

45185

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSÜLFONLANMIŞ İYON DEĞİŞTİRİCİ  
MEMBRANLARDAN AMİNLERİN  
DİFÜZYONU**

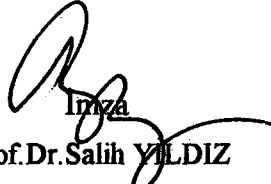
AYSEL KELEŞ (ÇİMEN)  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
KONYA - 1995


T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİSÜLFONLANMIŞ İYON DEĞİŞTİRİCİ  
MEMBRANLARDAN  
AMİNLERİN DİFÜZYONU**

AYSEL KELEŞ (ÇİMEN)  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 10 Temmuz 1995 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr. Salih YILDIZ  
(Danışman)

  
Doç. Dr. Erol PEHLİVAN  
(Üye)

  
Doç. Dr. İbrahim KARATAŞ  
(Üye)

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ POLİSÜLFONLANMIŞ İYON DEĞİŞTİRİCİ MEMBRANLARDAN AMİNLERİN DİFÜZYONU

AYSEL KELEŞ (ÇİMEN)

Selçuk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Salih YILDIZ  
1995, Sayfa 24

Jüri: Prof.Dr.Salih YILDIZ  
Doç.Dr.Erol PEHLİVAN  
Doç.Dr.İbrahim KARATAŞ

Bu çalışmada polisülfonlanmış iyon değitirici membranlarda (ICE 450) anilin, p-klor anilin ve p-nitroanilin'in geçirgenlik ve difüzyon özellikleri 25 °C de, pH'nın fonksiyonu olarak incelendi. Bu bileşiklerin geçirgenliklerinin receiver çözeltinin pH 1 olduğu zaman arttığı bulundu. Aminlerin membran/çözelti dağılımı ve diffüzyon modelleri, aminlerin elektrofilik grupları, moleküler büyüklüğü ve bazikliğine bağlı olarak ve akış verilerine uygun olarak düzenlendi. Membranlarda difüzyon hızının receiver fazdaki çözeltinin pH sınır düşmesi ve aminlerin bazikliğinin artışına bağlı arttığı tespit edildi. Deneylede ölçülen difüzyon parametrelerinin tahmin edilen davranışla iyi bir uyum gösterdiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: İyon değitirici membranlar, polisülfonlanmış membranlar, difüzyon, permeabilite, amin.

**ABSTRACT**  
Master Thesis

**DIFFUSION OF AMINES THROUGH POLYSULFONATED  
ION-EXCHANGE MEMBRANES**

Aysel KELEŞ (ÇİMEN)  
Selçuk University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Salih YILDIZ  
1995, Page: 24

Jury: Prof.Dr.Salih YILDIZ  
Doç.Dr.Erol PEHLİVAN  
Doç.Dr.İbrahim KARATAŞ

The permeabilities and diffusion behaviour of aniline p-chloroaniline and p-nitroaniline were investigated in polysulfonated ICE-450 ion exchange membranes as a function of pH at 25°C. Permeabilities for these compounds were increased when the receiver solution pH 1. The models of membrane/solution distribution and diffusion of amines, as a controlling factor to the membrane permselectivity in term of basicity values, molecular size and electrophilic groups of amines, were correlated consistently with the flux data, as well as with the estimated membrane permselectivity parameters. The transport rate on the membranes increases with the increasing basicity of amines and lower pH in the receiver side of solution. It is shown that the diffusion parameters measured on single component experiments provide good prediction behaviour.

Key words: Ion exchange membranes, polysulfonated membrane, diffusion, permeability, amine.

## TEŞEKKÜR

Tez konusunun seğimi, ęalıřılması ve hazırlanması esnasında büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın hocam Prof.Dr. Salih YILDIZ'a en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Ayrıca ęalıřmalarım esnasında yakın ilgi ve büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERSÖZ'e de teşekkür ederim.

KONYA 1995

Aysel KELEŞ (ÇİMEN)

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR .....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
1.GİRİŞ .....	1
1.1.Membranlar Arası Diffüzyon.....	3
1.1.1.Self Diffüzyon ve İzotopik Diffüzyon.....	4
1.1.2.Bir Elektrolitin Diffüzyonu.....	9
1.2.Tezin Amacı.....	10
2.DENEYLER .....	12
2.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	12
2.2.Kullanılan Aletler ve Metot .....	12
3.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	14
4.KAYNAKLAR.....	23
5.ÖZGEÇMİŞ.....	25

## 1. GİRİŞ

İyon değiştirici membranların hazırlanması ve kullanılması yaklaşık otuz yıl önce ortaya atıldı. Buna rağmen, membran teorileri çoğu iyon değiştirici sistemlerden ve hatta çoğu kompleks olaylardan daha fazla gelişmektedir. Bu bakımdan membranlar üzerinde deneysel ve teorik çalışmalar fizikçi ve kimyacılar için özel bir çalışma alanı olmuştur.

İyon değiştirici membranların en önemli özelliği onların fevkalade elektrokimyasal özelliğe sahip olmasıdır. İyon değiştirici membranların fizyolojik membranlara basit model olarak kullanılması için bir çok çalışmalar yapılmıştır.

Membran teknolojisi son yıllarda çok iyi geliştirilmiş ve membran prosesleri kimyasal ve farmokolojik teorilere önemli bir uygulama alanı olmuştur. Bu önem moleküler ve iyonik akışlar arasındaki ilişkinin iyi bir şekilde anlaşılmasından kaynaklanmaktadır. Bu anlaşılma Onsager tarafından önerilen tersinmez proseslerle ilgilidir. Prigogine, DeGroot, Mazur, Fitts ve diğer araştırmacılar tarafından kendiliğinden oluşan prosesler ile termodinamik kurallara uyduğu gösterilmiştir. Onsager, akışlar ve uygulanan kuvvetler arasında (dengeye yakın) doğrusal bir ilişkinin olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda aynı araştırmacı konsantrasyon, basınç ve elektriksel potansiyel gradientlerini içine alan termodinamik kuvvetlerin Fick, Poiseuill ve Ohm'un deneysel metodları ile aynı benzer sonuçları gösterdiğini ifade etmiştir.

Son yıllarda membran teknolojisinin sanayide kullanımı başarılı bir şekilde geliştirilmiş ve gün geçtikçe de önemi artmaktadır. İyon değiştirici membranlar, hidrometalurjide, eczacılıkta, desalination (tuzdan arındırma), kimyasal maddelerin ayrılma ve saflaştırılmasında, electrodializ, ultrafiltrasyon, gaz difüzyon çalışmaları ve genetik mühendisliği gibi alanlarda kullanılmaktadır.

İyon değiştirici membranların en önemli özelliği elektro kimyasal niteliklere sahip olmasıdır. Son yıllarda kimyasal teknolojiye, kimyasal ve mekanik yönden dayanıklı iyon değiştirici membranlar ve bunlarla ilgili yeni termodinamik ve fizikokimyasal işlemler üzerinde çalışılmaktadır. Bu işlemlerin gelecekte daha da önem kazanacağı tahmin edilmektedir.

İyon değiştirici membranlar, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri dolayısı ile iki çözeltili arasında bir barrier gibi hareket etmektedir. Bunların en önemli özelliği zıt iyon, benzer iyon ve nötral moleküllerin elektrik iletkenlikleri için geçirgenlik özelliği taşımasıdır. Post treatment olarak patentlenen ICE-450 membranların karakterizasyonu, difüzyon prosesleri ve değişik model transport çalışmaları konunun önemini artırmaktadır.

Bu çalışmada sentetik olarak elde edilen ICE-450 supported polysulfone ve ICE-450 unsupported polysulfone (Gelman Sciences Ltd., U.K.) membranların ve Dialysis tube (Spectrum Medical Industries Inc., wet cellulose dialysis tubing in 1% sodium azide, cotton cellulose, 0.05 mm thick, nominal mol. wt. cutoff of 3,500) membranların transport özellikleri incelenecektir. Buradan aromatik aminlerin difüzyon ve geçirgenlik katsayılarının tayini ve iyon transport mekanizmasının aydınlatılması amaçlanmaktadır.

ICE-450 membranları kuvvetli asidik katyon değiştirici poliulfon ve mikropor membranlardır. Bu membranlar iyi bir iyon değişimi kapasitesine ve kuvvetli bir mekanik dirence sahiptirler ve post treatment işlemlerinde kullanılan patentli membranlardır. Çalışmada aynı zamanda dializ membranlar ile karşılaştırılması yapılacaktır.

Bu çalışmada post treatment prosesleri için patentlenmiş olan membranların transport özellikleri, difüzyon ve geçirgenlik katsayıları borosilikat difüzyon diyafram hücresi kullanılarak hesaplanacaktır.

Polimerik membranlar endüstriyel uygulamalarda pek çok uygulama alanı bulmuş olmalarına rağmen transport özellikleri hakkında bir çok soru hala cevaplanamamıştır (1-4). Membran uygulamalarında membranın yapısı ve transport özellikleri arasındaki detaylı, önemli ilişkileri anlamak ve geliştirmek önemlidir. Nafion membranlarında molekül ve iyonların difüzyonu hakkında epeyce çalışma mevcut olup (5-8), buna rağmen iyon değiştirici membranlarda organik bileşiklerin difüzyonu ile ilgili sadece bir kaç çalışma mevcuttur (9-12). Bu çalışmada, ICE-450 membranlarında aminlerin transportu farklı pH çözeltilerinde araştırılmıştır.

İyon değiştirici membranlarda düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin transport özellikleri son zamanlarda araştırılmış ve araştırmalara devam edilmektedir.



Düşük molekül ağırlıklı organik maddelerin (10) ve amino asitlerin (9) transport hızı sudan hızlı olup çözeltinin pH sına oldukça bağımlıdır. Buna ilavaten transport için gerekli olan aktivasyon enerji ısı basit difüzyon için beklenenden daha yüksektir (13).

### 1.1. Membranlar Arası Difüzyon

İyon değiştirici membranların karakteristik bir özelliği benzer iyonları ve zıt yüklü iyonları geçirmede büyük farklılık göstermesidir. Bu olay seçici geçirgenlik (permselectivity) olarak tanımlanabilir. Daha da ileri membranın elektrolit ve non elektrolitlerin difüzyonuna karşı gösterdiği dirençte de büyük farklılık vardır.

İyonik bir türün difüzyon yolu ile geçişi bağımsız bir olay değildir. Herhangi bir iyonik oluş bir elektrik yük transferini gerektirir. Elektrik akımının söz konusu olmadığı bir durumda bu iyonik transferin bir ya da daha çok iyonik oluşla dengelenmesi gerekir. Akışların dengelenmesi, difüzyon işleminde meydana gelen elektrik potansiyel gradienti (difüzyon potansiyeli) ile sağlanır. Buna karşılık elektrolit olmayan bir maddenin difüzyonu bir yük transferi gerektirmez. Bu yüzden diğer akışlarla dengelenmesi söz konusu değildir. Akışların bu karakteristikleri membrandaki difüzyon potansiyelinin etkisi ve zıt iyonunun seçimli olarak geçirilmesi (difüzyonu) membran sistemlerindeki difüzyon olaylarının anlaşılması bakımından anahtardır (14).

Bazı durumlarda, sistemin davranışı sadece membran içinde meydana gelen olaylarla tayin edilmez. Çözeltilerde konsantrasyon seviyesi, çözelti karıştırılarak üniform bir halde tutulur. Çözeltinin çalkalanması membran yüzeyine yapışık filmler şeklinde bulunan Nerst difüzyon tabakalarını etkilemez. Çözeltinin bir tarafından diğer tarafına geçiş hızı ya membran ya da film tabakaları tarafından kontrol edilir. Membran tarafından kontrol edilmesi "membran difüzyon kontrolü" film tarafından kontrolü ise "film difüzyon kontrolü" olarak adlandırılır. Etkilenen sadece difüzyon hızı değil, aynı zamanda çözeltiler arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır. Aşırı derecede şiddetli karıştırma bile difüzyon kontrolünü yenmede yeterli olmayabilir. Bu gibi durumların teorik açıklaması filmlerin etkisini de kapsmalıdır (14).

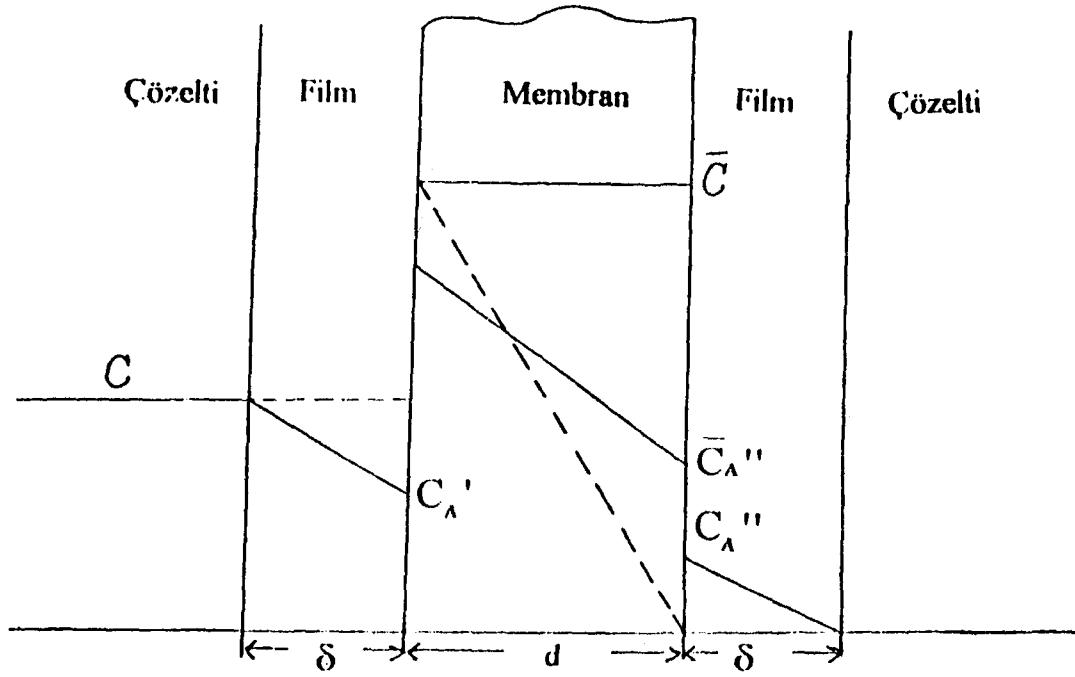
Membran içinden çözücünün göçü (osmos) enteresan bir olaydır. Osmosla ilgili anormal davranış ve iyonik difüzyon üzerine etkisi ile oldukça küçük olan iyon değiştirici membrandaki difüzyon etkisi burada ele alınmayacaktır.

Aşağıda membran yüzeylerinin düzlemsel ve birbirine paralel olduğu ve membran kesitinin uniform olduğu farzedilecektir. Bu çokça kullanılan diskler, şeritler homojen silindirik tamponlar için geçerlidir. Fakat konik tamponlar ve düzensiz görünümlü maddeler için doğru değildir (14).

Buna göre membran yüzeyindeki tüm akışlar normaldir, (tek boyutlu difüzyon) ve kararlı halde sabittir. Buna göre vektörler yerine mutlak değerler ve tedrici (gradientler) değişimler yerine differansiyel büyüklükler ( $d/dx$ ) kullanılabilir ( $x$ =Membran yüzeyleri arasındaki aralık).

### **1.1.1. Self-difüzyon ve İzotopik Difüzyon**

Önce, dengedeki bir sistemde membrandan geçen herhangi bir türün (benzer iyon, zıt iyon veya non elektrolit) self difüzyonunu inceleyelim. Böyle bir sistemde self difüzyonu ele alınan bir türün moleküllerinin membranın bir tarafındaki çözeltiden diğer tarafındaki çözeltiliye kendiliğinden difüzyonu olarak tanımlanır. Doğal olarak self difüzyon her iki yönde aynı anda meydana gelir.



Şekil 1: Kararlı halde benzer iyon konsantrasyonunun iyon değiştirici membran içinden izotopik difüzyonu

Tüm çizgi : Kısmi film difüzyon kontrolü

Kesikli çizgi : İdeal membran difüzyon kontrolü.

Şekilde de görüldüğü gibi A ile gösterilmiş moleküllerin membranın solundan sağına doğru akışını göz önüne alalım. Sistem dengede olduğundan aktivite katsayısı gradienti, elektrik potansiyeli gradienti ve basınç gradienti ile konveksiyon meydana gelmez. Bu nedenle

$$J_i = (J_i)_{diff} + (J_i)_{el} + (J_i)_{conv}$$

$$= -D_i(\text{grad } C_i + z_i C_i \frac{F}{RT} \text{grad } \phi + C_i \text{grad } \ln f_i) + C_i v \quad (1)$$

şeklinde verilen akış denklemi A molekülleri için

$$J_A = -D \frac{dC_A}{dx} \quad (2)$$

şeklinde indirgenir. Bu eşitlikte D, ele alınan türün self difüzyon katsayısıdır. Bu bağıntı hem membranlarda hem de filmlerde geçerlidir. Aynı zamanda kararlı durumda membran

ve filmlerdeki akışlar eşittir.  $J_A = -D \frac{dC_A}{dx}$  eşitliğinin integrasyonu ve membran ve filmdeki akışların eşitlenmesi ile

$$J_A = D \frac{dC - C_A'}{\delta} = D \frac{\bar{C}_A' - \bar{C}_A''}{d} = D \frac{C_A''}{\delta} \quad (3)$$

Bağıntısı elde edilir. Bu eşitlikte ' ve '' indisleri soldaki ve sağdaki membran/film ara yüzeyini gösterir. - ile gösterilen büyüklükler membran fazı gösterir.  $\delta$ : film kalınlığı, d:membran kalınlığı, C:ele alınan türün konsantrasyonunu gösterir.

Faz sınırındaki denge şartları

$$\frac{C_A'}{C} = \frac{\bar{C}_A'}{C} \quad \frac{C_A''}{C} = \frac{\bar{C}_A''}{C} \quad (4)$$

bağıntıları ile verilir. (Bu işlemde difüzyona yüzeyler arası bir direncin olmadığı kabul edilmiştir.) 3 ve 4 eşitliklerinden Self difüzyon akışı için

$$J_A = - \frac{\bar{D} \cdot \bar{C}}{d \left( 1 + 2DC \frac{\delta}{DCd} \right)} \quad (5)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntı difüzyona uğrayan türlerin benzer iyon, zıt iyon ve non elektrolit olmasına bakılmaksızın bütün hareketli türlere uygulanır. Uygulamada self difüzyon membranın bir tarafında çözeltiye ilave edilen eser halindeki izotopik türün tesbit edilmesiyle ölçülür.

Self difüzyon geçirgenlik ve seçici geçirgenlik

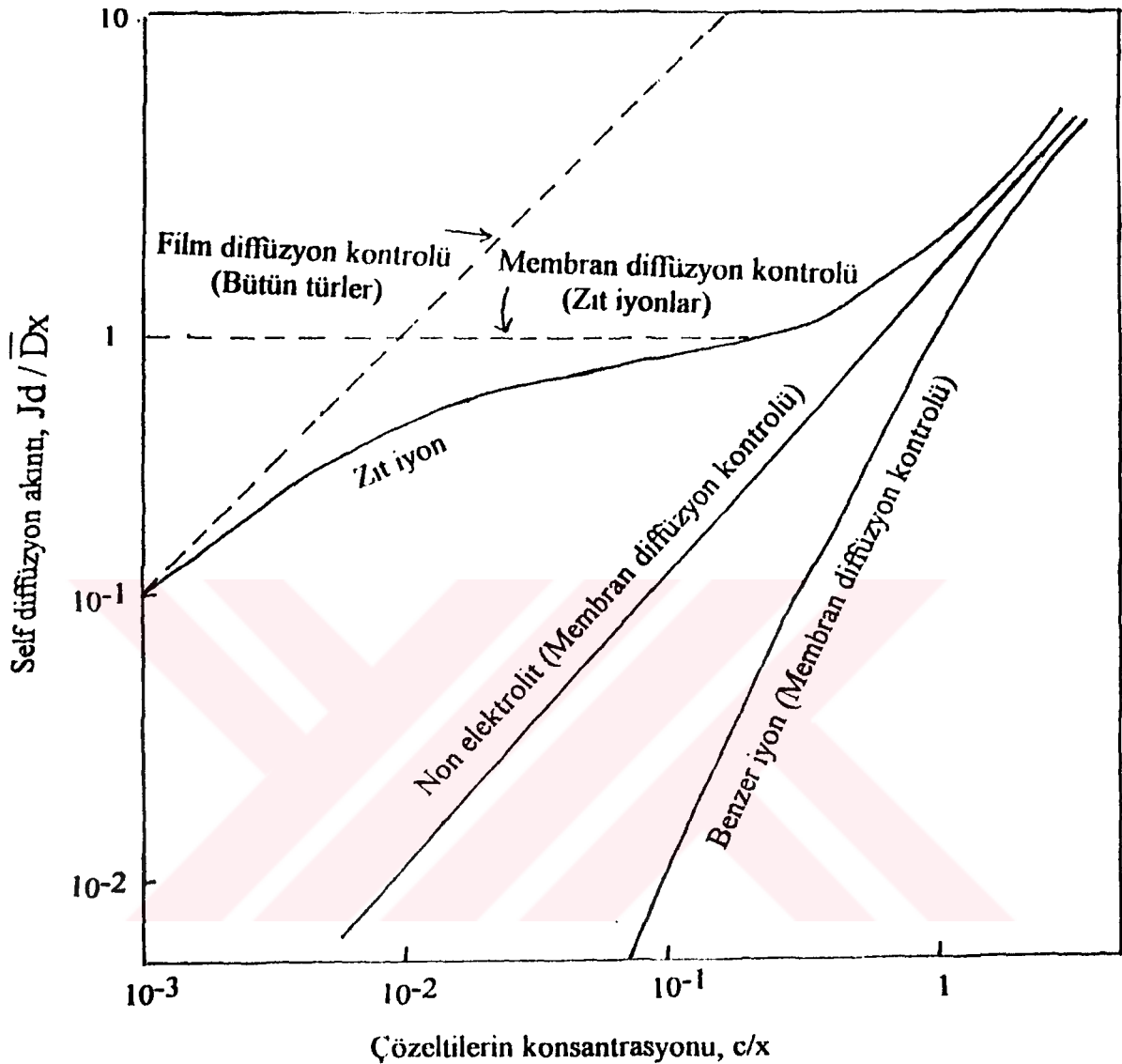
İyon değiştirici membranların geçirgenlikleri benzer iyon zıt iyon ve non elektrolitler için oldukça farklıdır. Sabit iyonik grupların konsantrasyonu yüksek ve çözeltiler seyreltik olduğu zaman farkın oldukça fazla olduğu söylenir.

$$\frac{DCd}{DC\delta} \gg 2 \quad J_A = \frac{\bar{DC}}{d} \quad (6)$$

$$\frac{DCd}{DC\delta} \ll 2 \quad J_A = \frac{DC}{2\delta}$$

Eşitliklerine göre hız kontrolü olarak meydana getirilen membran difüzyonu; self difüzyon katsayısı ve membrandaki türlerin konsantrasyonu ile doğru ve membranın kalınlığı ile ters orantılıdır. Verilen bir membranda farklı türlerin self difüzyon katsayıları genellikle aynı büyüklüktedir (Kuvvetli etkileşmeler veya sterik engelleme durumları hariç). Bununla birlikte membrandaki zıt iyon, benzer iyon ve non elektrolitlerin konsantrasyonları birkaç farklı büyüklükte olabilir.

Membrandaki zıt yüklü iyonun konsantrasyonu çözeltidekinden daha büyüktür. Elektronöralite geçirgenliği nedeniyle zıt iyonların konsantrasyonu ve sabit iyonik gruplarınkinden asla küçük olmayacaktır. Bu nedenle zıt iyonun self-difüzyonu büyük olur, ve yeterince seyreltik olduğu zaman pratikçe çözelti konsantrasyonundan bağımsız olur. Bu konsantrasyon aralığında iyon değiştirici membrandan geçiş sn de  $10^{-7}$  eşdeğer mertebesinde olup, membrandaki yardımcı iyonun konsantrasyonu çözeltidekinden küçüktür. Donnan exclusion'u dolayısıyla çözeltiler seyreltik olduğu zaman çok küçük olur. Bu nedenle benzer iyonun self difüzyonu küçüktür ve çözeltilerin seyreltilmesi ile kuvvetli bir şekilde azalır (Şekil 2).



Şekil 2: Membran içinden zıt iyonların, benzer iyonların ve non elektrolitlerin self diffüzyonu.

Yukarıda verilen özelliklere sahip tipik bir membranda 0,1 N çözeltilerle dengede olan bir membranda benzer iyon konsantrasyonu  $10^{-3}$  ile  $10^{-2}$  mertebesinde. Burada, benzer iyon akışı büyüklük olarak zıt iyonunkinden kabaca üç misli daha küçüktür. Bir non elektrolitin konsantrasyonu iyon değiştiricide ve çözeltilerde aynı büyüklüktedir. Ancak, spesifik etkileşimler kuvvetli adsorpsiyona sebep olur veya gözenek etkisi adsorpsiyonu engeller. Bu nedenle non elektrolitin self diffüzyonu genellikle yaklaşık

olarak çözeltilerin konsantrasyonu ile orantılıdır. Yukarıda verilen özelliklere sahip bir membranda çözeltilerde 0,1 M non elektrolit olması halinde, non elektrolitin self difüzyonu 1 cm<sup>2</sup> membran kesiti için sn de 10<sup>-9</sup> ile 10<sup>-8</sup> mol mertebesindedir.

### 1.1.2. Bir Elektrolitin Difüzyonu

Bir membranın aynı elektrolitin iki çözeltisi arasında bulunduğu bir sistem göz önüne alalım. Elektrolit daha konsantre olan çözeltiden daha seyreltik çözeltiliye membran içerisinden diffüzenir. Elektrolitin kararlı haldeki akışı ve iyonların konsantrasyon profilleri hesaplanabilir. Film difüzyonu sadece ekstrem şartlarda hız kontrolü olabildiğinden bu işlemin tamamı membran difüzyon kontrolü olarak kabul edilir.

Bu olaylarda sadece iki hareketli iyonik tür vardır. Katyon ve anyon. Böyle sistemlerde aktivite katsayılarının değişim etkisi dikkate alınabilir ve difüzyon katsayılarının sabitliği ve tesbit edilen yük konsantrasyonunun sabit oluşuna ilişkin hiç bir kabul gerekmez. Bu şartlar altında verilen 1 numaralı eşitlik sistemleri şu şekilde verilir.

$$J_+ = -\bar{D}_+ \left( \frac{d\bar{C}_+}{dx} + z_+ \bar{C}_+ \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} + \bar{C}_+ \frac{d \ln f_+}{dx} \right) \quad (7)$$

$$J_- = -\bar{D}_- \left( \frac{d\bar{C}_-}{dx} + z_- \bar{C}_- \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} + \bar{C}_- \frac{d \ln f_-}{dx} \right)$$

$$z_+ \bar{C}_+ + z_- \bar{C}_- + \omega X = 0 \quad \text{Elektronötralite şartı} \quad (8)$$

$$z_+ J_+ + z_- J_- = 0 \quad \text{Elektrik akımının bulunmadığı kesim} \quad (9)$$

$$J_+, J_- = \text{Sabit} \quad \text{Kararlı hal} \quad (10)$$

+ ve - indisleri sıra ile katyon ve anyonu göstermektedir.

9 eşitliği sistemin davranışını anlamak bakımından özellikle çok önemlidir. Katyon ve anyon akışlarının eşdeğer olduğunu ifade eder. Akışların eşitsizliği, net bir elektrik akım transferinin olduğunu gösterir. Elektrik akımının yokluğu ise elektronötralite olduğuna delalet eder. Gerçekte, yüksek mobiliteli iyon daha hızlı hareket

etme eğilimindedir. Fakat bu difüzyon potansiyeli gibi iyonların hızını düşüren bir elektrik alan meydana getirir.

$$f_+^{z_+} f_-^{-z_-} = f_{\pm}^{z_+ - z_-} \quad (11)$$

Eşitliği kullanılarak elektrolitin ortalama aktivite katsayısı

$$(f_{\pm}^{z_+ - z_-}) \text{ ile anyon ve katyonun bağıl konsantrasyon değerleri } (\bar{X}_+, \bar{X}_-)$$

tanımlanabilir.

$$\bar{X}_+ \equiv \frac{z_- \bar{C}_+}{X} \quad \bar{X}_- \equiv \frac{-z_+ \bar{C}_-}{X} \quad (12)$$

Bir önceki eşitlikte,  $f_+$  ve  $f_-$ , iyonların tek tek aktivite katsayılarının gösterir. 7

ve 10 eşitlikleri kullanılarak

$$\begin{aligned} z_+ J_+ &= -\bar{D}_+ X \frac{a \bar{X}_+ - 1 + a \bar{X}_+ (\bar{X}_+ + \omega) d \ln f_+ / d \bar{X} + d \bar{X}_+}{b \bar{X}_+ - 1} \\ &= F(\bar{X}_+) \frac{d \bar{X}_+}{d X} \end{aligned} \quad (13)$$

eşitliği bulunur. 13 eşitliğin integrasyonu ile elektrolit akışının membran geçirgenliği,

$$z_+ J_+ = -\frac{1}{d} \int F(\bar{X}_+) dx, \quad (14)$$

eşitliği ile elde edilir.

Bu eşitliklerin daha da geliştirilmesi ile konsantrasyon profilleri elde edilebilir.

## 1.2. Tezin Amacı

Aminlerin ionomerler ile kimyasal etkileşimleri detaylı olarak belirlenmiştir. Protonlaşmış aminler katyon değiştirici polimerlerde iyon değiştirebilir ve bir katyon gibi oldukça reaktiftir. Ayrıca pH'sı 1 olan sulu çözeltiler gibi benzer davranışlar gösterir (13). Aminler katyon değiştirici polimerlerin asit formunda amonyum iyonu gibi hareket eder ve aromatik aminlerdeki  $\text{NH}_2$  grupları alifatik aminlerdekenden  $10^6$  mertebesinde daha az bazik özellik gösterir. Aminler parfüm, ilaç ve boya gibi farklı endüstriyel uygulamalarda çokça kullanılmaktadır.

ICE-450 polisulfonlaştırılmış iyon değiştirici membranlar kontrollanmış iyon değişim kapasitelerine ve harika mekaniksel nem kuvvetine sahiptir. İyon değişim



kapasiteleri yeni olup, özellikle post treatment prosesleri için patentlenmiştir. Bu yeni iyon değiştirici membranlar gerekli kimyasal kararlığa ve endüstriyel uygulamalarda ve farklı dizaynlarda gerekli olan iyon transport özelliklerine sahiptir. Teknolojide tamamen ticari hale getirmek için membranın kimyasal ve fiziksel özelliklerini tesbit etmek ve geliştirmek oldukça önemlidir.

Bu çalışmanın amacı: Transport işlemlerinde pH'nın etkisini; düşük organik moleköl ağırlıklı moleküllerin post treatment prosesleri için üretilen bu yeni iyon değiştirici membranların transport özelliklerini; bir katyon değiştirici membran ile transport sisteminde lineer fenomolojik analizlerde sonuçları esas alarak elde edilen sonuçların sistematik olarak karşılaştırılması çalışılmıştır.



## 2. DENEYLER

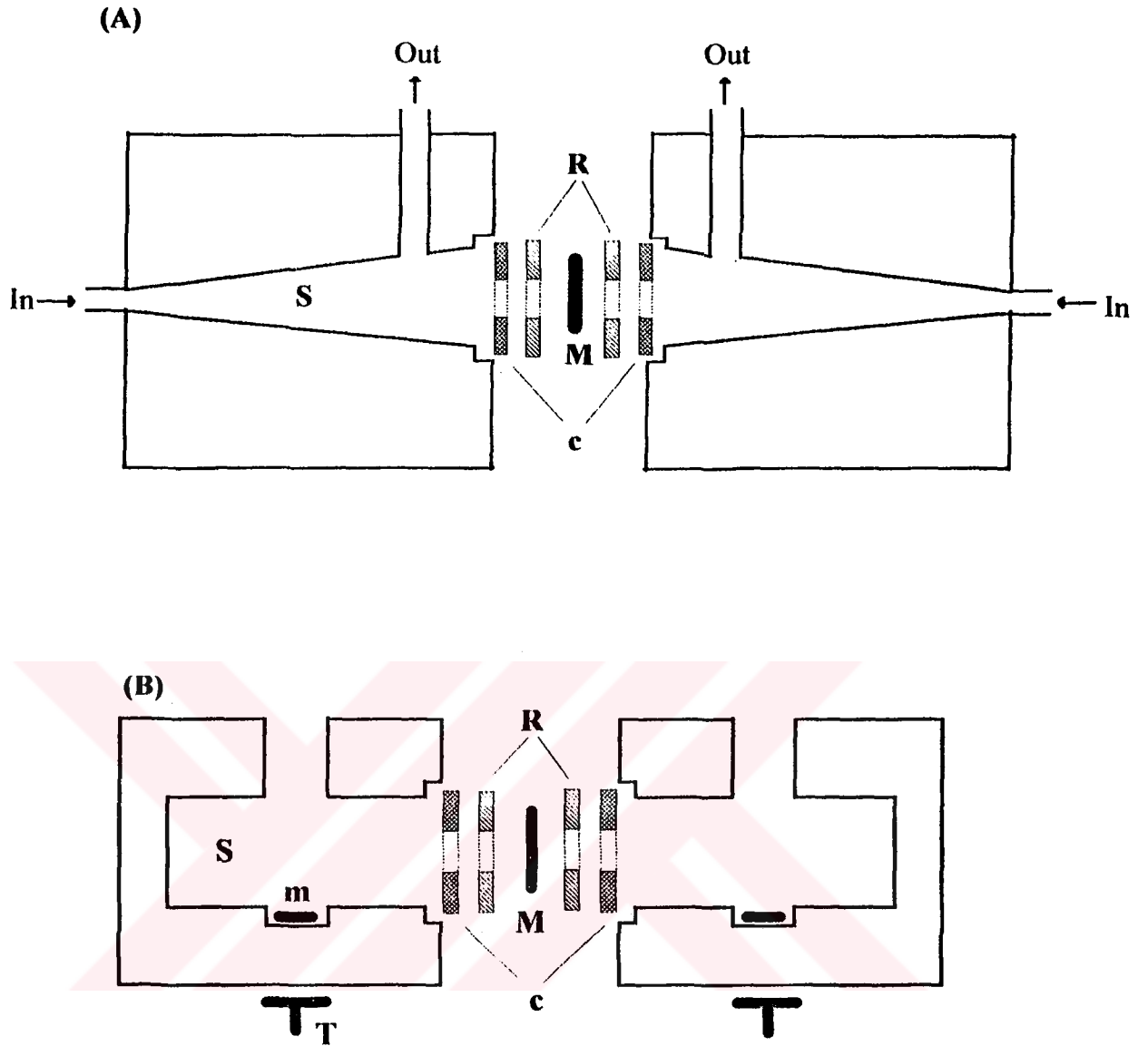
### 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bütün kimyasal maddeler Merk firmasından temin edilmiştir. Çözeltilerin hazırlanmasında deionize su kullanıldı. ICE-450 polysulfonlaştırılmış membranlar, poliester ile destekli (SA3T) ve poliestersiz (SA3S) Gelman Sciences firmasından temin edildi. Spectrapor Dialysis tube membran Specktrum Medical Industries şirketinden (0.05 mm kalınlık, 3,500 molekül ağırlığında, %1 sodyum azitte) elde edildi ve karşılaştırma amacıyla kullanıldı.

ICE-450 membranlar, mikropore membranlardır ve kuvvetli asidik polisulfon katyon değiştirici membran olup, 0.19 meq disk başına iyon değişim kapasitesine sahip, 152,4 µm kalınlıkta ve hidrojen formundadır. Hidrojen formundaki membran diskleri 1 saat suda kaynatıldı ve HCl, distile su, NaOH ve son olarak distile su ile denge haline getirildikten sonra 0.1 M HCl ile hidrojen formuna çevrildi.

### 2.2. Kullanılan Aletler ve Metod

Aminlerin difüzyonu ve geçirgenliğini ölçmek için iki bölmeli difüzyon hücresi kullanıldı. Kullanılan difüzyon hücresi borosilikat bölmelerden yapılmış olup şekilde gösterilmiştir. Membranlar iki silikon arasına konuldu ve bu silikon kapaklar iki hücre arasına konulup bağlandı ve gerekli çözeltiler ilave edildi. Her bölme başlangıç anında iyon değiştirici membran ile ayrıldı ve bölmelerin hacmi şekil A için 13 ml ve şekil B için 20 ml çözelti ihtiva ediyordu. Etkili membran alanı 2.05 cm<sup>2</sup> ve deneyler oda sıcaklığında yapıldı. Donor (verici) çözelti 0.01 mol dm<sup>3</sup> amin çözeltileri olup, receiver (kabul edici) çözeltiler olarak 1-4 pH aralığında Sülfürik asit çözeltisi kullanıldı. Deney başladıktan sonra başlangıç anında ve belirli zaman aralıklarında receiver fazdan 0.2 ml numuneler toplandı. Numuneler toplandıktan sonra hemen alındığı miktar kadar receiver faz çözeltisi sabit hacimi sağlamak açısından ilave edildi. Aminlerin konsantrasyon miktarları UV spektrofotometre ile 238 nm de anilin, 296 nm de p-klor anilin ve 290 nm de p-nitroanilin için ölçüldü.



Şekil 3 Kullanılan transport sistemleri, (A, peristaltik pompa vasıtası ile çözeltiler beslenir) ve (B, magnetik karıştırıcı vasıtasıyla). S: çözelti bölmesi; M: membran; R: silicon kauçuk conta; c: tutucu disk; m: manyetik balık; T: manyetik karıştırıcı.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Kararlı hal, donör ve receiver faz çözeltileri arasında sabit konsantrasyon gradienti ve zamana bağımsız transport hızı ile tanımlanmaktadır. Aminlerin zaman ile pH 1 deki transportu kullanılan membranlar için Şekil 4-6 da gösterilmiştir. Aminlerin membranlarda geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerleri Tablo 1 de verilmiştir. Aminlerin difüzyon katsayıları konsantrasyon ve zaman arasındaki doğrunun eğiminden eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln \frac{C_1(t_0)}{C_2(t)} = \frac{2DA}{V_1} t \quad (15)$$

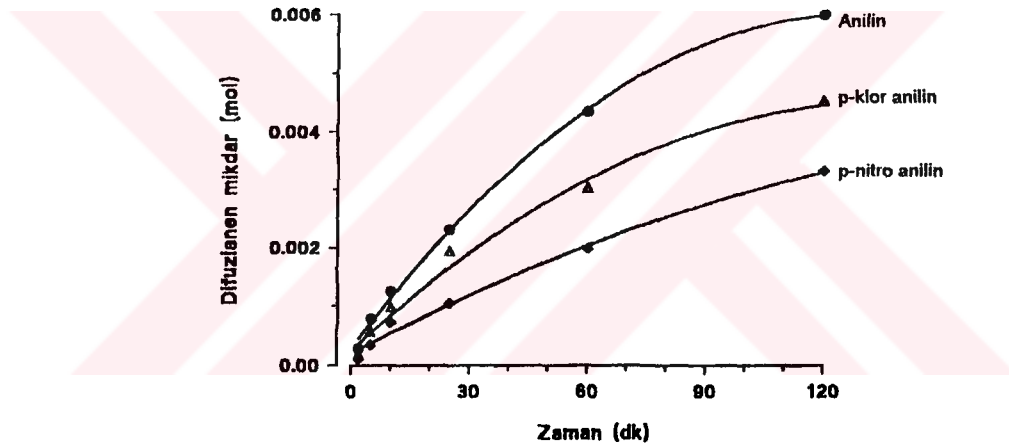
Burada,  $C_1(t_0)$  başlangıç anında bölme 1 deki çözeltinin konsantrasyonu,  $\text{mol.dm}^3$ ;  $C_2(t)$  t anında bölme 2 deki çözeltinin konsantrasyonu,  $\text{mol.dm}^3$  ve V bölme 2 deki çözeltinin hacmi,  $\text{cm}^3$ ; D difüzyon katsayısı,  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ; A membran aktif alanı,  $\text{cm}^2$ ; l membran kalınlığıdır, cm. Sistem parametrelerini tayin etmek gereklidir ki belirli toplanan çözelti hacimleri ile sistemler için eşitliğin doğru olarak uygulamasını gerçekleştirir.

Membranlarda sıvıların geçirgenliği Fick kanunu ile tanımlanır ve analiz edilir. Herhangi bir maddenin akışı (J), difüzyon katsayısı (D) ile doğru orantılıdır ve akış kuvveti  $dC/Dx$  dir. Burada C konsantrasyon ve X akışın yönündeki yer koordinatıdır. Kararlı halde,

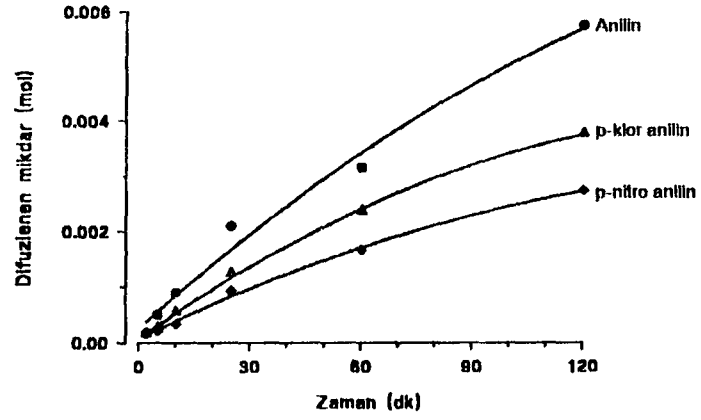
$$J = D\Delta\bar{c}/l = P\Delta c \quad P = (D\Delta\bar{c}/\Delta c)/l \quad (16)$$

burada P geçirgenliği tanımlar ve konsantrasyonun fonksiyonu olarak geçirgen bir maddenin akışını hesaplamada kullanılır.

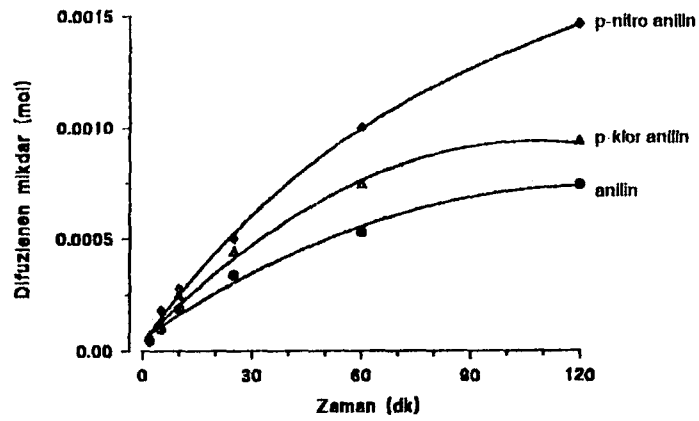
Receiver faz çözeltileri pH 1-4 aralığında sülfirik asit çözeltilerdir. Yüksek transport receiver faz çözeltisi pH 1 olduğu zaman gözlemlendi. Bu deney kaynak fazda destekleyici elektrolit olmadan dizayn edildi ve aminler açık olarak girmekte ve çözülmüş proton reaksiyonu vasıtasıyla membranı terketmektedir. Membran kaynak çözeltisi ile temasta olduğu zaman aminler protonlaşmakta veya kısmi olarak protonlaşmakta ve böylece membrana proton halinde girmekte ve iyon değişim mekanizması ile terketmektedir.



Şekil 4. Aminlerin SA3T membranında zamana bağlı olarak pH 1 de diffüzyon miktarı.



Şekil 5. Aminlerin SA<sub>3</sub>S membranında zamana bağlı olarak pH 1'de diffüzyon miktarı.



Şekil 6. Aminlerin dializ membranda zamana bağlı olarak pH 1'de diffüzyon miktarı.

Tablo 1. Membranlarda aminlerin geçirgenlikleri difüzyon katsayıları ve denge akışları

(Veriler üç kez tekrarlanan deneylerin ortalama değerleri olup standart sapmalar %5 ile 10'dur)

Membran	pH	Amin	P ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times 10^7$ )	D ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^8$ )	J ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^5$ )
SA <sub>3</sub> S	1.0	Anilin	12.0	6.17	7.00
	2.0		8.71	3.82	6.94
	4.0		7.92	3.09	6.17
	1.0	p-klor anilin	5.56	5.09	8.92
	2.0		3.93	3.05	7.21
	4.0		2.42	2.77	4.73
	1.0	p-nitro anilin	3.98	.43	9.01
	2.0		2.38	2.24	4.55
	4.0		1.69	1.27	3.38
SA <sub>3</sub> T	1.0	Anilin	11.3	5.43	9.01
	2.0		7.94	4.72	6.12
	4.0		5.57	3.82	5.71
	1.0	p-klor anilin	5.37	4.71	8.76
	2.0		4.12	3.27	7.30
	4.0		3.32	3.09	6.22
	1.0	p-nitro anilin	3.92	2.92	6.53
	2.0		3.20	2.24	5.77
	4.0		2.14	1.66	4.16

Membran	pH	Amin	P ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}\times 10^7$ )	D ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^8$ )	J ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\times 10^7$ )
Dializ	1.0	Anilin	3.14	4.40	3.67
	2.0		3.67	5.44	5.41
	4.0		5.83	5.96	8.55
	1.0	p-klor anilin	2.25	2.78	1.65
	2.0		3.09	3.35	2.78
	4.0		3.38	3.82	3.41
	1.0	p-nitro anilin	1.15	1.14	1.24
	2.0		1.41	1.51	1.55
	4.0		2.08	1.77	2.17

İyon değiştirici membranlarda aminler için transport işlemi aşağıdaki olaylara göre meydana geldiği varsayılmaktadır.

1. Aminin membran yüzeyine doğru difüzyonu. Karıştırılan sistemde difüzyon karışmayan yüzeyler arası yüzeye doğru meydana gelir (Nernst layer).
2. Membranın yüzeyinin içine doğru aminler diffüzenir ve membran fazda amonyum iyonunu oluşturmak için bir proton ile reaksiyona girmektedir.
3. İyon değişim mekanizması vasıtasıyla membran içinde amonyum iyonu diffüzenir.
4. Membran sulu faz yüzeyinde diffüzenen madde bırakılır.

Böylece, amonyum iyonu yüklenmemiş amini oluşturmak için receiver fazda membranın yüzeyinde bir proton ile reaksiyona girmektedir. Proton membranda kalmakta ve kaynak faza doğru diffüzenmektedir. Neticede amin receiver faza girmektedir. Sonuç olarak, amin membranın receiver fazında sıvı-faz yapışık seviyesine doğru diffüzenmektedir.

1 ve 4 işlemi pH veya konsantrasyonu değiştirmekle değişebilir. Membranın kaynak fazında reaksiyon çözeltinin pH sı nı düşürme ile çözünen maddenin protonlaşmasını belirli seviyeye dönüştürür. Amin reaksiyon yerine iyon değişim mekanizması ile membrana girmektedir ve membrandan çıkış işlemi receiver çözeltinin pH sı ile gerçekteşmektedir ve çıkış pH ile etkilidir. Receiver çözeltinin pH sı protonlaşma pH sından daha düşük olduğu zaman, amin iyon değişim ile membrandan çıkar. Receiver fazın pH sı düşük olduğu zaman amin difüzyonu arttığı gözlenmiştir. Aminler asidik çözeltilerde kısmen protonlaşmaktadır. Bu çözeltilerden biri metanoldur ve amini protonlaştırmak ve suda çözünürlüğünü artırmak için gereklidir. Bu durumda, membranın pH sı aminler için protonlaşma pH sından daha yüksek olacak ve aminler membran fazına doğru bir nötral molekül gibi diffüzenecektir.

Difüzyon katsayıları ve geçirgenlik %5 ile %10 arasında değiştiği bulunmuştur. Bu membranlarla ilgili karşılaştırma yapmak için herhangi bir literatür henüz mevcut değildir. Yüklü membranlar yapılarında bir çok iyonlar veya iyonlaşabilen grupları ihtiva edebilirler. Polisülfonlaşmiş iyon değiştirici membranlarda aminlerin transport hızı membran yüzeyinde protonlaşma ve protonlaşmama reaksiyonları ile kontrol



edilmektedir. Transport hızı amin membrana protonlaşma işlemi ile girip ve iyon değişim mekanizması ile membrandan çıktığı zaman en büyüktür. Aminlerin membranlarda difüzyonu incelenirken iki tür difüzyon türü dikkate alınmalıdır, bunlar katyonlar (anilinyum iyonları) ve nötral molekülleridir.

İyon değiştirici membranlarda kütle transportunun karmaşık olduğu bir çok araştırmacı tarafından bildirilmiş olup, buna ilave olarak difüzyon işleminde, şişme, hidratlaşma ve göç etkileri gibi membran içinde potansiyel dağılımın etkisi dikkate alınmalıdır. Hatta difüzyon membran içinde potansiyel dağılımı ile sebep olan lineer olmayan konsantrasyon dağılımı ile daha karmaşık bir şekil almaktadır.

Membranda aminlerin transportu için membran yapısının sulu por yapısına doğru moleküler difüzyon kabul edilmektedir ve iki bölme arasındaki basınç farkı (osmotik basıncı da içine almaktadır) deney şartlarında çok küçüktür, ısı iletimi de ihmal edilmektedir. Göç ve diğer etkiler de ihmal edilmektedir. Membranların mikropor filmler şeklinde olduğu kabul edilmektedir. Nafion membranların iyonik örgüsüne karşılık gelen mikroporlar su ve iyonik türleri içermekte olup, anilinyum katyonunun difüzyonu için gerekli olduğu düşünülmektedir.(11)

Receiver faz ortamının pH seviyesinin membranda transport hızına etkisi büyüktür ve düşük pH seviyesinde transport hızı artmaktadır. Gösterildiği gibi, transportun pKa ya bağımlı olduğu beklenmektedir ve pH'nın azalması ile transport hızının arttığı tesbit edilmiştir. Buda amino grubunun protonlaşma sebebiyle beklenmekte olup yüksek pKa değerinde aminler daha çok protonlaşmaktadır ve daha çok bazik olan amin membrana geçmekte ve aminlerin bazikliği ile Kb'nin arttığı beklenmektedir. Bu durum Şekil 7 ile uyum halindedir. Bu çalışmada pKa değerleri; anilin için 4.62, p-kloranilin için 3.81 ve p-nitro anilin için 1.0 dir. Transport işlemi aşağıdaki şekilde gözlenmiştir.

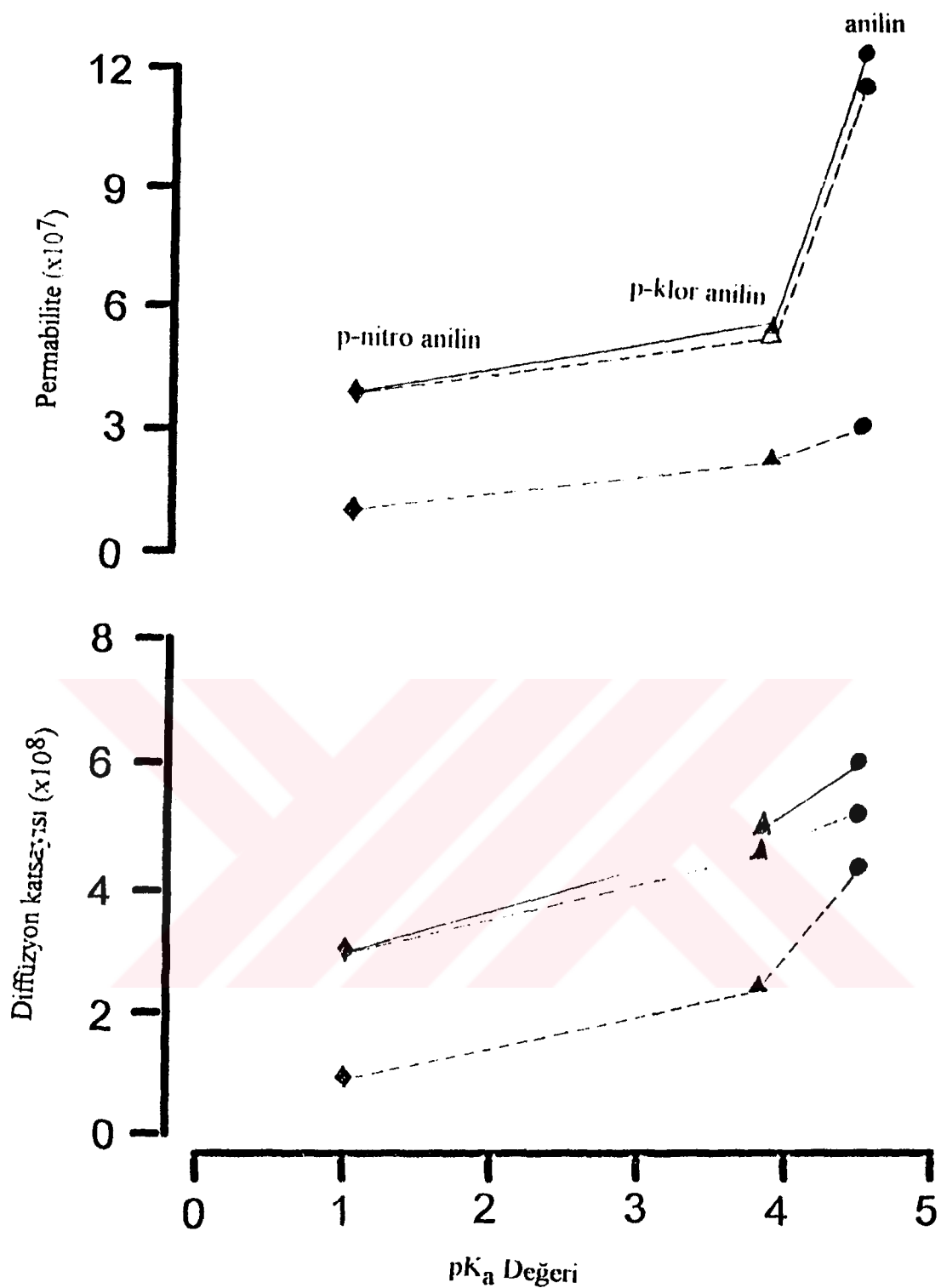
Anilin > p-kloranilin > p-nitroanilin

Bu sıralama aminlerin molekül büyüklüğü ve bazikliği ile artmaktadır. p-nitroanilindeki NO<sub>2</sub> grubu p-kloranilindeki Cl grubundan daha çok elektrofiliktir ve böylece p-nitroanilinin difüzyon hızı diğer aminlerden daha düşük olduğu bulunmuştur.

Transport datsı aminlerin her bir çözeltisi için 0.01 M konsantrasyonda sülfirik asit çözeltisine karşı elde edilmiştir. Sonuçlar her çözelti için 3 deneysel sonucun

ortalaması Tablo 1 de verilmiştir. Difüzyon katsayıları ve geçirgenlik değerleri %5 ile 10 anlamlı değerleri arasında değişmektedir. Difüzyon katsayıları ve geçirgenlik değerleri aminlerin molekül büyüklüğü ve bazik değerleri ile benzer değerde bulunmuştur. ICE-450 iyon değiştirici membranların geçirgenlik değerleri perflorosulfonylanmış iyon değiştirici membranlar ile karşılaştırıldığı zaman aynı sonuçlar bulunmuştur. Bu değerler SA3S membranda  $12.4 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  anilin için,  $5.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-klor anilin için,  $3.98 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-nitro anilin için; SA3T membranda  $11.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  anilin için,  $5.37 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-klor anilin için,  $3.92 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-nitro anilin için; perflorosulfonylanmış membranlarda ise  $6.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  anilin için,  $6.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-klor anilin için,  $7.6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  p-nitro anilin için (13) bulunmuştur. Difüzyon katsayıları  $5.09 \times 10^{-8}$  SA3S ve  $5.43 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  SA3T için bulunmuştur ve Nafion 117 perflorosulfonylanmış membran için ise (12)  $1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  bulunmuştur. Karşılaştırma ICE-450 iyon değiştirici membranlar için elde edilen değerlerin Nafion 117 membranı için elde edilen değerler ile iyi bir uyum içinde olduğu tesbit edilmiştir.

Dializ membran ile karşılaştırıldığı zaman receiver fazdaki pH'nın etkisi membranın yapısındaki fonksiyonel gruplardan dolayı ters bir şekil göstermektedir. Bu tip membranlar zayıf asit katyon değiştirici membranlar olup karboksilik fonksiyonel gruplar ihtiva etmektedir ve karboksilik gruplar pH 4 den yukarı bir değerde çözünmekte olup pKa değeri 4.1 olarak bulunmuştur (17). Membran nötral ortamda katyon değiştirici madde olarak davranış göstermekte olup, düşük pH değerinde karboksilik gruplar çözünmemektedir ve yüksüz bir diyafram gibi hareket etmektedir. Sulu çözeltinin pH sı arttığı zaman karboksil gruplar deprotona halde olur ve böylece aminlerin geçirgenliği dializ membranlar için yüksek pH değerlerinde gerçekleşmektedir.



Şekil 7. SA<sub>3</sub>S, SA<sub>3</sub>T ve Dializ membranlar için diffüzyon katsayıları ve geçirgenliğinde aminlerin pK<sub>a</sub> değerlerinin etkisi.

Sülfürik asit için ölçülen difüzyon katsayıları ve akış değerleri aminlerinkinden daha büyüktür ve buda sülfürik asitin aktiflik katsayıları değerinin aminlerden daha fazla olmasından dolayıdır. Bu gerçek  $H^+$  iyonunun hareketliliğinin amininkinden daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bir membranda membranın yükü, porozitesi, difüzyon maddenin büyüklüğü ve yükü gibi farklı faktörler de geçirgenliği kontrol etmektedir. Geçirgenlik prosesi iyon değişim ile membran fazına aminlerin girmesini ve membranın diğer tarafına difüzyonunu içine almaktadır. İyonik büyüklüğü, hidratlaşma ve diğer faktörler açıkça prosesi etkilemektedir.

Sonuç olarak, ICE-450 iyon değiştirici membranlarda aminlerin transport işlemi, protonlaşma prosesi, receiver fazdaki pH etkisi ile kontrol edilmektedir ve yapılan transport işlemi, aminlerin elektrofİL grubu, molekül büyüklüğü ve bazikliği ile de ilişkili olduğu gözlenmiştir. İleri çalışmalar için ICE-450 iyon değiştirici membranlarda aminlerin kütle transfer detaylarının hesaplanması gibi işlemler yapılmalıdır.

**KAYNAKLAR**

1. Eisenberg, A., Yeager, H.L., (1982), "Perfluorinated Ionomer Membranes" Am. Chem. Soc. Symposium Series No. 180, Chap. 14-19.
2. Keister J. C., (1986), "Total Mass Transport Through a Nonhomogeneous Membrane", J. Memb. Sci., 29, 333.
3. Sata T. and Izuo R., (1989), "Modification of Transport Properties of Ion exchange Membranes, X. Formation of Polyethyleneimine Layer on Cation Exchange Membrane by Acid-Amide Bond, Die Angew. Makromol." Chemie, 171, 101.
4. Yeo, R. S., (1983), "Ion clustering and proton transport in Nafion membranes and its applications as solid polymer electrolyte", J. Electrochem. Soc., 130, 533.
5. Chris Wang, C. R., Strojek, J. W., Kuwana, T., (1987), "Spectrophotometric measurements of cation transport in Nafion", J. Phys. Chem., 91, 3606.
6. Ogumi, Z., Takehara, Z., Yoshizawa, S., (1984), "Oxygen permeation through Nafion and Neosapta", J. Electrochem. Soc., 131, 769.
7. Ogumi, Z., Kuroe, T., Takehara, Z., (1985), "Oxygen and hydrogen permeation through Nafion", J. Electrochem. Soc., 132, 2601.
8. Yeager, H. L. and Steck, A., (1981), "Cation and water diffusion in Nafion ion-exchange membranes", J. Electrochem. Soc., 128, 1880.
9. Sikdar, S. K., (1987), "Permeation characteristics of amino acids through a perfluorosulfonated polymeric membrane", Ind. Eng. Chem. Res., 26, 170.
10. Sikdar, S. K., (1985), "Transport of organic acids through perfluorosulfonate polymeric membranes", J. Memb. Sci., 23, 83.
11. Verbrugge, M. W., (1989), "Methanol diffusion in perfluorinated ion-exchange membranes", J. Electrochem. Soc., 136, 417.

12. Ogumi, Z., Toyama, K. Takehara, Z. I. Katakura, K. and Inuta, S, (1992), "Diffusion of aniline through perfluorosulfonate ion exchange membrane", *J. Memb. Sci.*, 65, 205.
13. Glugla, P. G. and Dindi, H., (1986), "Transport of aniline, chloroaniline and urea through perfluorosulfonated ionomer membranes", *J. Memb. Sci.*, 28, 311.
14. Helfferich, F., (1962), "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, San Francisco, Toronto, London.
15. Lakshminarayanaiah, N., (1969), "Transport Phenomena in Membranes", Academic Press, New York, London.
16. Loudon, G. M., (1988), "Organic Chemistry", The Benjamin/Cummings Publishing Co. Inc., Menlo Park California, p.995.
17. Gavach, C., Lindheimer, A., Cros, D. and Brun, B., (1985), Selectivity of ion transport in carboxylic ion exchange membranes part I. Transport numbers of  $K^+$ ,  $Na^+$  and  $Cl^-$  in the S18 soft membrane. *J. Electroanal. Chem.* 190, 33.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1968 Konya doğumlu olan Aysel KELEŞ (ÇİMEN) 1980 yılında Konya Yavuz Selim İlkokulu'ndan ve 1987 yılında Konya İmam Hatip Lisesi'nden mezun olmuştur. Aynı yılda S.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne kaydolmuş ve 1991 yılında kimyager olarak mezun olmuştur. 1992 yılında S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.

1992 yılında M.E.B.'da Kimya Öğretmeni olarak çalışmaya başlayan Aysel KELEŞ (ÇİMEN) halen aynı görevdedir.