yüksek olması sebebiyle SLM-EME transport çalışmalarımızdan çözücü olarak kerosen tercih edilmiştir. Deneylerimizde destek tabakası olarak Celgard 2500 (membran kalınlığı 25µm, geçirgenliği %55) model polimerik membran kullanılmış olup optimum şartlarda Celgard 2400 (membran kalınlığı 24 µm, geçirgenliği %41) ile karşılaştırması yapılmıştır.

EME-SLM çalışmalarımız göstermiştir ki taşınım verimi uygulanan potansiyele, uygulanan akıma, taşıyıcı derişimi ve etkisine, çözücü etkisine ve kullanılan membran modeline oldukça bağlıdır.

Gelişen dünyada sadece kendimizi değil parçası olduğumuz dünyayı da düşünmek gerekir. Bunun için de çevre kirliliğinin önüne geçebilmek adına gerçekleştirdiğimiz çalışmada zamandan ve enerjiden tasarruf sağlayarak 100 dakika gibi kısa bir sürede, düşük enerji ve az numune hacmiyle %54,73 geri kazanım elde edilmiştir. Yapmış olduğumuz elektrik alan kuvveti altında destekli sıvı membran taşınım çalışmalarımızda, toksik metallerden Cr(VI) metal katyonunun seçimli olarak uzaklaştırılması işlemi sayesinde metal katyonlarının ayrılması ve bertaraf çalışmaları sayesinde endüstriyel tesislerin sistemlerinde bu proseslerin geliştirilerek kullanılması ekonomimiz için olumlu katkılar sağlayacağını düşünmekteyiz.

Yaptığımız taşınım çalışmalarında, özellikle akseptör faz kısmında 0,4 amper üzerindeki akım değerlerine çıkıldığında hidrojen gazının oluşturduğu hava kabarcıkları çıkmış ve bu nedenle taşmalar yaşanmıştır. İleride bu konu üzerine yoğunlaşacak araştırmacıların yüksek akım değerlerinin hidrolizi tetiklediğini aynı zamanda SLM'nin kararlılığını etkileyen bu durum sorasında donör ve akseptör fazlarının birbirine karışarak sistem için olumsuz sonuçlar doğurabileceğini unutmaması gerekir.

KAYNAKLAR

- Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C. ve Ooi, B. S. (2011). Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 870–882.
- Ayhan, N., (2015). *Destekli Sıvı Membranlarda Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi*. Yüksek lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, Pamukkale Üniversitesi, 34-54.
- Baker, R. W. (2004). Overview of Membrane Science and Technology. *In Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 1–14.
- Baker, R. W., Cussler, E. L., Eykamp, W., Koros, W. J., Riley, R. L. ve R.W. Baker, E.L. Cussler, W. Eykamp, W.J. Koros, R.L. Riley, H. S. (1991). Membrane Separation System: Recent Developments and Future Directions. *Membrane Science and Technology*, Volume 3, 1-13.
- Björkegren, S., Karimi, R. F., Martinelli, A., Jayakumar, N. S. ve Hashim, M. A. (2015). A New Emulsion Liquid Membrane Based on a Palm Oil for the Extraction of Heavy Metals. *Membranes*, 168–179.
- Çalık, G., Aytaç, A. ve Alpoğuz, H. K. (2020). Destekli Sıvı Membranlar İle Cr(Vi) Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 8(3), 696–707.
- Carolin, C. F., Kumar, P. S., Saravanan, A., Joshiba, G. J. ve Naushad, M. (2017). Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2782–2799.
- Castillo, E., Granados, M. ve Cortina, J. L. (2002). Liquid-supported membranes in chromium(VI) optical sensing: Transport modelling. *Analytica Chimica Acta*, 464(2), 197–208.
- Chang, S. H., Teng, T. T. ve Ismail, N. (2011). Soybean Oil-Based Bulk Liquid Membrane for Simultaneous Extraction and Stripping of Cu(II) from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Science and Development*, 389–393.
- Chrisstoffels, L. A. J., De Jong, F. ve Reinhoudt, D. N. (1996). Mechanistic Studies of Carrier-Mediated Transport Through Supported Liquid Membranes. *ACS Symposium Series*, 642, 11–56.
- Dane, J. H., Topp, C. G., Flury, M. ve Gimmi, T. F. (2002). *Solute Diffusion*. First published: 01 January 2002, 65-78.

- Danesi, P. R., Reichley-Yinger, L., Cianetti, C. ve Rickert, P. G. (1984). Separation of Cobalt and Nickel by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membranes with Di(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid [Cyanex 272]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2(6), 781–814.
- Drouin, N., Kubáň, P., Rudaz, S., Pedersen-Bjergaard, S. ve Schappler, J. (2019). Electromembrane extraction: Overview of the last decade. *Trends in Analytical Chemistry*, 113, 357–363.
- Eibak, L. E. E., Parmer, M. P., Rasmussen, K. E., Pedersen-Bjergaard, S. ve Gjelstad, A. (2014). Parallel electromembrane extraction in a multiwell plate. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(2), 431–440.
- Fernández, E., Vårdal, L., Vidal, L., Canals, A., Gjelstad, A. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2017). Complexation-mediated electromembrane extraction of highly polar basic drugs—a fundamental study with catecholamines in urine as model system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(17), 4215–4223.
- Gjelstad, A., Rasmussen, K. E. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2007). Simulation of flux during electro-membrane extraction based on the Nernst-Planck equation. *Journal of Chromatography A*, 1174(1–2), 104–111.
- Gürel Levent, B. H. (2006). Liquid Membranes In Advanced Treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi* (2006/2), 30–44.
- Hansen, F. A., Jensen, H. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2020). Electromembrane extraction using sacrificial electrodes. *Analytical Chemistry*, 92(7), 5595–5603.
- Hasheminasab, K. S. ve Fakhari, A. R. (2013). Development and application of carbon nanotubes assisted electromembrane extraction (CNTs/EME) for the determination of buprenorphine as a model of basic drugs from urine samples. *Analytica Chimica Acta*, 767(1), 75–80.
- Ho, W. S. W. ve Poddar, T. K. (n.d.). New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters. *Environmental Progress*, 20(1).
- Huang, C., Chen, Z., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S. ve Shen, X. (2017). Electromembrane extraction. *Trends in Analytical Chemistry*, 95, 47–56.
- Huang, C., Gjelstad, ve A. Pedersen-Bjergaard, S. (2015). Exhaustive extraction of peptides by electromembrane extraction. *Analytica Chimica Acta*, 114–129.
- Huang, C., Gjelstad, A. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2016). Organic solvents in electromembrane extraction: Recent insights. *Reviews in Analytical Chemistry*, 35(4), 169–183.
- Huang, C., Jensen, H., Seip, K. F., Gjelstad, A. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2016). Mass transfer in electromembrane extraction - The link between theory and experiments. *Journal of Separation Science*, 39(1), 188–197.

- Izatt, R. M., Clark, G. A., Bradshaw, J. S., Lamb, J. D. ve Christensen, J. J. (1986). Macrocyclic-facilitated transport of ions in liquid membrane systems. *In Separation & Purification Reviews*, Vol. 15, Issue 1, 45-56.
- Jacob, N. ve Henrik, P. (2010). On-chip electro membrane extraction. *Journal of Membrane Science*, 881–888.
- Juang, R. S., Kao, H. C. ve Wu, W. H. (2004). Analysis of liquid membrane extraction of binary Zn(II) and Cd(II) from chloride media with Aliquat 336 based on thermodynamic equilibrium models. *Journal of Membrane Science*, 228(2), 169–177.
- Kadous, A., Didi, M. A. ve Villemin, D. (2009). Extraction of Uranium(VI) using D2EHPA/TOPO based supported liquid membrane. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280(1), 157–165.
- Kaya, A., (2014). *Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanılarak Cr (VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Denizli, Pamukkale Üniversitesi.
- Kaya, A., Onac, C. ve Alpoguz, H. K. (2016). A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 1–7.
- Kim, J. K., Kim, J. S., Shul, Y. G., Lee, K. W. ve Oh, W. Z. (2001). Selective extraction of cesium ion with calix[4]arene crown ether through thin sheet supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 187(1–2), 3–11.
- Kislik, V. S. (2010). *Liquid Membranes, Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment* Elsevier, Amsterdam, 143-148.
- Kjelsen, I. J. Ø., Gjellstad, A., Rasmussen, K. E. ve Pedersen-Bjergaard, S. (2008). Low-voltage electromembrane extraction of basic drugs from biological samples. *Journal of Chromatography A*, 1180(1–2), 1–9.
- Konczyk, J., Kozłowski, C. ve Walkowiak, W. (2010). Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination*, 263(1–3), 211–216.
- Koyuncu, I. (2018). Koyuncu, I. (2018). *Membran Teknolojileri ve Uygulamaları* (1. Baskı), T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 4-20.
- Krishna Marothu, V., Gorrepati, M. ve Vusa, R. (2013). Electromembrane extraction-a novel extraction technique for pharmaceutical, chemical, clinical and environmental analysis. *Journal of Chromatographic Science*, 51(7), 619–631.
- Lee, J., Khalilian, F., Bagheri, H. ve Lee, H. K. (2009). Optimization of some experimental parameters in the electro membrane extraction of chlorophenols from seawater. *Journal of Chromatography A*, 1216(45), 7687–7693
- Lonsdale, H. K. (1982). The growth of membrane technology. *In Journal of Membrane Science*, Vol. 10, Issues 2–3, 81–181.

- Maliva, R. ve Missimer, T. (2012). Wastewater reuse. In Environmental Science and Engineering, *Environmental Science*, 773–803.
- Merten, U. (1966). Desalination by pressure osmosis. *Desalinatio* 1(4) 297-310.
- Miretzky, P. ve Cirelli, A. F. (2010). Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1–3), 1–19.
- Nawaz, R., Ali, K., Ali, N. ve Khaliq, A. (2016). Removal of chromium(VI) from industrial effluents through supported liquid membrane using trioctylphosphine oxide as a carrier. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(1), 209–220.
- Nezhadali, A. ve Rabani, N. (2011). Competitive bulk liquid membrane transport of Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Cu(II) and Mn(II), cations using 2,2'-dithio(bis) benzothiazole as carrier. *Chinese Chemical Letters*, 22(1), 88–92.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. ve Kolev, S. D. (2006a). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W. ve Kolev, S. D. (2006b). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 7–41.
- Norasikin Othman, Masahiro Goto, H. M. (2004). Liquid membrane Technology for precious metals recovery from industrial waste. *Regional Symposium on Membrane Science and Technology* 2004, 21-25.
- Nováková, L. ve Ičková, H. (2009). A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation. *Analytica Chimica Acta*, 656(1–2), 8–35.
- Onaç, C. ve Kaya, A. (2018). The removal of Cr(VI) through graphane oxide based polymer inclusion membrane. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(7), 1343–1347.
- Özbolat, G. ve Tuli, A. (2016). Ağır Metal Toksisitesinin İnsan Sağlığına Etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(23783), 502–521.
- Özgür, A. Saf. (2010). *Kromat İyonlarının Transportunun Tiyadiazin Türevi İçeren Polimer İçerikli Membran İle İncelenmesi*, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 117.
- Parhi, P. K. (2013). Supported liquid membrane principle and its practices: A short review. *Journal of Chemistry*, s305-350.
- Pedersen-Bjergaard, S. ve Rasmussen, K. E. (2006). Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: New concept for rapid sample preparation of biological fluids. *Journal of Chromatography A*, 1109(2), 183–190.

- Pedersen-Bjergaard, S. ve Rasmussen, K. E. (2007). Extraction across supported liquid membranes by use of electrical fields. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(3), 521–523.
- Petersen, N. J., Foss, S. T., Jensen, H., Honore, S., Skonberg, C., Snakenborg, D., Kutter, P., ve Pedersen-bjergaard, S. (2011). On-Chip Electro Membrane Extraction with Online. *Ultraviolet and Mass Spectrometric Detection*. 83(1), 44–51.
- Pratish, A., Kumar, A. ve Hu, Z. (2018). Adverse effect of heavy metals (As, Pb, Hg, and Cr) on health and their bioremediation strategies: a review. *International Microbiology*, 21(3), 97–106.
- Rahimi, A. ve Nojavan, S. (2019). Electromembrane extraction of verapamil and riluzole from urine and wastewater samples using a mixture of organic solvents as a supported liquid membrane: Study on electric current variations. *Journal of Separation Science*, 42(2), 566–573.
- Sastre, A. M., Kumar, A., Shukla, J. P. ve Singh, R. K. (2008). Separation & Purification Reviews Improved Techniques in Liquid Membrane Separations : An Overview. *Separation and Purification Methods*, 27(August 2012), 213–298.
- Scindia, Y. M., Pandey, A. K. ve Reddy, A. V. R. (2005). Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *Journal of Membrane Science*, 249(1–2), 143–152.
- Seidi, S., Yamini, Y., Rezazadeh, M. ve Esrafil, A. (2012). Low-voltage electrically-enhanced microextraction as a novel technique for simultaneous extraction of acidic and basic drugs from biological fluids. *Journal of Chromatography A*, 1243, 6–13.
- Seip, K. F., Jensen, H., Sønsteby, M. H., Gjølstad, A., ve Pedersen-Bjergaard, S. (2013). Electromembrane extraction: Distribution or electrophoresis, *Electrophoresis*, 34(5).
- Sellami, F., Kebiche-Senhadj, O., Marais, S., Couvrat, N. ve Fatyeyeva, K. (2019). Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity. *Reactive and Functional Polymers*, 139(January), 120–132.
- Semghouni, H., Bey, S., Figoli, A., Criscuoli, A., ve Benamor, M. (2019). Chemical Engineering & Processing : Process Intensi fication Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe fl at sheet membrane contactor. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 765-775.
- Seven, T., Can, B., Darend, B. N. ve Ocak, S. (2018). Hava ve Toprakta Ağır Metal Kirliliği. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 1(2), 91–103.
- Shestakov, K. V. ve Lazarev, S. I. (2019). Method for Calculating Rational Process Parameters for Electromembrane Purification of Industrial Solutions and Waste Water in the Chemical Industry. *Chemical and Petroleum Engineering*, 55(1–2), 63–67.
- Srivastava, N. K. ve Majumder, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), 1–8.

- Tan, X. ve Li, K. (2015). *Fundamentals of Membrane Reactors*. In Inorganic Membrane Reactors, first edition, s1-26
- Walkowiak, W. ve Kozłowski, C. A. (2009). Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes-a review. *Desalination*, 240(1–3), 186–197.
- Willems, G. J., Blaton, N. M., Peeters, O. M. ve De Ranter, C. J. (1977). The interaction of chromium(VI), chromium(III) and chromium(II) with diphenylcarbazide, diphenylcarbazone and diphenylcarbadiazone. *Analytica Chimica Acta*, 88(2), 345–352.
- Zargar, B., Parham, H. ve Hatamie, A. (2016). Hollow Fiber Liquid Based Microextraction of Nalidixic Acid in Urine Samples Using Aliquat 336 as a Carrier Combined with High-Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 54(2), 257–263.
- Zawierucha, I., Nowik-Zajac, A. ve Kozłowski, C. (2019). Application of Cr(VI) transport across the polymer inclusion membrane with calixresorcin[4]arene derivative as ion carrier. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 6395(Vi).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÇALIK, Gamze
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 11.05.1989, Bursa
 Medeni hali : Evli
 Telefon : 0 (541) 884 69 35
 e-mail : gcalik@pau.edu.tr



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Bölümü	Devam ediyor.
Lisans	Ahi Evran Üniversitesi / Kimya Bölümü	2014
Lise	Şükrü Şankaya Anadolu Lisesi	2007

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Pamukkale Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2015-2017	MEB	Ücretli Öğretmenlik

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Çalık, G., Aytaç, A. ve Alpoğuz, H. K. (2020). DESTEKLİ Sivi Membranlar İle Cr(VI) Metal Katyonunun ElektromembranEkstraksiyonu. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 8(3), 696–707.

Hobiler

Kitap okumak, Yürüyüş, Film izlemek



GAZİ GELECEKTİR..