

**ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PVDF TEMELLİ POLİMER İÇERİKLİ İYONİK MEMBRANLAR İLE
KOBALT(II)'NİN GERİ KAZANIMI**

EMRAH POLAT

KİMYA ANABİLİM DALI

**ÇANKIRI
2015**

Her Hakkı Saklıdır.

TEZ ONAYI

Emrah POLAT tarafından hazırlanan “PVDF Temelli Polimer İçerikli İyonik Membranlar İle Kobalt(II)’nin Geri Kazanımı” adlı tez çalışması 07/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KimyaAnabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri

Başkan : Yrd. Doç. Dr. Ahmet KUNDURACIOĞLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Üye : Doç. Dr. Serhat DÖKER

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

.../.../2015

Kontrol edilmiştir.

Yunus Tuğberk SANALP

Bilgisayar İşletmeni

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PVDF TEMELLİ POLİMER İÇERİKLİ İYONİK MEMBRANLAR İLE KOBALT(II)'NİN GERİ KAZANIMI

EMRAH POLAT

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Bu çalışmada butil, heksil, oktil ve desil substitüe oda sıcaklığında iyonik sıvı (OSİS) olan imidazolyum bromür tuzları sentezlendi. Sentezlenen bu OSİS'lerin yapıları, NMR ve FT-IR analizleri ile aydınlatılıp fizikokimyasal karakterizasyonları yapıldı. Sentezlenen bu OSİS'ler polimer matrisi olarak PVDF-HFP, taşıyıcı ajan (ekstraktant) olarak imidazolyum bromür tuzları ihtiva eden polimer içerikli iyonik membran (PİİM)'ler hazırlandı. Hazırlanan PİİM'ler SCN⁻'li sulu çözelti ortamından Co(II)'nin seçici ekstraksiyonunda kullanıldı. Co(II) taşınımına etki eden PİİM parametreleri; membran kalınlığı, taşıyıcı türü ve miktarı, plastikleştirici türü ve miktarı değiştirilerek bir seri optimizasyon deneyi yapılmıştır. Bu çalışmalar neticesinde optimum PİİM bileşimi belirlenmiştir. Optimum bileşime sahip PİİM ile yapılan deneyler ile membranın taşıma kapasitesi ve seçiciliği belirlenmiştir. Son olarak PİİM'lerin kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra SEM, AFM ve temas açısı ölçümleri ile yüzey karakterizasyonu yapıldı, metal taşınımının PİİM yüzey özellikleri üzerindeki yüzey etkisi incelenmiştir.

2015, 122 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Kobalt taşınımı, polimer içerikli membranlar, iyonik sıvılar, imidazolyum tuzu.

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE RECOVERY of COBALT(II) by PVDF BASED POLYMER INCLUSION IONIC MEMBRANES

Emrah Polat

Cankiri Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisors: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In this study, butyl, hexyl, octyl and decyl substituted room temperature ionic liquid (RTIL) in the form of imidazole bromide salts were synthesized. The chemical structures of RTILs were illuminated with the spectral analysis of NMR, FT-IR and characterized with respect to their physicochemical properties. Polymer inclusion ionic membranes (PIIM) were prepared with using PVDF-HFP as polymer support and RTIL as carrier (extractant) and plasticizer. Prepared PIIM's were utilized selective Co(II) extraction from aqueous SCN^- solution. The governor parameters like as membran thickness, carriers type and rate, plasticizers type and rate were investigated to identify optimum transport conditions. Transport capacity and selectivity of the membran were determined by the performed experimental studies with using optimized PIIM. Consequently, surface characterization and changes of PIIMs on metal transport were determined with SEM, AFM and contact angle measurements before and after transport procedure.

2015, 122Pages

Key Words: cobalt transport, polymer inclusion membrane, ionic liquids, imidazolium salt.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca değerli bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yol gösteren değerli danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU'na,

Bu değerli çalışmaya katılmama ve değerli danışman hocamla tanışmama vesile olan kıymetli hocam sayın Doç. Dr. Orhan GEZİCİ'ye,

Proje kapsamında beraber çalıştığım çalışma arkadaşım ve sevgili abim Halil İbrahim TURGUT'a, çalışmalarım boyunca bilimsel ve moral desteğini eksik etmeyen sevgili arkadaşım Merve Banu KOÇ'a, Çankırı'ya geldiğim günden itibaren beni yalnız bırakmayan, arkadaşlığını esirgemeyen kıymetli ev arkadaşlarım Muhammet Yusuf PEKMEZCİ ve Furkan Kâmil DEVECİ'ye,

Psikolojik desteğini eksik etmeyen eskimeyen dostum Ertuğrul CİCİOĞLU'na, yüksek lisans başlama kararımı destekleyen ve her zaman yanımda olan arkadaşım Aslı MIZRAK SAYILAR'a,

Hiçbir zaman desteklerini esirgmeden güvenerek sabırla ve inançla yanımda olan tüm aileme sonsuz saygı ve teşekkürleri bir borç bilirim.

Bu tez 112T806 nolu TUBİTAK projesi ve 2014L11 nolu Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Yüksek Lisans tez projesi ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı TUBİTAK ve Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkürü bir borç bilirim.

Emrah POLAT

Çankırı, Temmuz 2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİ.....	x
ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Kobalt.....	4
2.1.1. Kobalt' ın genel özellikleri.....	4
2.1.2. Kobaltın kullanım alanları.....	5
2.2. İyonik Sıvılar.....	6
2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları.....	8
2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları.....	9
2.3. Membran Prosesleri.....	11
2.3.1. Sıvı membran prosesleri.....	16
2.4. PİM Bileşenleri ve Özellikleri.....	18
2.4.1. Polimer matriksler.....	18
2.4.1.1. PVDF ve PVDF-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri.....	20
2.4.2. Ekstraktantlar.....	21
2.4.3. Plastikleştiriciler.....	26
2.4.3.1. Plastikleştirici konsantrasyonu.....	27
2.4.3.2. Plastikleştirici viskozitesi.....	28
2.4.3.3. Dielektrik sabiti.....	29
2.5. Polimer Membranlarda Taşınım Mekanizması.....	29
2.5.1 Co(II)'nin SCN ⁻ 'li ortamda taşınım dengesi.....	30

2.5.2 Fick'in difüzyon yasaları	31
2.5.3. Taşınım kinetiği.....	33
2.6. Literatür Taraması	39
3. MATERYAL METOT	46
3.1. Kimyasallar.....	46
3.1.1. İmidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar	46
3.1.2. PİİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar	46
3.2. OSİS'lerin Sentezi	46
3.3. Hazırlanan Çözeltiler	48
3.3.1. Besleme fazı çözeltileri.....	48
3.3.1.1. Co(II) çözeltisi.....	48
3.3.1.2. Çoklu metal çözeltisi	48
3.3.2. Sıyırma fazı çözeltisi	49
3.4. PİİM'nin Hazırlanışı.....	49
3.5. PİİM Taşınım Prosesinin Kurulumu ve İşleyişi.....	50
3.6. Kullanılan Enstrümental Yöntemler	52
3.6.1. Kantitatif analiz yöntemleri	52
3.6.2. Kalitatif analiz yöntemleri.....	52
4. BULGULAR	53
4.1. İmidazolyum Bromür Tuzlarının Karakterizasyonu	53
4.1.1. Fizikokimyasal karakterizasyon	53
4.1.1.1. Kırılma indisleri	53
4.1.1.2. İletkenlik	54
4.1.1.3. Yoğunluk ve spesifik hacim.....	54
4.1.1.4. Viskozite	55
4.1.2. ¹ H NMR ve ¹³ C NMR ile karakterizasyon	55

4.1.2.1 Bütül grubu içeren imidazolyum bromürlerin H ¹ -NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	55
4.1.2.2 Heksil içeren imidazolyum bromürlerin H ¹ -NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	59
4.1.2.3 Oktil içeren imidazolyum bromürlerin H ¹ -NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	62
4.1.2.4 Desil içeren imidazolyum bromürlerin H ¹ -NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	65
4.2. PİİM'lerin Karakterizasyonu	68
4.2.1. ATR-FTIR ile karakterizasyon.....	68
4.2.2 Yüzey karakterizasyonu	71
4.2.2.1 SEM ile karakterizasyonu	71
4.2.2.2 AFM ile karakterizasyonu.....	72
4.2.2.3 Temas açısı ile karakterizasyon	74
4.3 PVDF-HFP Bazlı PİİM'ler İle Co(II) Taşınım Deneyleri	76
4.3.1 Membran kalınlığının Co(II) taşınımına etkisi	76
4.3.2. Plastikleştirici türünün Co(II) taşınımına etkisi	78
4.3.3. Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşınımına etkisi.....	80
4.3.4. İmidazolyum tuzu oranının Co(II) taşınımına etkisi	81
4.3.5. Optimum taşınım şartlarında gerçekleştirilen deneyler	83
4.3.5.1. Optimum taşınım deneyleri.....	83
4.3.5.2. Optimum şartlarda çoklu metal taşınım deneyleri	84
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	89
KAYNAKLAR	94
ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
M	Membran
SM	Sıvı Membranlar
BSM	Bulk Sıvı Membranlar
DSM	Destekli Sıvı Membran
ESM	Emülsiyon Sıvı Membran
PİM	Polimer İçerikli Membran
PİİM	Polimer İçerikli İyonik Membran
A	Membran Yüzey Alanı
B	Besleme Fazı
S	Sıyırma Fazı
M	Membran Fazı
D	Difüzyon Katsayısı
M _w	Molekül Ağırlığı
M _{wc}	Kritik Bağlanma Molekül Ağırlığı
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T _m	Polimer Erime Noktası
PVC	Polivinil Klorür
CTA	Selüloz Triasetat
PVDF-HFP	Polivinilden Diflorit-Hekza Floro Propilen

TOA	Tri-n-oktil amin
TİOA	Triizooktil amin
Cyphos 101	Triheksiltetradesil fosfonyum klorür
Cyphos 104	Bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinat
Cyphos 167	Tribütiltetradesil fosfonyum klorür
ONPOE	2-Nitrofenil Oktil eter
NPPE	2-Nitrofenil Pentil eter
TEHP	Tris (2etilheksil) fospat
B2EHA	Bis (2-etilheksil) Adipat
İS	İyonik Sıvı
OSİS	Oda Sıcaklığındaki İyonik Sıvılar
PİM	Polimer İçerikli Membran
PİİM	Polimer İçerikli İyonik Membran
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum-bromür
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum-bromür
k	Hız Sabiti
Ke	Denge Sabiti
dC/dx	Konsantrasyon Gradienti
J	Akı
J ₀	Başlangıç Kütle Akısı
P	Geçirgenlik
%RF	Yüzde Geri Kazanım

SF	Ayırma Faktörü
L	Litre
mL	Mililitre
μ L	mikrolitre
nm	Nanometre
g	Gram
d	Yoğunluk
Vs	Spesifik Hacim
dev	Devir
dk	Dakika
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi
MS	Kütle Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-VIS	Ultraviyole-Görünür Bölge
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spectroscopy
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif Kulplajlı Plazma- Kütle Spektrometresi

ŞEKİLLER DİZİ

Şekil 2.1(a) Kobalt elementi, (b) ve (c) Kobalt Mineralleri	6
Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması	8
Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması	8
Şekil 2.4 OSİS'lerin iyonbileşenleri	9
Şekil 2.5 OSİS'lerin uygulama alanları	10
Şekil 2.6 OSİS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması	11
Şekil 2.8 Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri	14
Şekil 2.9 PVC, CTA ve PVDF-HFP polimerlerinin moleküler yapısı	19
Şekil 2.10 PVDF ve PVDF-HFP polimerlerinin yapısı	20
Şekil 2.11 Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları	27
Şekil 2.12 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları	30
Şekil 2.13 M'nin besleme fazından sıyırma fazına PİM içerisinde taşınımını ifade eden basamaklar	35
Şekil 3.1 PİM çözeltisi ve petri kabı içerisinde çözücüsü uzaklaştırılmış PİM	50
Şekil 3.2 Petri kabından sıyrılan PİM	50
Şekil 3.3 PİM ekstraksiyon hücresinin besleme fazında bulunan Co(II)'nin sıyırma fazına taşınım süreci	51
Şekil 3.4 İM1, İM2, İM3 ve İM4 içerikli, Co(II) taşınımında kullanılmış membranlar	51
Şekil 4.1 İM1'in H^1 NMR spektrumu	57
Şekil 4.2 İM1'in ^{13}C NMR spektrumu	58
Şekil 4.3 İM2'nin H^1 -NMR spektrumu	60
Şekil 4.4 İM2'nin ^{13}C -NMR spektrumu	61
Şekil 4.5 İM3'ün H^1 -NMR spektrumu	63
Şekil 4.6 İM3'ün ^{13}C -NMR spektrum	64
Şekil 4.7 İM4'ün H^1 -NMR spektrumu	66
Şekil 4.8 İM4'ün ^{13}C -NMR spektrumu	67
Şekil 4.9 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM1 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM1 bulunan Co(II) ekstraksiyonunda kullanılmış membran	69

Şekil 4.10 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM2 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM2 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran.....	69
Şekil 4.11 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM3 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM3 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran.....	70
Şekil 4.12 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM4 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM4 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran.....	70
Şekil 4.13 Membran gözeneklerinin şematik gösterimi	76
Şekil 4.14 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi.	77
Şekil 4.15 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi.	78
Şekil 4.16 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi	79
Şekil 4.17 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi.	79
Şekil 4.18 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi.	80
Şekil 4.19 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi.	81
Şekil 4.20 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi.	82
Şekil 4.21 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi.	82
Şekil 4.22 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Co(II) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi.	83
Şekil 4.23 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Co(II) konsantrasyonunun akı değerine etkisi	84
Şekil 4.24 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi	85
Şekil 4.25 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi	85

ÇİZELGELER (TABLOLAR) DİZİNİ

Tablo 2.1 Kobalt elementinin temel özellikleri.....	5
Tablo 2.2 Kobalt elementinin fiziksel özellikleri.....	5
Tablo 2.3 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri	14
Tablo 2.4 Membran tipine göre membran proseslerinin rolü.....	15
Tablo 2.5 Sentetik membranların teknik özellikleri.	16
Tablo 2.6 Literatürde DSM ve PİM’lerde kullanılan ekstraktant ve hedef maddeleri ...	21
Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvılar ve özellikleri.....	47
Tablo 4.1 İmidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi değerleri.....	53
Tablo 4.2 İmidazolyum bromür tuzlarının iletkenlik değerleri	54
Tablo 4.3 İmidazolyum bromür tuzlarının yoğunluk ve spesifik hacim değerleri	54
Tablo 4.4 İmidazolyum bromür tuzlarının viskozite değerleri.....	55
Tablo 4.5 Farklı özelliklere sahip membranların SEM görüntüleri	72
Tablo 4.6 Farklı özelliklere sahip membranların AFM görüntüleri	73
Tablo 4.7 Farklı özelliklere sahip membranlarda belirli bir kesit’e ait pürüzlülük diyagramı.....	73
Tablo 4.8 PVDF-HFP+Plastikleştirici içeren membranın temas açısı ölçümü	75
Tablo 4.9 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına ekstraktant oranının etkisi	86
Tablo 4.10 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına membran kalınlığının etkisi	86
Tablo 4.11 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi	87
Tablo 4.12 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi.....	87
Tablo 4.13 PVDF-HFP temelli optimum PİM ile Co(II) taşınımına Co(II) konsantrasyonunun etkisi.	88
Tablo 4.14 PVDF-HFP temelli optimum PİM ile Co(II) taşınımına ortamda bulunan farklı metallerin etkisi.	88
Tablo 5.1 Kalınlığa bağlı değişen PİM’lerin SEM fotoğrafları.	90
Tablo 5.2 Optimum şartlarda İM4 içeren PİM’nin ayırma faktörleri.	93

1. GİRİŞ

Doğal kaynaklarımız ile bunların yer aldığı doğal çevre arasında hassas bir denge bulunmaktadır. İklim, toprak, su ve yaşam dengesinin, yani ekolojik dengenin bozulmasına neden olan yanlış ve aşırı kullanımlar bu dengeyi ortadan kaldırmakta ve tüm canlıların yaşama ortamlarını giderek daraltmaktadır (Keleş 2007).

Dünya’da ve Türkiye’de görülen hızlı nüfus artışı, kentleşme ve hızlı sanayileşmenin getirdiği altyapı yetersizlikleri ve yeterli sayıda atık arıtım tesisinin bulunmaması gibi nedenler, beraberinde gittikçe büyük boyutlara ulaşan çevre kirliliği sorununu da getirmekte, su kirliliği ise bu kirliliğin en önemli boyutunu oluşturmaktadır. Su kirliliği, su kaynaklarının kullanımını engelleyecek veya su kalitesini önemli ölçüde düşürecek organik, inorganik, radyoaktif veya biyolojik maddelerin su içerisinde bulunması olarak tanımlanmaktadır (Alp 2007).

Endüstriyel faaliyetlerle çevreye salınan ağır metaller çok önemli bir kirlilik unsuru olmalarının yanında ekosistemdeki canlılara da zarar vermektedir. Doğal ve yapay yollarla ortama salınan ağır metaller, su, hava, toprak ve bu ekosistemlerde yaşayan canlıların metabolizmalarında kolayca birikip kompleks yapılar oluştururlar (Wang, Wei et al. 2013, Golan, Dahan et al. 2014). Bu nedenle ağır metaller oldukça toksik ve tehlikeli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Ağır metaller, çoğunlukla buldukları ortamda biyodegradasyona uğramadıklarından kolayca birikirler ve çok kompleks yapılar oluşturarak zehirlilik etkilerini de arttırabilirler. Günümüzde endüstrileşmenin artmasıyla çevrede ve toprakta ağır metal kirliliği yüksek miktarlara ulaşmıştır (Karaçağıl 2013).

Ağır metallerin çevreye yayınımlarında etken olan en önemli endüstriyel faaliyetler çimento üretimi, demir çelik sanayi, termik santraller, cam üretimi, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ve buradan bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar ve aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar (Kausar, Zulfiqar et al. 2012, Reddy, Lee et al. 2012, Hadi, Barford et al. 2013). Ağır metaller endüstriyel

atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Kahvecioğlu 2004).

Son yıllarda membran prosesleri birçok endüstri için değerli bir teknoloji olarak büyük önem arz etmektedir. Membran ayırma prosesleri konvansiyonel ayırma prosesleri ile karşılaştırıldıklarında, daha az enerjiye ihtiyaç duyulur ve daha düşük yatırım ve işletme maliyetine sahiptir (Sastre, Kumar et al. 1998, Walkowiak and Kozłowski 2009, Lozano, Godinez et al. 2011). Membran sistemleri daima az yer kaplar ve modüler bir yapıda çalıştırılabilir. Geleneksel ayırma işlemlerinin aksine teknolojinin geniş ölçekte kabulü, membranların geliştirilmesindeki önemli ilerlemeler, çevre bilincinin giderek artması ve daha sıkı çevre yönetmelik ve kanunlarının yürürlüğe girmesi, bu konuda önemli bir itici güç olmuştur (Yıldız 2014).

Bununla beraber dünya membran pazarındaki artışa rağmen, sıvı membranların (SM) pratik uygulamaları büyük oranda sınırlı kalmıştır. SM'ler bulk sıvı membranlar (BSM) (Dalali, Yavarizadeh et al. 2012), emülsiyon tipi sıvı membranlar (ESM) (Zhao, Li et al. 2014) ve destekli sıvı membranlar (DSM) (Fontas, Tayeb et al. 2005) ve polimer içerikli membranlar (PİM) (Salima, Ounissa et al. 2012) olarak dört farklı türü mevcuttur. BSM düşük ara yüzey alanlarına ve kütle transfer hızlarına sahip olduklarından endüstriyel kullanımları oldukça düşüktür. Buna karşılık emülsiyon tipi sıvı membranların yüzey alanı oldukça fazla olmasına rağmen, emülsiyonların stabil olmaması ve parçalanması bu membran prosesinin uygulanmasında temel problemi teşkil etmektedir. Destekli sıvı membranlar ile ilgili en büyük problem ise membran stabilitesidir (Kumbasar 2009). Bütün bu faktörler sıvı membranların birçok endüstriyel uygulamadaki kullanımını sınırlı kılmaktadır (Sastre, Kumar et al. 1998, Nghiem, Mornane et al. 2006).

Bununla beraber, son 20 yılda hidrometalurji, biyoteknoloji ve atık su arıtımında sayısız uygulamaları mevcut olan membran temelli prosesler, küçük organik bileşiklerin ekstraksiyonundan metal ekstraksiyonuna kadar geniş bir spektrumda kullanım alanı bulmuştur. Halen sıvı membranların stabilitesinin artırılmasına ve anlaşılmasına yönelik önemli bir gayret sarfedilmektedir (Leepipatpiboon, Pancharoen et al. 2013, Sulaiman, Othman et al. 2014). Stabilite artırım amaçlı çalışmalar yeni tip bir SM prosesi

olan PİM prosesinin geliştirilmesine yol açmıştır. Aynı zamanda bu proses literatürde polimer sıvı membran (Wang, Paimin et al. 2000), jel sıvı membran (Bromberg, Levin et al. 1992), polimer plastikleştirilmiş membran (Fontas, Tayeb et al. 2005) ve çözücü polimerik membranlar (Sugiura 1981) gibi bazı isimler de kullanılmaktadır. PİM'ler ince, esnek ve kararlı bir film elde etmek için polimer, plastikleştirici ve ekstraktantan oluşan bir polimer çözeltisinin kalıplanması ile üretilir. Meydana gelen ince film membran, diğer SM proseslerinin kullanım amacına uygun olarak seçici ayırma, giderim veya geri kazanım proseslerinde kullanılabilir (Walkowiak and Kozłowski 2009, Yıldız 2014).

Kobalt, kobalt bileşikleri ve kobalt alaşımları endüstriyel ve teknolojik açıdan oldukça aygın bir kullanım alanına sahiptir. Aşırı koroziyon şartlarında ve yüksek sıcaklıklarda aşınma, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel bir direnç gösterir ve bu şartlarda manyetik özelliklerini korur. Bu nedenle hidrokarbon rafinasyonunda katalizör olarak, kesici aletler ve mıknatıs yapımında, jet motorlarında ve askeri teçhizatların yapımında, yüksek hız ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı çeliklerin yapımında ve öze alaşımlarda kullanılır. Bunlara ek olarak kobalt bileşikleri pigment, boya, kurutucu ve seramik fritlerinde de kullanılır. Kobalt-60 radyoaktif özelliğinden dolayı tıptaki kullanımı oldukça yaygındır (Behl, Stout et al. 2015, Gherasim, Hancková et al. 2015, Mihalciak, Bertová et al. 2015). Kobalt esas itibarıyla, nikel, bakır, çinko ve kurşunun cevherlerinden ekstraksiyonunda bir yan ürün olarak elde edilir (Sürücü 2008).

Yapılan bu çalışmada, Co(II)'nin sulu faz özellikleri literatür'de (Eyupoglu, Polat et al. 2015) belirlenen optimum solvent ekstraksiyon parametreleri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Sulu faz özelliklerinin sabit, Polimer içerikli iyonik membran (PİM) özelliklerinin ise değiştirildiği bu çalışmada Co(II) taşınımının nasıl etkilendiği incelenmiştir. Yapılan çalışmada PİM'lerin taşıyıcı (imidazolyum bromür tuzu) oranı, plastikleştirici türü, plastikleştirici oranı ve membran kalınlığı gibi temel parametreler değiştirilerek optimum kütle taşınım şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Bu optimizasyon çalışmaları sonuçlarına göre üretilen optimum PİM ile maksimum kütle taşınım değerleri elde edilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Kobalt

2.1.1. Kobalt' ın genel özellikleri

Kobalt (Co), adını ortaçağda avrupalı madencilerin kurşun ve kalay madenlerinin üretimi sırasında oluşan, erimeyen ve metalin işlenmesini engelleyen katı yapı nedeniyle, Almanca'da şeytan anlamına gelen "Kobold" kelimesinden türetilmiştir. Kobalt; 1737 yılında İsviçre'nin Stockholm bölgesinde yaşamış olan George Brandttarafındanyeni bir metal olarak keşfedilmiş, Torbern Bergman tarafından ise 1780'de element olarak tanımlanmıştır. Ayrıca kobalt pigmentinin Yunan camcıları tarafındanmiladın başlangıcına yakın zamanlarda kullandığını, Britanya müzesindeki Portland vazo ispatlamaktadır (Eyüpoğlu 2010).

Kobalt birleşikleri sırlara ve seramiklere yüzyıllardır mavi renk kazandırmakta kullanılmıştır. Kobalt metalini ise yaklaşık 1735'te İsveçli kimyacı Georg Brandt ayırmayı başardı. MÖ 3000'lere ait Mısır heykellerinde ve Pers kolye boncuklarında, Çinde tang hanedanı döneminden kalma camlarda, Pompei kalıntılarında ve daha sonraları Ming hanedanı döneminin mavi porselenindekobalta rastlanmıştır. İlk kez 16. yüzyılda, bakır cevheri olduğu sanılan ama fakat daha sonra zehirli arsenikli kobalt içerdiği anlaşılan cevherler için "Kobald" adı kullanıldı. Kobalt yeryüzünde çok az bulunmakla birlikte yer kabuğunun yalnızca %0,001'ini oluşturmaktadır. Taş kökenli nikelli demirde, toprakta,doğal sularda diğer elementlerle birleşmiş halde, okyanus tabanlarında, hayvanlarda ve bitkilerdeaz miktarda kobalta ve arsenikle birlikte, kobaltit (CoAsS), smaltit (CoAs₂) ve linnatin (Co₃S₄) mineralleri hâlinde bulunur (Lison, Carbonnelle et al. 1995, Ndalamo, Mulaba-Bafubiandi et al. 2011).

Tablo 2.1 Kobalt elementinin temel özellikleri (Sürücü 2008)

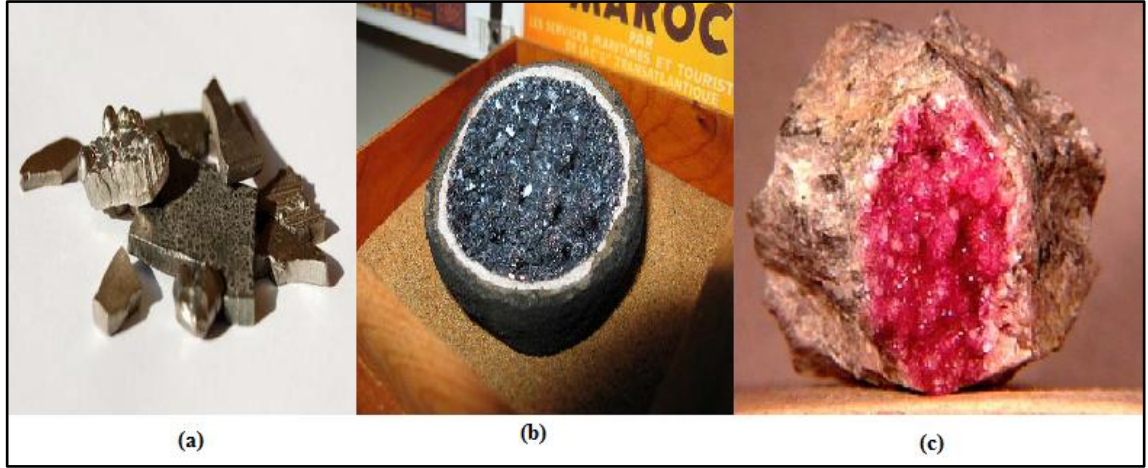
Atom numarası	27
Element serisi	Geçis metalleri
Grup, periyot, blok	9, 4, d
Atom ağırlığı	58,933
Görünüş	Metalik gri-pembe rengi
Elektron dizilisi	[Ar] 4s ² 3d ⁷

Tablo 2.2 Kobalt elementinin fiziksel özellikleri (Sürücü 2008)

Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	8,90 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	8,01 g/cm ³
Ergime noktası	1768 °K 1495 °C
Kaynama noktası	3200 °K 2927 °C
Ergime ısısı	16,06 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	377 kJ/mol
Isı kapasitesi	24,81 J/mol·K
Molar hacmi	6,67 ml/mol
Spesifik ısı	420 j/kg.K

2.1.2. Kobaltın kullanım alanları

Kobalt stratejik ve endüstriyel uygulamalarda ve askeri alanda önemli kullanım alanlarına sahiptir. Kobalt, süper alaşım olarak jet motor türbinlerinde, malzemelere manyetiklik özellik kazandırma, korozyondan korunma ve mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla, takım çeliklerinde ve elmas takımlarında kullanılan alaşımlarda kullanılır (Demir, Demirci et al. 1980).



Şekil 2.1 (a) Kobalt elementi, (b) ve (c) Kobalt Mineralleri (Eyüpoğlu 2010)

Kimyasal bakımdan demir ve nikel benzer. Kobalt bileşiklerinden boyarmadde üretiminde yararlanılır; özellikle kobalt mavisi (CoAl_2O_4) ressamlarca çok kullanılır. Hidrojenasyon ve daha birçok sınıai üretim işleminde kobalt katalizörlerden yararlanılır. Kobalt bombasıyla yapılan ışın tedavisinde ^{60}Co radyoizotopu kullanılır. Aynı zamanda kuramsal bir nükleer silâh olan kobalt bombası, ^{60}Co 'ın yarılanma süresinin çok uzun olmasından ötürü, öldürücülüğünü uzun yıllar sürdüren bir serpinti bırakabilir. B12 vitamininin bileşiminde de bulunan kobaltın biyolojik önemi de büyüktür. Birçok kobalt bileşiği nemlenince pembeleşip kuruyunca tekrar mavileştiğinden, nem ve yağmur habercisi olarak kullanılabilirler. Pembe renkli kobalt bileşiklerinden pembe kâğıt üzerinde, ısıtıldığında maviye dönüşen görünmez mürekkep olarak da yararlanılabilir (Young 1961, Annel, Vaughan et al. 1983, Shedd 2009, Gray and Eppinger 2012).

2.2. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar (İS) 100°C 'nin altında erime noktalarına sahip tuzlar olarak tanımlansa da oda sıcaklığındaki iyonik sıvıların (OSİS) erime noktaları 25°C 'nin altındadır. OSİS'ler düşük uçuculuk, yüksek iyonik iletkenlik, yüksek polarite ve geniş elektokimyasal spektrum gibi özelliklere sahiptirler. Bu nedenle bilim dünyasının birçok alanında yeni umutlar vaat eden bir bileşik sınıfıdır. OSİS'ler üzerine son on yılda yapılan araştırmalar onların ilaç, çözücü, katalizör ve enerji malzeme sanayinde kullanılmasına olanak sağlamıştır. Geleneksel organik çözücülerin yerine, yeşil çözücü olarak

tanımlanan OSİS'lerin çevre ile dost çözücü olmaları, üretim süreçlerinde tercih edilmelerini sağlamıştır (Wasserscheid and Welton 2008, Werner, Haumann et al. 2010). Hidrofobik özelliğe sahip OSİS'lerin ağır metallerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması ve ayrılmasında ekstraktant olarak kullanılması hızla gelişmekte olan bir alandır. Katyon ve anyonlar ile birleşme olasılıkları sınırsız olan bu tuzların birçok metali ekstrakte etme konusunda laboratuvar ölçekli çalışmalardan endüstriyel ölçekli çalışmalara kadar kullanılması mümkün olacaktır (Martinis, Berton et al. 2010). (MatthewáReichert and áDavis Jr 2001) Hg²⁺ ve Cd²⁺ ekstraksiyonu için hedefe özgü bir OSİS sentezlemiş ve bunu sıvı-sıvı solvent ekstraksiyon deneylerinde farklı pH aralıklarında incelemiştirlerdir. Bu çalışmada sentezledikleri OSİS'lerin ligant özelliği gösteren fonksiyonel grupları sayesinde hedef metali sulu çözeltilerden kolaylıkla ekstrakte etmişlerdir. OSİS'lerin bu özellikleri araştırmacılara metal ekstraksiyon çalışmalarında yeni perspektifler sunmaktadır.

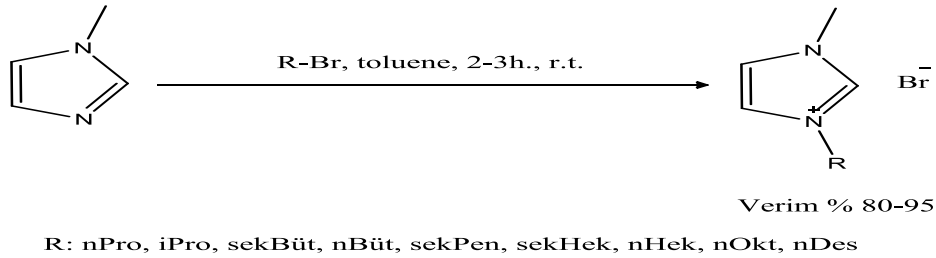
İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşüktür, hatta bu bileşiklerin buhar basıncı olmadıkları kabul edilebilir. Bu bileşikler tuz olmaları nedeniyle buharlaşamazlar. Bu nedenle de atmosfere karışamazlar ve yeşil kimya alanında kullanılacak uygun tepkime ortamları hazırlanmasında kullanılacaklardır. Tepkime ürünleri basitçe destile edilerek ayrılabilir (Koldaş 2010).

İyonik sıvılar hem organik hem de anorganik yapı barındırdıklarından ötürü oldukça iyi çözücüdürler. Bunlar çok geniş bir yelpazede birçok organik, organometalik, inorganik, ve polimerik bileşiği çözme yeteneğine sahiptirler. Reaktif ve katalizörlerin iyonik sıvılardaki yüksek çözünürlükleri sayesinde derişik çözeltiler ve küçük reaktörler kullanılabilir (Mikami 2005). Ek olarak gazlar OSİS'lerde organik çözücülere kıyasla daha fazla çözünmektedirler. Yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olan OSİS'ler 300 °C üzerinde bile sıvı halde bulunabilirler (Bouquillon, Rauter et al. 2010). Geleneksel organik çözücülere ve suya kıyasla OSİS içeren ortamlarda kinetik kontrol daha iyi sağlanabilir. Birçok organik çözücü ile karışmazlar. Bu karışmazlık bu bileşiklerin iki fazlı sistemlerde kullanılabilmesini sağlar. Dahası bu özellik katalitik tepkimeler için oldukça değerlidir. Çünkü ürünler organik bir çözücü kullanılarak iyonik sıvıdan ekstrakte edilebilir ve katalizör iyonik sıvı içinde kalır ve geri dönüştürülerek tekrardan

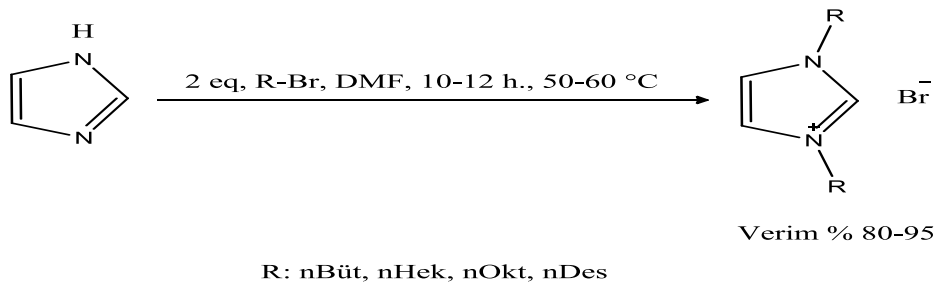
kullanılabilir. Sentezleri kolay ve ucuz yollardan gerçekleştirilebilir (Zare, Haghtalab et al. 2015). Tüm bu nedenlerden dolayı OSİS'ler hem akademik hem de endüstriyel çevrelerce artan bir ilgi ile karşılaşmaktadır.

2.2.1. İyonik sıvıların sentez mekanizmaları

OSİS çeşidi olan imidazolyum tuzlarının sentezinde izlenen yola göre simetrik ya da asimetrik imidazolyum tuzları sentezlenebilir. İmidazolyum tuzu, N-metil imidazol ve alkil bromür kullanılarak sentezlenir. Ancak simetrik ve asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezinde farklılıklar vardır. Asimetrik imidazolyum tuzlarının sentezi tek basamakta gerçekleşirken, simetrik imidazolyum türevi KOH veya NaOH gibi kuvvetli bir bazın imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ve sonrasında alkil halojenür ile 2,0 eq oranda reaksiyona sokulması ile gerçekleşir. Bu reaksiyonların genel mekanizmaları aşağıda Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de verilmiştir (Malhotra 2007, Zolfigol, Khazaei et al. 2013).



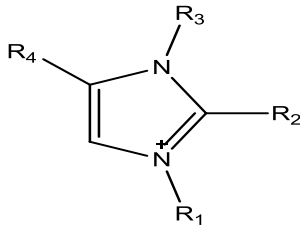
Şekil 2.2 Asimetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması



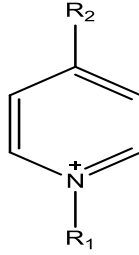
Şekil 2.3 Simetrik imidazolyum tuzunun sentez mekanizması

Genel olarak iyonik sıvıların sentezinde kullanılan katyonlar ve anyonlar Şekil 2.4’de verilmiştir. Şekilde birçok anyon ve katyon türü iyonik sıvı sentezinde kullanılmaya müsaitmiş gibi görünse de, aslında daha birçok organik ve anorganik bileşik de iyonik sıvı sentezinde kullanılmaya müsait olabilir (Kulkarni, Branco et al. 2007).

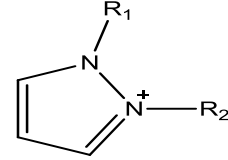
Katyonlar



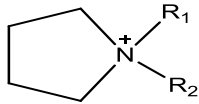
imidazolium



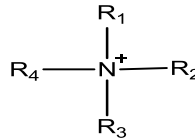
pyridinium



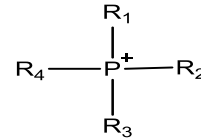
pyrazolium



pyrrolidinium

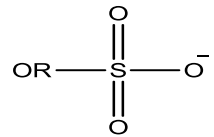
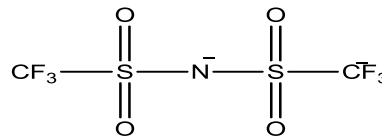
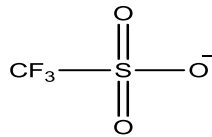
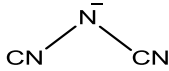
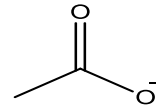


ammonium



phosphonium

Anyonlar



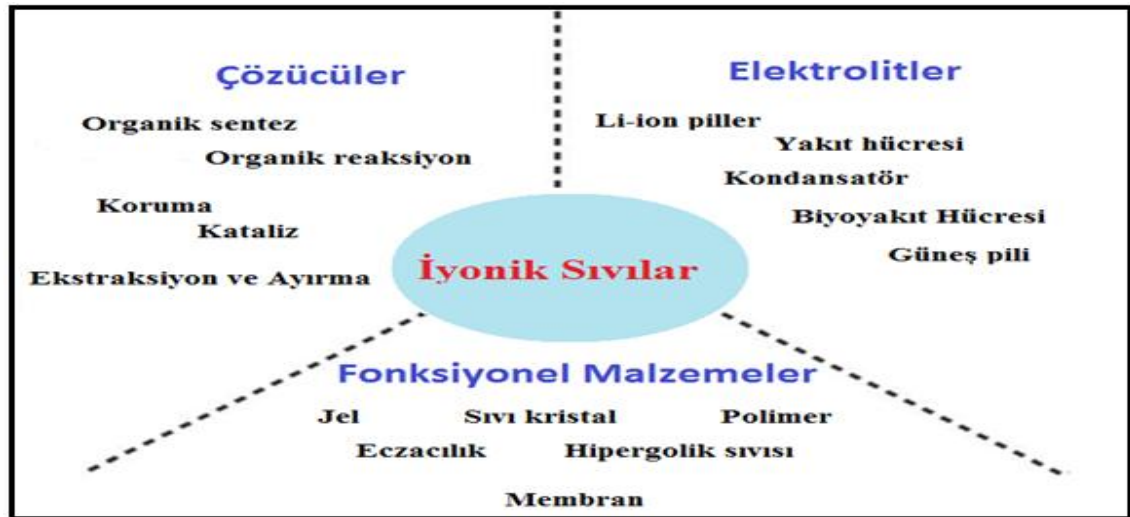
Şekil 2.4 OSİS'lerin iyonbileşenleri (Kulkarni, Branco et al. 2007)

2.2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları

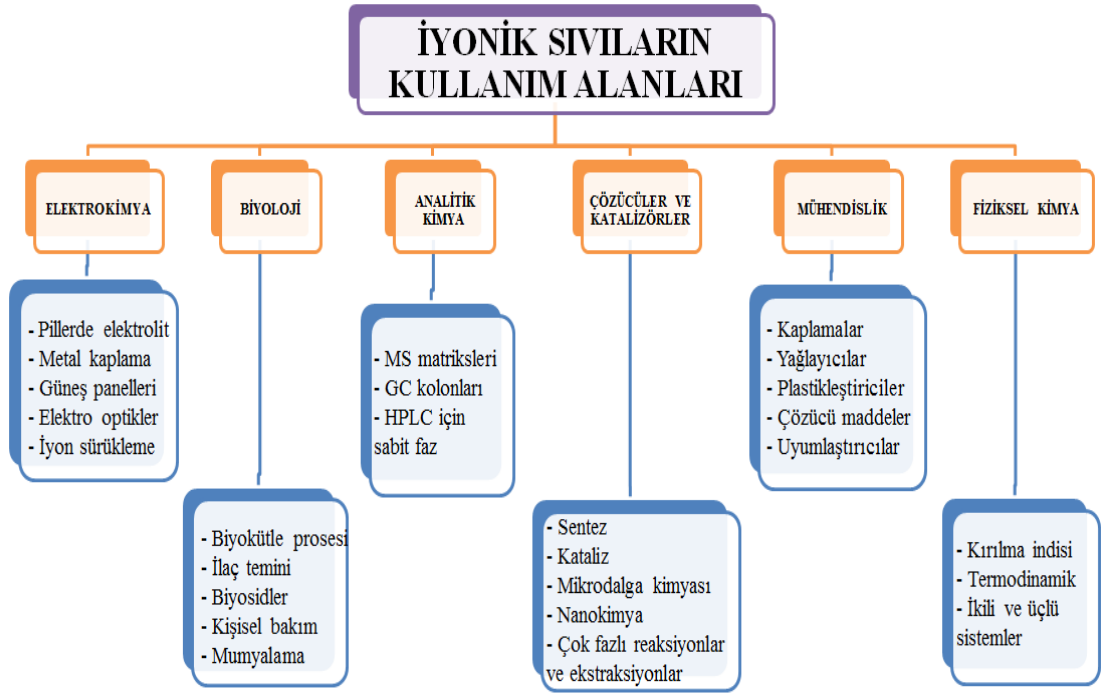
OSİS'ler yüksek iletkenlikleri, uçucu olmaması, yanıcı olmaması, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması, defalarca kullanılması gibi mükemmel özellikleri nedeniyle endüstriyel ve bilimsel amaçlı çalışmada yardımcı elektrolit veya organik çözücü olarak

kullanılmaktadır (Ogihara, Sun et al. 2004, Holstein, Ranebo et al. 2015). İS'lerin kullanım alanındaki genişlemeye paralel olarak, son yıllarda OSİS'ler uçucu ve toksik organik çözücülerin yerine kullanılmaya başlanmıştır. OSİS'ler gaz kromatografisinde durgun faz, sıvı kromatografisinde hareketli faz olarak kullanılmıştır. OSİS'lerin ayırma proseslerinde seyreltici olarak kullanılması çevre güvenliği açısından büyük önem sahiptir. Son zamanlarda yukarıda bahsedilen fizikokimyasal özelliklerinden dolayı sıvı-sıvı ekstraksiyon proseslerinde organik solvent yerine kullanılmaktadır (Smirnova, Torocheshnikova et al. 2004).

Aynı zamanda iyonik sıvıların ulmanlardaki gres yağı veya pillerdeki elektrolitler gibibirçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Buna ilaveten iyonik sıvılar, özellikle suyla karışabilen biyoyenilenebilir proseslerde ahşaba dayalı selülozik maddeleri çözmek için kullanılır. Bu proses 50-70 °C'de gerçekleştirilir. Ahşabın içeriğindeki selüloz, lignin, talaşlar, tuzlar ve su bileşenlerinin tamamı IS'de çözünebilir. Bu çözme süreci selüloza enzimatik ulaşım sağlar ve değerli sakkaritleri elde etmek için kullanılabilir. Gelecekte, bu tür yenilenebilir hammaddelerin kullanılması; petrokimya temelli üretim proseslerinden sürdürülebilir veya yenilenebilir kimya proseslerine geçişi teşvik edecektir (Abels, Redepenning et al. 2012). İS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılmalarını içeren şematik gösterimler Şekil 2.5'de ve Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.5 OSİS'lerin uygulama alanları (Kohno and Ohno 2012).

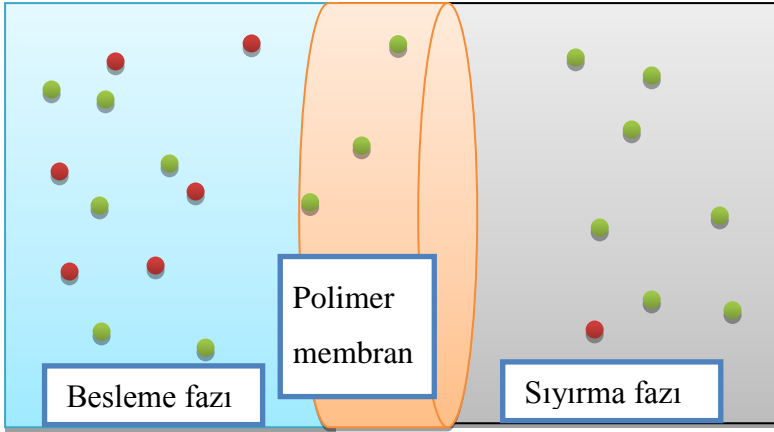


Şekil 2.6OSİS'lerin kullanım alanlarına göre sınıflandırılması (Destegül 2011)

2.3. Membran Prosesleri

Membranın tam anlamıyla tanımını yapmak zor olsa da, genel bir tanım olarak; iki faz arasındaki seçici bir bariyer olarak tanımlanır. Bu tanım yalnız başına membran yapısı veya fonksiyonu hakkında yeterli bilgi vermez (Sulaiman, Othman et al. 2014, Gherasim, Hancková et al. 2015). Bir membran kalın ya da ince, katı ya da sıvı, homojen ya da heterojen olabilir. Taşınım şekli pasif ya da aktif olabilir; pasif taşınım basınç sıcaklık ya da konsantrasyon farkı ile aktif taşınım ise kimyasal ajanlar vasıtası ile gerçekleştirilebilir. Aynı zamanda membranlar doğal ya da sentetik, nötral ya da yüklü de olabilirler (Mulder 1991).

Membran proseslerinin tamamında üzerinde ayırımın gerçekleşeceği bir membran kullanılır. Kullanılan membran kalınlığı kullanım amacına göre mikron seviyesinden milimetre düzeyine kadar değişebilir. Şematik olarak bir membranda taşınım olayı Şekil 2.7'de şematize edilmiştir. Buna göre kısaca membran temelli prosesler, seçici bir şekilde ayırmanın ve taşınımın gerçekleştirildiği sistemler olarak tanımlanabilir (Mulder 1991).



Şekil 2.7 Şematik olarak bir membranın gösterimi

Membranlar; yapıları (katı ve sıvı membranlar), morfolojik özellikleri (gözenekli veya gözeneksiz), uygulama sahaları (gaz-sıvı, sıvı-sıvı ayırma, vb.), transport mekanizmaları (adsorpsiyon veya difüzyon) ve polimer türü (doğal veya sentetik) gibi farklı özelliklerine göre sınıflandırılabilir (Cheryan 1998). Gelişmiş ve gelişmekte olan birçok membran prosesi mevcuttur. Günümüzde kullanılan membran prosesleri arasında tam anlamıyla gelişimini tamamlamış ve endüstriyelmiş olanlar mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Pervaporasyon ise uçucu organik bileşenlerin buhar fazında ayrılması için kullanılan bir yöntemdir. Kolaylaştırılmış taşınım gibi membran ayırma prosesleri endüstriyel uygulamalarının yanı sıra laboratuvar ve pilot ölçekli uygulamalarla gelişmeye devam etmektedir (Saf 2010).

Bilim ve teknolojinin çağında olmanın getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerinin kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Membranlar; iki farklı faz arasında bulunan ve çözülmüş maddelerin seçici bir şekilde taşınımını sağlayan, çoğunlukla ince zar yapıda olan malzemelerdir. Membran üzerinden kütle akışını sağlayan yürütücü kuvvetler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkıdır. Membran prosesleri basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı, yürütücü kuvvetlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Mishra, Kim et al. 2014, Polat 2014, Rout and Sarangi 2014).

1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;

- Ters osmoz
- Nanofiltrasyon

- Ultrafiltrasyon
- Mikrofiltrasyon
- Pervaporasyon
- Gaz ayırma

2. Konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;

- Diyaliz
- Sıvı membran

3. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;

- Elektrodializ

4. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri;

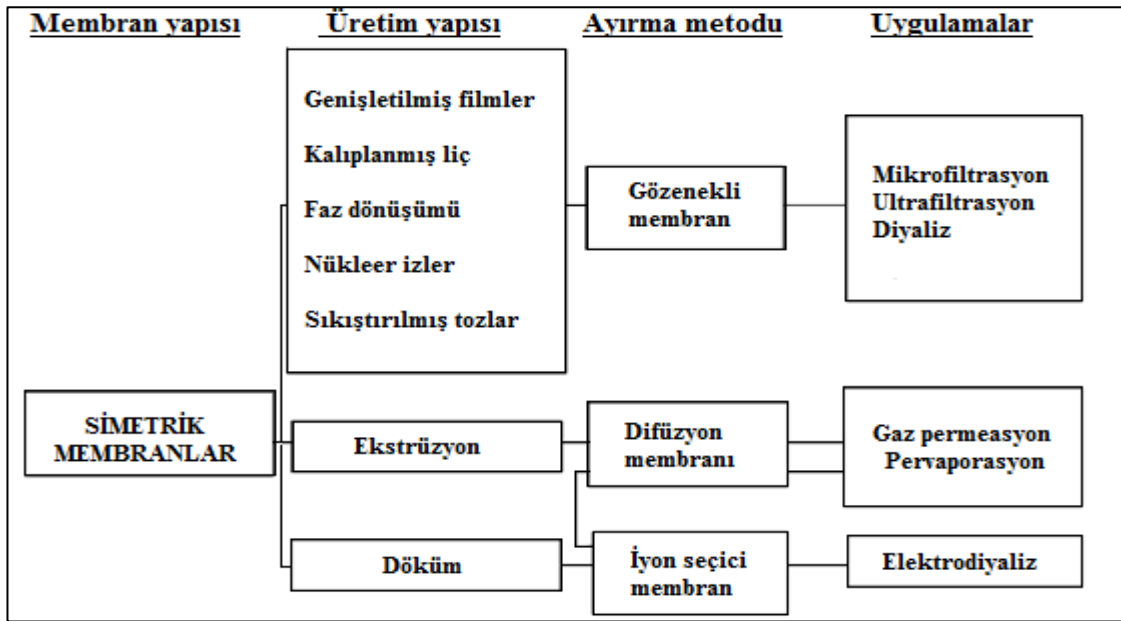
- Membran destilasyonu

Basınç farkına dayanan membran ayırma prosesleri çözünmüş türlerin zorlanarak membrandan süzüldüğü sistemlerdir. Bu sistemlerde ayrılan taneciklerin büyüklüğü birbirinden farklıdır. İki farklı fazı birbirinden ayıran yarı geçirgen membranlar katı veya sıvı şeklinde olabilir. Membranlar sıvı- sıvı, gaz- sıvı ve sıvı- katı gibi karışımların ayrılmasında ve hatta kimyasal reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılabilirler. Klasik ayırma yöntem ve işlemleri çok büyük tesis, insan gücü, zaman ve sermaye gerektirmektedir. Membran prosesleri klasik ayırma yöntemlerine alternatif çözümler üretmektedir. Membran proseslerinin gelişmesi ve yeni membranların üretilmesiyle birçok yönden tasarruf sağlanmaktadır. Tablo 2.3'de önemli membran prosesleri, bunların ana kullanım alanları ve tercihen geçen bileşen için itici kuvvetin ne olduğunu göstermektedir (Polat 2014).

Tablo 2.3 Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Polat 2014)

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihen geçen bileşen
Ters Osmoz	Sulu düşük MW çözelti, sulu organik çözelti	Basınç farkı ≤ 100 bar	Çözücü
Ultrafiltrasyon	Makromoleküler çözeltiler, emülsiyonlar	Basınç farkı ≤ 10 bar	Çözücü
Mikrofiltrasyon	Süspansiyonlar, emülsiyonlar	Basınç farkı ≤ 5 bar	Sürekli faz
Gaz Geçirgenliği	Gaz karışımları, gaz-buhar karışımları	Basınç farkı 80 bar	Tercihen geçen bileşen
Pervaporasyon	Organik karışımlar, su-organik karışımları	Kısmi basınç farkı	Tercihen geçen bileşen
Sıvı Membranlar	Sulu veya sulu organik çöz., düşük MW sulu çöz., sulu çözeltilerde metal iyonları	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Osmoz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen madde veya iyonlar
Diyaliz	Sulu çözeltiler	Konsantrasyon farkı	Çözünen iyonlar
Elektrodiyaliz	Sulu çözeltiler	Elektrik alanı	Çözünen iyonlar

Şekil 2.8'de membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetrik ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesine uygulanabilir olduğu görülmektedir (Baker 1999).



Şekil 2.8 Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Polat 2014)

Tablo 2.4'de membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir.

Tablo 2.4Membran tipine göre membran proseslerinin rolü (Polat 2014)

Membran Prosesi	Membran Tipi	Membranın Rolü
Mikrofiltrasyon	Gözenekli membran	Süspansiyonların ayrılması, antibiyotiklerin saflaştırılması
Ultrafiltrasyon	Mikrogözenekli membran	Makromoleküler çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, meyve sularının arıtılması
Nanofiltrasyon	Mikrogözenekli membran	Orta Mw sahip çözeltilerin deriştirilmesi, fraksiyonlarına ayrılması ve saflaştırılması, atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması, suyun demineralizasyonu
Membran destilasyonu	Mikrogözenekli membran	Çözeltilerin deriştirilmesi ve tuz giderilmesi, endüstriye atıklardan HCl nin eldesi
Diyaliz	Mikrogözenekli ve gözenekli membran	Mikromoleküler çözelti ve süspansiyonun düşük mol ağırlıklı maddelerden ayrılması, Sülfürik asitten nikel sülfatın ayrılması
Elektrodiyaliz	Gözeneksiz iyon değiştirici membran	Çözeltilerden iyonların veya organiklerin ayrılması, deniz suyundan saf su eldesi, peynir altı sularının demineralizasyonu, ultra saf su üretimi
Ters osmoz	Gözeneksiz membran	Düşük mol ağırlığına sahip koloidal maddelerin deriştirilmesi, atık suların temizlenmesi,
Gaz ayırma	Gözenekli veya gözeneksiz membran	Gazların ayrılması, Biyogazdan metanın toplanması, havadan azotun eldesi, metandan karbondioksitin ayrılması
Pervaporasyon	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımların ayrılması, Alkol-su karışımının dehidratasyonu
Sıvı membran prosesi	Gözeneksiz membranlar	Sıvı karışımlardan iyonların ayrılması, gaz karışımlarının ayrılması, sıvı karışımların ayrılması, atık sulardan fenol, krezol, alkali metal ve ağır metal iyonlarının giderilmesi
Membran elektrolizi	Mikrogözenekli ve gözeneksiz membran	Klor-alkali prosesi

Tablo 2.5’de ise çeşitli membranların üretilme yöntemleri, kullanılan temel maddeler, oluşturan yapıları ve uygulamaları görülmektedir.

Tablo 2.5 Sentetik membranların teknik özellikleri (Nath 2008).

Membran	Temel Maddeler	İmalat Yöntemi	Yapıları	Uygulaması
Seramik membranlar	Kil, silikat, alkoksit, grafit metal tozları	Presleme, tozların sinterlenmesi	0.1 - 10 µm çaplı özenekler	Süspansiyonların filtrasyonu, gaz ayırma, izotopların ayrılması
Polimer sinter membranlar	Politetrafloroetil en, polietilen, polipropilen	Presleme tozların sinterlenmesi	0.1 - 50 µm çaplı gözenekler	Havanın temizlenmesi agresif ortamların filtrasyonu
Gerilmiş membranlar	Politetrafloroetil en, polietilen, polipropilen	Kristalleri yöneltmek için dikey yapraklı gerilme	0.1 - 1 µm çaplı gözenekler	Agresif ortamların filtrasyonu, havanın temizlenmesi, steril filtrasyon, tıbbi teknoloji
Asitle liç edilmiş polimer membranlar	Polikarbonat	Bir yaprağın radyasyonu ve sonra asitle liç işlemi	0.51 µm çaplı gözenekler	Analitik ve tıbbi kimya, steril filtrasyon
Homojen membranlar	Silikon kauçuk, hidrofobik sıvılar	Homojen yaprakların sıkıp çıkarılması sıvı film oluşumu	Muhtemeln destekli homojen faz	Gaz ayırma
Simetrik mikrogözenekli membranlar	Selüloz türevler, poliamidler, polipropilen	Faz dönüşüm reaksiyonu	50 - 5000 nm çaplı gözenekler	Steril filtrasyon, dializ, membran destilasyonu
Asimetrik membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon vb	Faz dönüşüm reaksiyonu	Homojen polimer ya da 1 - 10 µm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, hiperfiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
Kompozit asimetrik membranlar	Selüloz türevler poliamid polisülfon, polidimetilsülfoksit	Mikrogözenekli bir membran için filmin uygulanması	Homojen polimer ya da 1 - 5 nm çaplı gözenek	Ultrafiltrasyon, gaz ayırma, pervaporasyon
İyon değiştirici membranlar	Polietilen, polisülfon, polivinilklorür	Homojen polimerlerin sülfonasyonu ya da iyon değiştirici reçine yapraklar	Pozitif ve negatif yüklü matriks	Elektrodializ, elektroliz

2.3.1. Sıvı membran prosesleri

Sıvı membranlar (SM), ayırma teknolojisi ve saflaştırma prosesleri için çok önemlidir. SM’ler seyreltik çözeltiler içerisinde, farklı özelliklere sahip maddeleri ayırmada

kullanılan çok etkin sistemledir (Kaya 2008). 1902 yılında Nernst ve Riesevelt tarafından SM'ler üzerine ilk çalışmalar yapılmıştır. 1980'li yıllarda N.N.Li et al. (Ho and Li 1981, Li, Cahn et al. 1983) SMproseslerini hidrokarbonların ayrılmasında ve bakır ekstraksiyonunda kullanmışlardır.

Özellikle son yıllarda en çok çalışılan konular arasında SM'ler de yer almaktadır. SM'ler daha çok kimyasal reaksiyonlara dayanan yeni, seçici ve kararlı ayırma prosesleri geliştirmek için kullanılmaktadır. SM prosesleri şu şekilde açıklanabilir; birbiri içinde tamamen karışabilen sıvı fazların[sıyırma: (S) ve besleme: (B) fazları] birinden diğerine üçüncü bir sıvıfaz kullanılarak istenilen maddenin taşınması prensibine dayanır. Ayırma işleminde kullanılan bu üçüncü faz, diğer iki faz içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) olarak isimlendirilir (Gefvert 1989).

Besleme ve sıyırma fazları birkaç özel durum dışında genellikle sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik şartlardebesleme fazı ile membran fazı arasında bir ara yüzey (B/M) oluşur. Besleme fazından membran fazına madde transferi bu ara yüzeyde başlar. Aynı zamanda membranve sıyırma fazı arasında da bir ara yüzey (M/S) oluşur. Bu ara yüzeyde ise B/M ara yüzeyinin aksine membran fazında bulunan madde sıyırma fazında birikir (Puvvada 1999).

SM prosesinde, sistemde bulunan tüm bileşenlerinoptimum şartları sağlaması (besleme ve sıyırma fazıtürleri ve derişimleri, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşınımında çok yüksek ayırma ve seçiciliğe sahip olmasını sağlar. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu yüzden taşıma işleminde kullanılacak özel taşıyıcıların sentezlenmesineihtiyaç duyulmaktadır (Bal 2006).

SM prosesinde, karışımda bulunan bileşenlerin birbirindenayrılması için özelliklerinin birbirlerinden farklı olmalıdır. Böylece seçicilik deartmış olur. Seçiciliği arttırmak için ayrılması istenen bileşenin membran içerisinden taşınımını kolaylaştırmak veya

reaksiyon kabiliyetini arttırmak gerekmektedir. Bu nedenle membran sıvısına farklı kimyasal maddelerin ilavesiyle seçicilik önemli oranda arttırılabilir (Sönmezoğlu 2008).

SM prosesinin solvent ekstraksiyon prosesine göre avantajları şöyle sıralanabilir:

- a) Yüksek ayırma faktörleri
- b) Katı membranlara göre daha geniş kütle alanları.
- c) Çok yüksek seçicilik.
- d) Zenginleştirilbilme
- e) Pahalı ekstraktantların kullanılmaması.
- f) Besleme fazı/çözücü hacim oranlarının daha yüksek olması.
- g) Ölçeklendirme kolaylığı.
- h) Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Genel olarak SM'ler; gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membran içerisinde geçecek olan bir madde bu membran içerisinde çözünür, çözünen madde difüzlenerak diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır. Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar dört bölüme ayrılabilirler (Polat 2014).

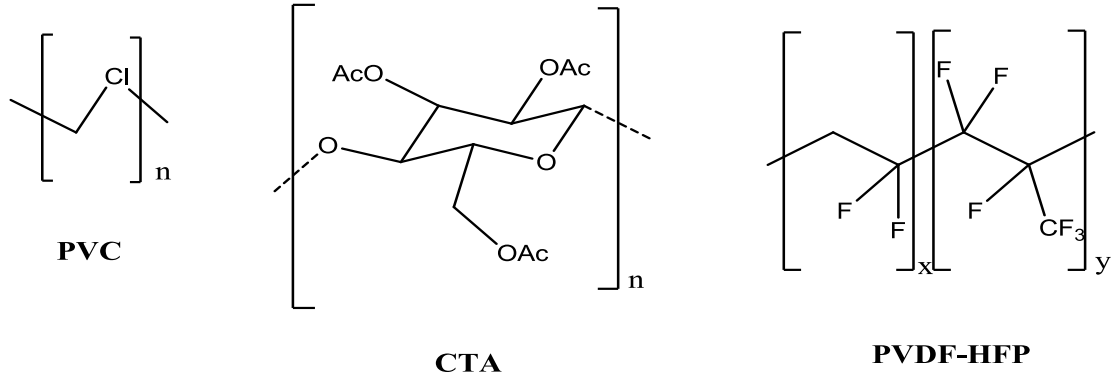
- Bulk (yığın) tipi sıvı membran (BSM)
- Emülsiyon tipi sıvı membran (ESM)
- Destekli sıvı membran (DSM)
- Polimer içerikli membranlar (PİM)

2.4. PİM Bileşenleri ve Özellikleri

2.4.1. Polimer matriksler

Polimerler; PİM'lere mekanik dayanım sağlamak amacıyla kullanılırlar. Polivinilden diflorit-hekza floro propilen (PVDF-HFP), polivinil klorür (PVC), selüloz triasetat (CTA) gibi polimerler endüstride sıkça kullanılmasına rağmen son zamanlarda

PİM'lerin eldesinde de kullanılmaya başlanmıştır (Cascon and Choudhary 2013, Chi, Hong et al. 2013, Vazquez, Romero et al. 2014). Bu tür polimerler uygun çözücüler içerisinde çözülerek membran üretiminde kullanılmaktadır. PVC, CTA ve PVDF-HFP polimerlerinin moleküler yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



Şekil 2.9 PVC, CTA ve PVDF-HFP polimerlerinin moleküler yapısı (Nghiem, Mornane et al. 2006)

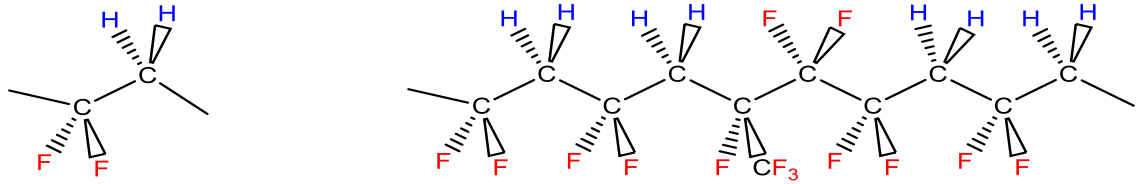
PİM destek maddesi olarak kullanılan polimerler termoplastiklerdir. Polimerler doğrusal zincirlerden meydana gelirler ve bu zincirler arasında çapraz bağlanmalar gözlenmemektedir. Polimerler uygun bir çözücüde çözüldüklerinde polimer zincirleri ayrılmaktadır. Termoplastik bir membranın mekanik direnci, polimer ve diğer moleküler özellikleri ile belirlenir (Xing, Peng et al. 2011). Fakat kullanılan polimerin molekül ağırlığının (MW) ve bu polimerin kritik bağlanma molekül ağırlığının (MW_c) mekanik direnç ve performans üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu deneysel olarak ispatlanmıştır (Emre 2000).

Membran üretiminde kullanılan polimerin mekanik olarak destek sağlamasına karşın, membran içerisinden metal iyonunun taşınımında polimerin yığın özellikleri de önemli bir faktördür. Günümüze kadar polimerik maddelerin yığın özelliklerinin kesin tahmini bilinmemekteydi. Ancak, amorf polimerler için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya kristal polimerler için erime noktası (T_m) mikroyapı karakteristiklerini ifade etmek mümkün hale gelmiştir (Ghosh, Mistri et al. 2015). Kristal ve amorf bölgeler her termoplastik polimerde gözlenmektedir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı yükseldikçe; membran daha katı, camsı hale gelir ve her bir polimer zincirinin konformasyonunu değiştirmek daha

da güçleşmektedir (de San Miguel, Monroy-Barreto et al. 2011). Bu durum membran kullanarak, membran içerisinde metal iyonu taşınımını azaltacağından PİM'ler üretilirken içerisine plastikleştirici madde ilave edilir. Plastikleştiriciler polimerlerin camsı geçiş sıcaklığını azalttığı için daha esnek membranlar yapılmasına olanak sağlar. Aslında, plastikleştirici olmadan saf bir polimerin T_g ve T_m değerleri genellikle çok yüksektir (Polat 2014).

2.4.1.1. PVDF ve PVDF-HFP polimerinin kimyasal yapıları ve özellikleri

PVDF (polivinilidenflorit veya poliviniliden diflorit) ve PVDF-HFP (polivinilidendiflorit-hexafloropropilen), yüksek oranda inert olan özel bir termoplastik floropolimerlerdir. PVDF, vinileden diflorid'in polimerizasyonundan elde edilir (Ameduri 2012).



Şekil 2.10 PVDF ve PVDF-HFP polimerlerinin yapısı (Zeytuni 2014)

PVDF ve PVDF-HFP polimerleri geniş erime noktası aralığına (115°C - 175°C) ve düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) (-35°C) sahiptir. PVDF-HFP ve PVDF polimerinin temel özellikleri aşağıda verilmiştir (Zeytuni 2014).

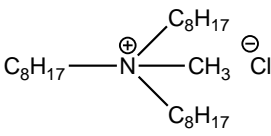
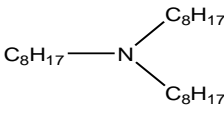
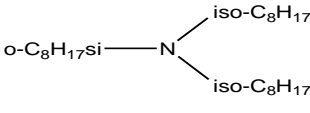
- Çoğu çözücü ve sert kimyasal maddelere karşı mükemmel kimyasal direnç
- Mükemmel mekanik mukavemet ve sağlamlık
- Yüksek aşınma direnci
- Yüksek sıcaklık kapasiteleri: 150°C ' ye kadar sürekli kullanım
- Mükemmel yaşlanma direnci
- Yüksek saflık
- UV ve nükleer radyasyonlara karşı direnç

- Mükemmel özgün yangın dayanımı
- Çoğu gaz ve sıvılara düşük geçirgenlik
- Ekstrüzyon ve kalıplama gibi standart metodlar ile eriyik halde kolay işleme
- Sert ve esnek çeşitleri mevcuttur.

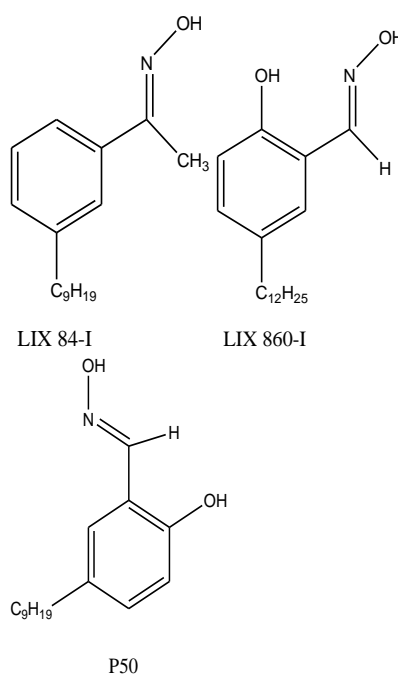
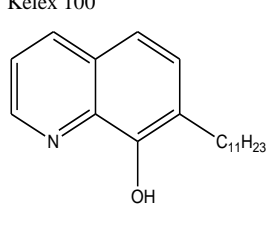
2.4.2. Ekstraktantlar

PİM'lerde taşınım olayı bir kompleksleştirici ajan veya iyon değiştirici molekül ile yapılır. Bunlar membran içinde çözünür ve membrandan metal iyonu bir arayüzeyden diğerine taşırlar (Fortuny, Coll et al. 2014). Bazik, asidik, şelatlaştırıcı, nötral veya solvasyon, makrosiklik ve makromoleküler olarak adlandırılan solvent ekstraksiyon reaktiflerinin hepsi PİM'lerde kullanılır (He, Gu et al. 2007). Literatürde çalışılmış taşıyıcı tipleri hedef metal türleri veya organik çözünenler ile birlikte tabloda verilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).

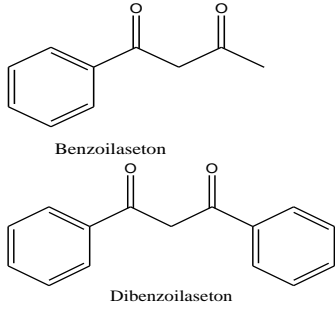
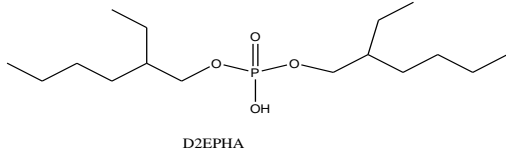
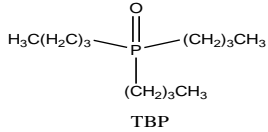
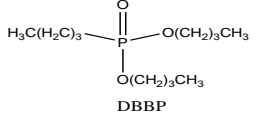
Tablo 2.6 Literatürde DSM ve PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (Nghiem, Mornane et al. 2006)

Ekstraktant Tipi	Örnek Ekstraktantlar	Hedef Madde	Referanslar
Bazik			
Quaterner amin	 <p>Aliquat 336</p>	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), small saccharides, Amino asitler, laktik asit	(Argiropoulos, Cattrall et al. 1998, Walkowiak, Bartsch et al. 2000, El Sayed 2003, Fontàs, Tayeb et al. 2005)
Tersiyer aminler	<p>TOA, diğer tri-alkil aminler</p>  <p>Alamine 336</p>  <p>TIOA</p>	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co (II)	(Walkowiak, Bartsch et al. 2000, Kozlowski and Walkowiak 2002, Kozlowski and Walkowiak 2004, Kozlowski and Walkowiak 2005)

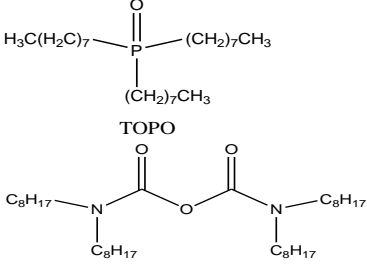
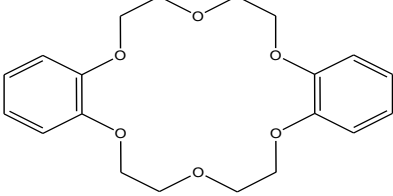
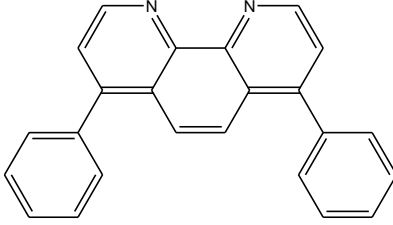
Tablo 2.6 Literatürde DSM ve PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (devam)

Piridin ve Türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)	(Wionczyk, aw Apostoluk et al. 2001, Kozłowski, Apostoluk et al. 2002)
Asidik ve Şelatlaştırıcı			
Hydroksimler	<p>LIX® 84-I, LIX 860</p>  <p>LIX 84-I LIX 860-I</p> <p>P50</p>	Cu(II), Ni(II), Pd(II)	(de Gyves, Hernández-Andaluz et al. 2006, Rane and Venugopal 2006, Gameiro, Bento et al. 2007, Panigrahi, Parhi et al. 2009)
Hydroksikinolin	<p>Kelex 100</p>  <p>Kelex 100</p>	Cd(II), Pb(II)	(Puvvada 1999, Aguilar, Sánchez-Castellanos et al. 2001, Kozłowski and Walkowiak 2002, Rodríguez de San Miguel, Garduño-García et al. 2007)

Tablo 2.6 Literatürde DSM ve PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (devam)

Diketonlar	<p>Benzoilaseton, dibenzoylaseton, Benzoyltrifluoraseton</p>  <p>Benzoilaseton</p> <p>Dibenzoylaseton</p>	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III) Cd(II), Zn(II)	(Sugiura, Kikkawa et al. 1989, Sigit, Kalembkiewicz et al. 1991, Inoue, Zhang et al. 2006, Atanassova 2009)
Alkil fosforik asidi türevleri	<p>D2EHPA, D2EHDTPA , DEHPA</p>  <p>D2EHPA</p>	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Cr(III), Am(III) Ni(II), Fe(III), Cu(II)	(Kozłowski, Ulewicz et al. 2000, Salazar-Alvarez, Bautista-Flores et al. 2005, Resina, Macanás et al. 2006, Konczyk, Kozłowski et al. 2010, Hossain, Kean et al. 2011, Bidari, Irannajad et al. 2014)
Karboksilik asitler	Lauric acid, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)	(Lee, Lamb et al. 2000, Tayeb, Fontas et al. 2005)
Nötral veya Solvasyon			
Fosforik asit esterleri	<p>TBP</p>  <p>TBP</p>	U(VI)	(Bloch 1970, Matsuoka, Aizawa et al. 1980)
	<p>DBBP</p>  <p>DBBP</p>	As(V)	(Ballinas, Rodríguez de San Miguel et al. 2004)
Makrosiklikler ve makromoleküller			

Tablo 2.6 Literatürde DSM ve PİM’lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (devam)

Diğerleri	<p>CMPO, TODGA, TOPO,</p>  <p>N,N,N,N-tetra(n-octyl)diglycolamide TODGA</p>	Pb(II), Ce(III), Sr(II), Cd(II), U(III)	(Rais, Mason et al. 1997, Khorfan 2003, Kusumocahyo, Kanamori et al. 2004, Azzoug, Arous et al. 2009, Haghshenas Fatmehsari, Darvishi et al. 2009, Kumbasar 2009, Mishra, Rout et al. 2010, Singh, Tripathi et al. 2010, Rout, Venkatesan et al. 2011, Sonmez, Sonmez et al. 2012)
Makrosiklikler ve makromoleküller			
Krown eter ve Kaliks arenler	<p>DC18C6, BuDC18C6</p>  <p>dibenzo-18- crown-6</p>	Na ⁺ ,K ⁺ ,Li ⁺ ,Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II),	(Kim, Kim et al. 2000, Kim, Kim et al. 2001, Kim, Yu et al. 2001, El Sayed 2003, Gherrou, Kerdjoudj et al. 2004, Mohapatra, Pathak et al. 2004, Ulewicz, Kozłowski et al. 2004, Gherrou, Kerdjoudj et al. 2005)
Diğerleri	<p>Batofenantrolin, batokuproin</p>  <p>Bathophenanthroline</p>	Lantanitler	(Sugiura 1990, Sugiura 1993)

Bir çok çalışmada ticari olarak satılan solvent ekstraksiyon reaktifleri kullanılırken literatürdeki bazı çalışmalarda ise yeni sentezlenmiş reaktifler kullanılmaktadır. Ama bu sentezlenmiş reaktiflerin fizikokimyasal özellikleri tam anlamıyla bulunup ve kanıtlanmamıştır (Moreno, Jeremias et al. 2015). PİM’de kullanılan besleme ve sıyırma çözeltilerinde oluşan reaksiyonlar, solvent ekstraksiyon sistemleri ile aynıdır. Ancak iki sistem arasındaki asıl fark, hedef molekülün membran içerisinden taşınımıdır ve bu da

PİM çalışmalarının yoğunlaştığı konudur (Kebiche-Senhadji, Tingry et al. 2010, García, Acosta et al. 2013, Pratiwi and Matsumoto 2014). PİM araştırmalarının ana konusu hedef molekülün membran içerisindeki akısını maksimum seviyeye çıkarmak ve ekstraksiyon verimi ve seçiciliğini solvent ekstraksiyondaki seviyeye taşımaktır. PİM ve DSM'deki temel taşınım olayı benzerdir. Ancak, membranda taşınım olayına taşıyıcı ve hedef molekülün fizikokimyasal özellikleri, besleme ve sıyırma fazlarının özellikleri doğrudan etki eder (Nazarenko and Lamb 1997, Walkowiak, Bartsch et al. 2000, Aguilar, de San Miguel et al. 2001, Kozłowski, Apostoluk et al. 2002).

Membran seçiciliğine ek olarak taşıma etkinliği de PİM için önemli bir etkidir. Taşıyıcının molekül yapısı, hedef çözünenin membrandan taşınma hızına belirgin şekilde etki eder. Örneğin Walkowiak ve arkadaşları, simetrik (alkil)-dibenzo-16-crown-5-oksiasetik asitiçeren PİM'den metal katyonlarının taşındığı çalışmalarında maksimum akının 9 karbonlu alkil yapısının taşıyıcı olarak kullanıldığı çalışmada elde edildiğini, alkil zinciri uzayıp kıaldıkça taşıma etkinliğinin azaldığını göstermişlerdir (Walkowiak, Charewicz et al. 1990).

Taşıyıcının moleküler yapısı, kompleksleştirme ve taşıma proseslerini içeren membran seçiciliği için en önemli faktördür (Yang, Duan et al. 2015). Taşıyıcıların moleküler yapıları spesifik seçicilik için biçilmiş kaftandır (Kozłowski and Walkowiak 2004). Bazik ve nötr taşıyıcılar, metallerde genellikle düşük seçiciliğe sahiptirler (Rydberg 2004). Asidik taşıyıcıların seçiciliği de göreceli olarak düşüktür, fakat pH değişimi ile kontrol edilebilir (Aguilar, Sanchez-Castellanos et al. 2001, Ulewicz, Walkowiak et al. 2003). Bazı şelatlaştırıcı taşıyıcılar metaller ile spesifik ve konformasyonel etkileşmeleri sayesinde çok daha iyi seçiciliklere sahip olmaktadır (de Gyves, Hernández-Andaluz et al. 2006). Şelatlaştırıcı taşıyıcı kullanılan PİM'ler ile yapılan çalışmalarda; hedef metal iyonlarını seçici olarak taşır, diğer metal iyonlarının akıları yaklaşık olarak sıfırdır (Aguilar, Sanchez-Castellanos et al. 2001).

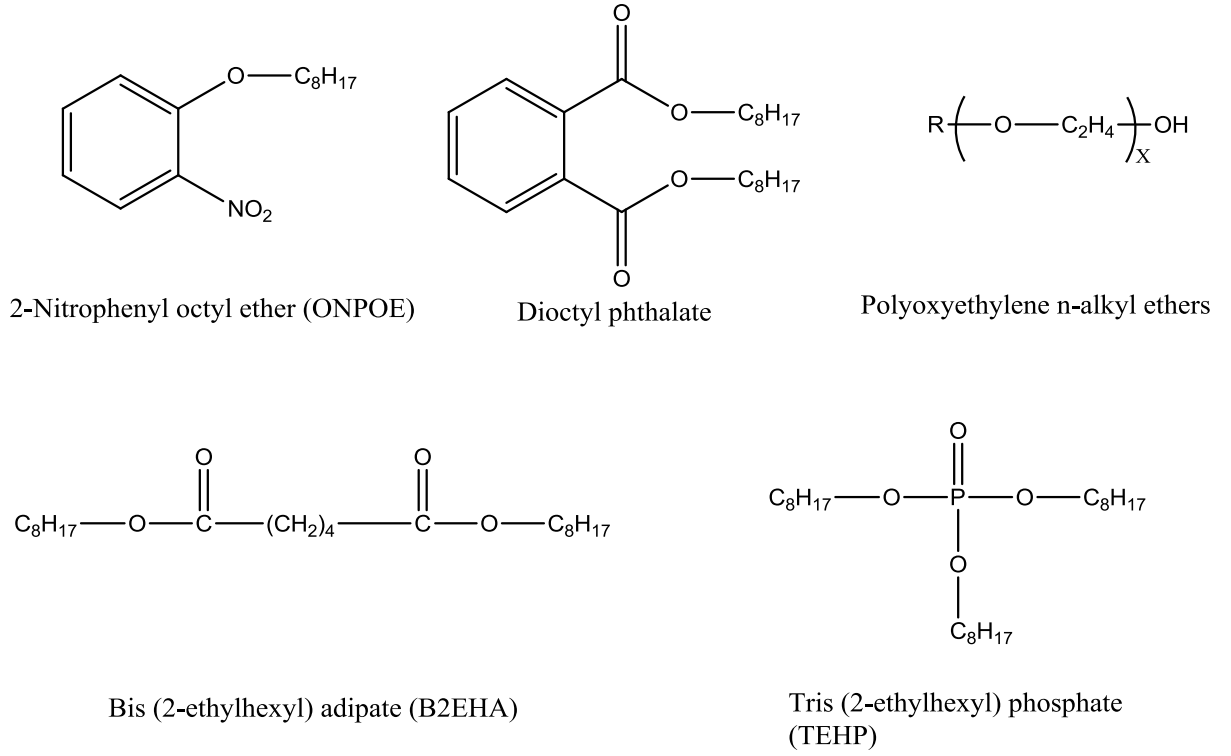
Makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, iyi bir ayırma sağladıklarından dolayı PİM'lerde kullanılır. Ayrıca, makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, alkali metallerin

ayrılmasında da kolaylık sağlar. Ancak, bu moleküller çok pahalı olması dezavantajdır (Walkowiak 2001).

2.4.3. Plastikleştiriciler

PİM'lerdeki polimer zincirlerinin her biri farklı tipteki çekim kuvvetlerinin kombinasyonu ile birbirine tutulur. Bunların arasında Van der Waals çok bulunur ama zayıftır ve belirgin değildir. Polar etkileşimler de kuvvetlidir ama sadece molekülün polar merkezlerinde oluşur (Flory 1953, Sears and Darby 1982). Bunların sonucu ise esnek olmayan katı bir yapı oluşturmasıdır. Bu durum materyalin polimer matriksinden geçişi için uygun değildir. Sonuç olarak plastikleştiriciler membranın esnekliğini ve yumuşaklığını, dolyısıyla metal türlerinin akısını artırmak için kullanılır (Guo, Liu et al. 2011). Plastikleştiricinin rolü polimer molekülleri arasına girip polimerin polar gruplarını nötralize edip moleküller arası çekim kuvvetlerinin gücünü düşürmektir (Sears and Darby 1982).

Ticari olarak ulaşılabilecek birçok plastikleştirici olmasına karşın, bunların çok azı PİM uygulamaları için kullanılmıştır. Bunların arasında 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (NPPE) PİM çalışmalarında büyük oranda başarılı sonuçlar vermiştir. Genellikle PİM çalışmalarında kullanılan birkaç plastikleştirici türününmolekül yapılarına örnek Şekil 2.11'de gösterilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).



Şekil 2.11 Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları (Nghiem, Mornane et al. 2006)

Şekilde de görüldüğü üzere plastikleştiriciler çoğunlukla bir veya daha fazla polar gruba sahip hidrofobik alkil uçlara sahip organik bileşiklerdir. Alkil zincirlerinin uzunluğunda bir artış olması plastikleştiricinin daha hidrofobik ve viskoz olması anlamına gelmektedir (Erythropel, Dodd et al. 2013). Bunun aksine, polar grup sayısındaki bir artış plastikleştiricinin viskozitesini düşürür ve hidrofiliğini artırır (Sugiura 1992). Plastikleştirici konsantrasyonunun ve fizikokimyasal karakteristiklerinin membran performansına etkisi aşağıda açıklanmıştır (Nghiem, Mornane et al. 2006).

2.4.3.1. Plastikleştirici konsantrasyonu

Düşük plastikleştirici konsantrasyonu membranı sertleştirileceği ve kırılğan hale getireceği için tercih edilmez (Sugiura 1992, Bergo, Moraes et al. 2013). Minimum plastikleştirici konsantrasyonu baz polimere ve plastikleştirici türüne göre değişir. PVC için konsantrasyon (w/w) %20'den yüksek olmalıdır (Barashkov and Barshtein 1985). Yapılan çalışmalara göre polimerdeki polar uçları nötralleyecek veya maskeleyecek bir

tek katmana yetecek kadar plastikleştirici kullanılmalıdır (Chamarthy and Pinal 2008). Plastikleştiricinin konsantrasyonunu ayarlamak için phr_{min} (polimer kütlesinin her bir 100 birimini plastikleştirilen bölüm) eşitliği kullanılmaktadır (Gibbons, Patel et al. 1997, Gibbons and Kusy 1998, Nghiem, Mornane et al. 2006).

$$phr_{min} = \frac{\text{Plastikleştiricinin MA}}{\text{Polimerin MA}} \times 100 \quad (2.1)$$

Bu phr_{min} terimi molekül kütlesine (Mw), plastikleştirici ve polimerin bir heliks biriminin molekül ağırlığına bağlıdır. PVC için, her bir heliks biriminin molekül ağırlığı 875 g/mol'dür. Buna göre PVC için phr_{min} aşağıdaki formülle hesaplanabilir (Nghiem, Mornane et al. 2006);

$$phr_{min} = \frac{\text{Plastikleştiricinin MA}}{875} \times 100 \quad (2.2)$$

Plastikleştiricinin fazlası sakıncalıdır. Çünkü membranın yüzeyinde bir film oluşturup metallerin membrandan geçişini engelleyebilir (Silva, Bierhalz et al. 2009). Bunun dışında bir çok çalışma göstermiştir ki plastikleştirici konsantrasyonu arttıkça metal iyonları geçişi optimum plastikleştirici konsantrasyonuna kadar arttırmaktadır. Sonrasında akı düşmektedir (Gibbons and Kusy 1998, Nghiem, Mornane et al. 2006).

2.4.3.2. Plastikleştirici viskozitesi

Plastikleştiricinin viskozitesi PİM'lerde geçiş hızını etkileyen önemli bir faktördür. PİM'lerde metal iyon geçişlerinin Stokes-Einstein ilişkisine tanımlanan difüzyonla tamamlanır (Scindia, Pandey et al. 2005). Kowowski ve Walkowiak'ın çalışmasına göre plastikleştiricinin viskozitesi ile taşıyıcı olarak tri-n-oktilaminin (TOA) içeren PVC VE CTA membranlarından krom iyonunun akısı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ifade etmişlerdir (Kozlowski and Walkowiak 2004). Scindia ve arkadaşlarının krom iyonu akısının plastikleştiricinin viskozitesinin bir fonksiyonu olduğunu gösteren çalışma sonuçları ile uyum içerisindedir (Scindia, Pandey et al. 2005). Benzer bir ilişki Sugiura ve Kikkawa'nın farklı plastikleştiriciler ile hazırlanan membranlarda krom

akısını inceledikleri çalışmada da vardır (Sugiura, Kikkawa et al. 1987, Nghiem, Mornane et al. 2006).

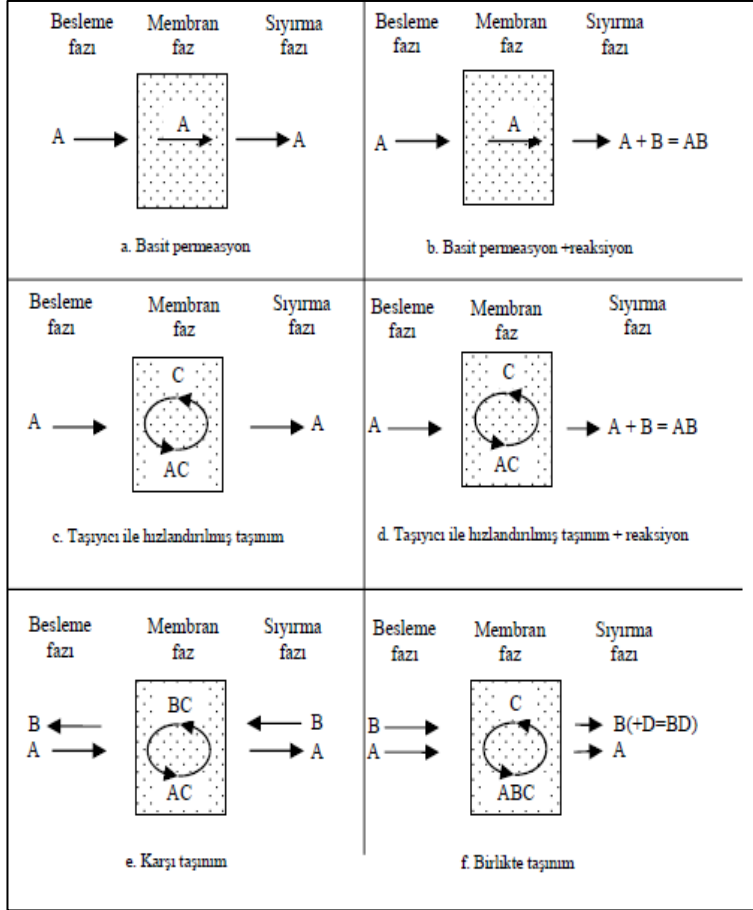
2.4.3.3. Dielektrik sabiti

Difüzyon proseslerinde plastikleştiricinin viskozitesine ek olarak plastikleştiricinin dielektrik sabitinin de önemli bir rolü vardır. Yüksek dielektrik sabitli ortamda iyon çiftleri kolay dağılırlar (Duffey, Evans et al. 1978). Bağımsız iyonların difüzyon katsayısı, çözünen ve taşıyıcıdan ibaret nötr ve hacimli iyon çiftlerinden daha fazladır. Ayrıca, iyonlar etrafındaki sabit veya kısmi hareketli taşıyıcıların aktif kısımları arasında kolayca yerdeğiştirebilirler (Nghiem, Mornane et al. 2006).

2.5. Polimer Membranlarda Taşınım Mekanizması

Membran proseslerine göre taşınım mekanizması birçok farklı şekilde bulunmaktadır. Herhangi bir membran prosesindeki en önemli hususlardan biri, membranlar ile taşınım sağlayacak olan yürütücü kuvvet veya ajanın varlığıdır. Şekil 2.12 (a) ve (b), difüzyon olayındaki taşınımı basit bir şekilde göstermektedir. Başlangıçta sıyırma fazındaki konsantrasyon sıfırdır. Zamanla besleme fazından sıyırma fazına sürekli olarak madde taşınacaktır. Bu taşınım temel olarak konsantrasyon farkına dayanmaktadır (Nghiem, Mornane et al. 2006). Besleme ve sıyırma fazındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar bu taşınım devam eder. Fakat taşınım proseslerinin en basit hali olan Şekil 2.12(a)'deki difüzyon mekanizması prosesi ile besleme fazındaki maddelerin geri kazanımı veya konsantre edilmesi mümkün değildir. Şekil 2.12(b)'de, besleme fazındaki A maddesi, membrandaki seçici çözünlüğünden dolayı sıyırma fazına taşınmaktadır. Çözelti bünyesinde B reaktifini bulduran sıyırma fazı, her bir A molekülünü eşzamanlı olarak kendi tarafına tersinmez bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen AB maddesi membran fazda çözünmez. Bu proses ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler vb. maddeler taşınabilir ve zenginleştirilebilir. Şekil 2.12(c) ve (d)'de taşınımı sağlayan taşıyıcıyı ajan vardır ve basit taşınım proseslerinden çok daha fazla seçicidir. Şekil 2.12(e), karşı taşınım mekanizmasını ifade etmektedir. Bu mekanizma daha çok atık sulardan metal iyonlarının, karşı taşınım iyonları olan protonlarla yer değiştirmesi ile giderimi için kullanılmaktadır. Şekil

2.12(f)'de gösterilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazının ihtiva ettiği iki bileşen eş zamanlı olarak taşınır ve membran içerisinde taşıyıcı kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazında bulunan bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer (Gürel and Büyükgüngör 2006).



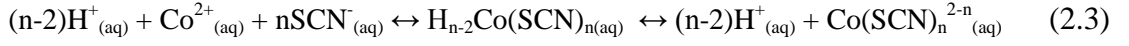
Şekil 2.12 Sıvı membran teknolojisindeki taşınım mekanizmaları (Gürel and Büyükgüngör 2006)

2.5.1 Co(II)'nin SCN⁻li ortamda taşınım dengesi

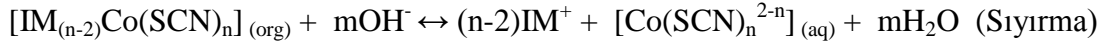
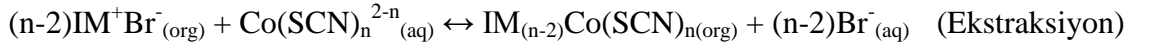
Asidik şartlarda Co(II) genellikle katyonik yapıda bulunur. Anyonik veya nükleofilik kompleksleşme ajanının (SCN⁻, Cl⁻, CN⁻, NH₃ vs) varlığında Co(II), anyonik türlere Co(SCN)₄²⁻, Co(SCN)₃⁻, CoCl₄²⁻, Co(CN)₄²⁻, dönüştürülebilir (Taziki, Shemirani et al. 2012, Leepatpiboon, Pancharoen et al. 2013, Kumar, Reddy et al. 2014). Asidik

SCN⁻ çözeltisinden Co(II) ekstraksiyonu, Co²⁺ ve SCN⁻ arasında kompleksleşme reaksiyonuna göre sulu fazda başlar (Sonmez, Sonmez et al. 2012).

Asidik SCN⁻ çözeltisinden Co(II) ekstraksiyonu, Co²⁺ ve SCN⁻ arasında kompleksleşme reaksiyonuna göre sulu fazda başlar. Bu ifadeye bağlı olarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir;



Co(SCN)_{n(aq)}²⁻ⁿ ve bir iyonik sıvı olan imidazolyum tuzlarının sulu-organik fazlardaki ara yüzeyde oluşturduğu kompleksin potansiyel ekstraksiyon ve sıyırma mekanizması aşağıdaki gibi yazılabilir (Leepipatpiboon, Pancharoen et al. 2013).



Ekstraksiyon basamağındaki eşitliğe dayanarak denge sabiti (K_e) denkliği aşağıdaki gibi elde edilebilir;

$$K_e = \frac{[IM_{(n-2)}Co(SCN)_n]_{(org)}[Br^-]_{(aq)}^{n-2}}{[IM^+Br^-]_{(org)}^{n-2}[Co(SCN)_n^{2-n}]_{(aq)}} \quad (2.4)$$

2.5.2 Fick'in difüzyon yasaları

Taşınım (göçme) hızı, belirli bir zaman ve alandan taşınan maddenin miktarın zamana ve alana bölünmesi ile elde edilen akı (J) değeri ile ölçülür. Bu şekilde saniyede m² başına ne kadar madde akısı olduğunu tespit ederiz. J'nin SI'daki birimi saniyedeki metrekaare başına (m⁻² s⁻¹) taşınan madde miktarını temsil etmektedir. Taşınım üzerine yapılan deneysel gözlemlere göre, bir maddenin akısı diğer bazı özelliklerinin birinci türevi ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Örneğin, bir hücrenin x eksenine paralel difüzlenen maddenin akısının, konsantrasyonunun birinci türevi ile doğru

orantılı olduğu bulunmuştur. Madde akısının konsantrasyon gradyanı ile doğru orantılı olması durumunda bu orantı birinci Fick yasası olarak adlandırılır. Konsantrasyon değişiminin olmaması ($dC/dx=0$) net bir akının yokluğunu ifade eder (Atkins 1998).

$$J \propto \frac{dC}{dx} \quad (2.5)$$

Bu orantıyı eşitliğe çevirmek için orantı sabiti $-D$ ile çarpılırsa;

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. D sabiti difüzyon katsayısı olarak adlandırılır ve birimi saniye başına düşen metrekaredir ($m^{-2} s^{-1}$). J 'nin pozitif olması pozitif x 'e doğru (ileri yönde) bir akıyı, J 'nin negatif olması ise negatif x 'e doğru (geri yönde) bir akıyı ifade eder. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona madde akısı olacağı için konsantrasyon gradyanı (dC/dx) negatiftir ve J değeri pozitif olmalıdır. Bu sebeple orantı sabiti $-D$ olarak alınmıştır (Atkins 1998).

Kesit alanı A olan hücreden bir maddenin x 'ten $x+l$ 'ye geldiğini düşünelim. t zamanında x konumundaki konsantrasyon C olsun. Sonsuz küçük dt zamanında seçilen bir dilime (hacmi Al olan) giren taneciklerin miktarı $JAdt$ 'dir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıktan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı (Atkins 1998);

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{JAdt}{Adt} = \frac{J}{l} \quad (2.7)$$

şeklinde verilebilir. Yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akıktan dolayı dilim içerisindeki molar artış hızı;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{J'Adt}{Adt} = -\frac{J'}{l} \quad (2.8)$$

olur. Buradaki J' yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona akı miktarıdır. Molar derişim artış hızındaki net değişme;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J-J'}{l} \quad (2.9)$$

olacaktır. Fick'in birinci yasası kullanılarak;

$$J - J' = -D \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial C'}{\partial x} = -D \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial}{\partial x} \left\{ C + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) l \right\} = D l \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

eşitliği yazılabilir. Eşitlik (2.9) ile (2.10) birleştirilirse Fick'in ikinci yasası elde edilmiş olur (eşitlik 2.11).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.11)$$

2.5.3. Taşınım kinetiği

Membran prosesi aracılığıyla bir maddenin kolaylaştırılmış taşınımı, iki tür difüzyon ile gerçekleşmektedir. Bunlar; sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks difüzyonudur. Sabitlenmiş yan atlamalı difüzyon ile yani polimer destek maddesine sabitlenmiş taşıyıcılı membranlarda taşıyıcılar arasındaki mesafe yeterince yakın olduğundan taşınacak tür bir taşıyıcıdan diğer taşıyıcıya atlayarak taşınır. Bu atlamalı mekanizma taşıyıcı konsantrasyonuna karşı akının fonksiyonundan süzme sınırının bulunması ile karakterize edilmektedir (Saf 2010).

(DSM)'ler için kullanılan ikinci mekanizmada ise taşıyıcı ve kompleksin membran çözücüsü içerisinde serbest olarak hareket ettiği kabul edilmektedir. Araştırmacılar PİM ve DSM'lerin proses olarak birbirine benzerliğine dayanarak bu yöntemi PİM'ler için de kullanmışlardır. PİM yapısındaki taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması, taşıyıcının ve iyon-taşıyıcı kompleksin PİM içerisinde kolayca hareket etmesine olanak sağladığı için kabul görmektedir (Saf 2010).

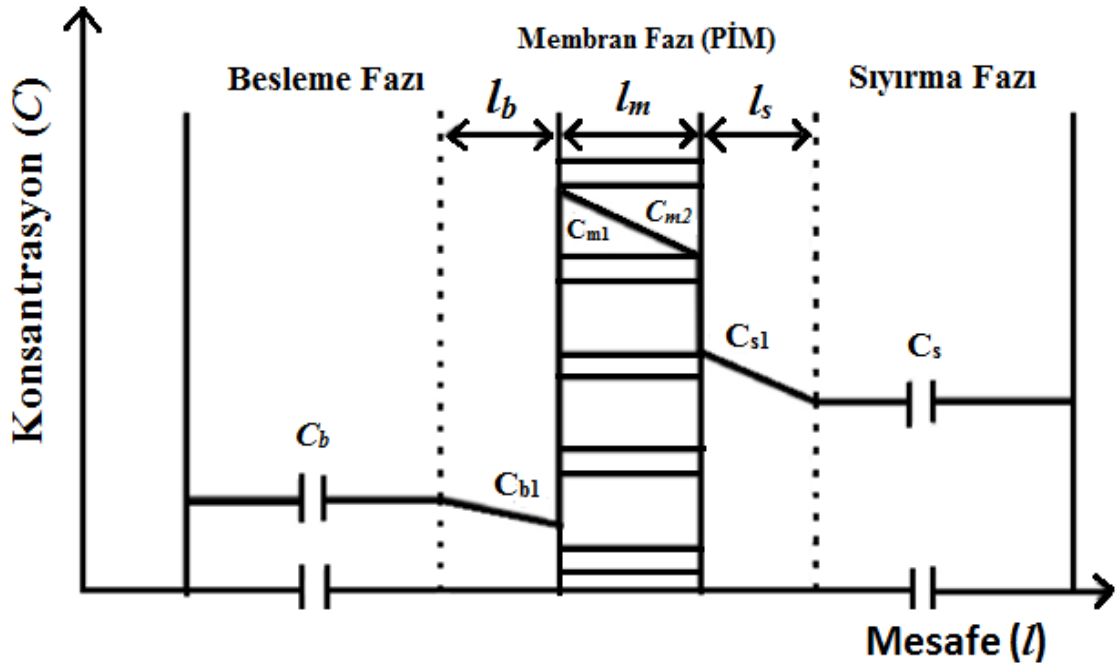
Araştırmacılar sıvı membranlar kullanılarak yaptıkları çalışmaların birçoğunda, farklılıkları ortaya koymak amacıyla kullandıkları tekniklere ve teknolojilerine farklı isimler vermişlerdir. Sıvı membran taşınım sistemleri besleme, sıyırma çözeltileri ve bu çözeltiler ile karışmayan membran çözeltisi (taşıyıcılı veya taşıyıcısız) içerir. Bu modellerde besleme fazı içerisinde taşınması istenen tür (M), b/m arayüzeyine termodinamik şartların sonucunda difüzenir ve besleme fazından membran fazına ekstrakte olur. Bu ekstraksiyon M'nin membranda çözünürlüğü (taşıyıcısız membranlarda) veya membrandaki taşıyıcı (T) ile çeşitli şekillerde etkileşmesi (taşıyıcılı membranlarda) ile gerçekleşebilir. M'nin T ile etkileşmesi sonucunda oluşan MT, m/s arayüzeyine farklı termodinamik şartların sonucu olarak difüzenir ve MT'nin sıyırma fazı aracılığıyla ayrılması ile M maddesi sıyırma fazına geçmiş olur (Kislik 2009).

SM modellerinde taşınım olayı bu kadar basit görünmesine karşın, taşınım kinetiğini tanımlamak için genel bir model mevcut değildir. Gerçek bir membran prosesinin tanımlanması için özel arayüzey proseslerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. SM taşınımını modellemek için diferansiyel ve integral yaklaşımlar kullanılmaktadır. Diferansiyel yaklaşımda besleme ve sıyırma fazında meydana gelen bütün olaylar (difüzyon, kimyasal reaksiyon vs.) göz ardı edilir. Taşınım akısının ölçümü membranda ve membran yüzeylerinde meydana gelen olaylara bağlıdır. İntegral yaklaşımda ise kapalı çoklu faz sistemi olan üçlü sıvı faz sistemi göz önünde bulundurulur. Yani madde giriş ve çıkışlarının olmadığı fakat diğer değişimlerin olduğu bir sistemdir. Bu yüzden sıvı fazların (üç faz) tamamındaki değişimler değerlendirilir. İntegral yaklaşım kontrolün, doğrusal olmayan dengenin, faz etkileşimlerinin vb'lerinin birçok muhtemel tiplerini varsaydığı için çok karmaşıktır (Kislik 2009).

SM taşınım kinetiği, hem sistemde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği, hem de çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonudur. DSM ve PİM'de taşınım genel olarak Şekil 2.13'e göre aşağıdaki basamaklar halinde gerçekleştiği düşünülmektedir (Tandlich 2010).

1- M'nin besleme fazındaki durgun sınır tabakadan (lb) geçerek difüzyonu

- 2- Termodinamik şartların sonucunda M'nin b/m arayüzeyinde T ile etkileşimi, MT oluşumu ve bunun destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde dağılması
- 3- MT'nin destek maddesinin gözeneklerindeki organik faz içerisinde besleme fazı tarafından sıyırma fazı tarafına l_m boyunca difüzyonu (iç difüzyon)
- 4- Farklı termodinamik şartların sonucunda MT'nin m/s arayüzeyinde bozunması ile M ve T'nin ayrılması ve M'nin sıyırma fazı içerisinde dağılması
- 5- M'nin durgun sınır tabakadan (l_s) difüzlenererek sıyırma faza geçmesi



Şekil 2.13 M'nin besleme fazından sıyırma fazına PİM içerisinde taşınımını ifade eden basamaklar (Kislik 2009)

PİM kullanılarak yapılan madde taşınım çalışmaları için çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bu modellerden en çok kullanılan model, basit kararlı hal taşınım modelidir. Bu model aşağıdaki varsayımlar üzerine geliştirilmiştir (Nghiem, Mornane et al. 2006).

- i) Membran taşınımında arayüzey ve sıvı faz reaksiyonları çok hızlıdır. Taşınım prosesinin çalışmaya başlamasıyla kimyasal dengenin kurulması eş zamanlı olarak yürür.

ii) Organik membran fazında bulunan T'nin konsantrasyonu M türünün konsantrasyonundan çok fazla ($[M] \ll [T]$) ise M'nin membran fazındaki konsantrasyonu taşıyıcı konsantrasyonu yanında ihmal edilecek kadar küçüktür ve ihmal edilir. Böylece membran içinde bulunan serbest taşıyıcı konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir.

iii) Sıyırma fazındaki M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerde ise MT'nin m/s arayüzeyindeki konsantrasyonu b/m arayüzeyindeki konsantrasyonuyanda ihmal edilebilir.

iv) Membran içerisine kütle taşınımı sadece Fick difüzyon yasasının sonucunda olur ve membran içerisinde MT'nin konsantrasyon gradyanı doğrusaldır.

v) MT'nin b/m arayüzeyindeki sulu durgun tabakadaki difüzyonu ya organik membran fazdaki difüzyonundan daha hızlıdır ya da doğrusal konsantrasyon gradyanı ile belirlenir.

vi) Besleme ve sıyırma fazları ideal olarak karıştırılır.

Taşınacak olan türün (M) membrandan geçişi (Danesi 1984) tarafından bildirilen metot ile hesaplanmıştır. İlk olarak, membranın beslemefaz tarafındaki b/m arayüzeyine ve membranın kendisine Fick yasası uygulanmıştır. Arayüzeyle ilgili difüzyon akısı, arayüzey kinetikleri olarak ifade edilmiştir. Akıyı tanımlayan üç eşitlik vardır.

Birincisi: b/m arayüzeyindeki akıyla ilgili olan Eşitlik (2.12)'dir.

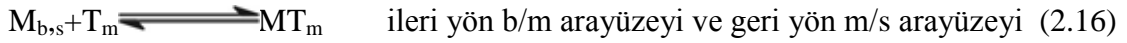
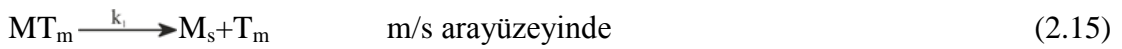
$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \quad (2.12)$$

İkincisi: Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliğidir.

$$J_b = k_1 C_M - k_{-1} C_{MT} \quad (2.13)$$

Burada; ikinci varsayıma göre k_1 ve k_{-1} arayüzey reaksiyonlarının yalnızca birinci mertebeden hız sabitlerini, CM b/m arayüzeyinin besleme fazı tarafındaki metal iyonları konsantrasyonunu, CMT b/m arayüzeyinin membran tarafındaki metal türlerinin konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Islam, Aen et al. 2008);



Üçüncüsü: m/s arayüzeyindeki akıyla ilgili olan eşitlik (1.17)'dir.

$$J_c = -D_0 \frac{dC_{MT}}{dx} \quad (2.17)$$

D_0 : MT'nin membrandaki difüzyon katsayısı ve kararlı halde $J_a = J_b = J_c$ ' dir. Doğrusal konsantrasyon gradyanı varsayılmasıyla, membran akısı (J) için;

$$J = -D \frac{dC_M}{dx} \quad (2.18)$$

yazılabilir. Bu eşitliğin sınırlı integrali alınır,

$$d = -D \frac{\Delta C_M}{\Delta x} \quad (2.19)$$

elde edilir. Şekil 2.13'deki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki MT konsantrasyonu sabit olduğundan membranın besleme tarafından ($x=0$) sınırlama tarafına ($x=l_m$) M türünün akısı için;

$$J = -D \frac{C_{m2} - C_{m1}}{l_m} \quad (2.20)$$

yazılabilir. M türünün b/m ve m/s arayüzeyindeki dağılma sabitleri konsantrasyondan bağımsız ve sabit olduğu kabul edilirse (kararlı hal);

$$K_M = \frac{C_{m1}}{C_{d1}} \quad \text{veya} \quad K_M = \frac{C_{m2}}{C_{a1}} \quad (2.21)$$

yazılabilir. Eşitlik (2.21)'den C_{m1} ve C_{m2} çekilerek Eşitlik (2.20)'de yerlerine yazılıp gerekli

düzenlemeler yapılırsa akı için aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$J = \frac{DK_M}{l_m} (C_{d1} - C_{a1}) \quad (2.22)$$

Şekil 2.13'deki l_d ve l_a sınır tabakalarında difüzyon direnci yoksa $C_{d1}=C_d$ ve $C_{a1}=C_a$ alınabilir. Ayrıca $C_s \ll C_b$ olması durumunda son eşitlik;

$$J = \frac{DK_M}{l_m} C_d \quad (2.23)$$

şekline dönüşür. Bu eşitlikteki DK_M/l_m organik membran fazın geçirgenliğine (P) eşittir.

$$J = PC_d \quad (2.24)$$

Akının membran yüzey alanına (A), besleme faz hacmine (V) ve besleme fazındaki türlerin konsantrasyonuna bağlılığını gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir;

$$J = -\frac{dC}{dt} \frac{V}{A} \quad (2.25)$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik (2.24)'den eşiti yazılır ve integrali alınır;

$$\ln \frac{C}{C_i} = -\frac{V}{A} Pt \quad (2.26)$$

organik membranın geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik elde edilmiş olur. Bu eşitliğe göre zamanla $\ln(C/C_i)$ arasında çizilen doğrunun eğiminden geçirgenlik hesaplanabilir. Ayrıca taşınım kinetiği birinci mertebeden eşitliklere uyduğu için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir;

$$\frac{dc}{dt} = -kC \quad (2.27)$$

$$\ln \frac{C}{C_i} = -kt \quad (2.28)$$

Eşitlik (2.26) ve (2.28) karşılaştırılırsa geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişkinin;

$$P = \frac{V}{A}k \quad (2.29)$$

şeklinde olduğu görülebilir (Saf 2010).

2.6. Literatür Taraması

Zawierucha ve arkadaşları, polimer içerikli membranlar ile atık sularda toksik metal giderimini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), taşıyıcı olarak bir makrosiklik bileşik olan rezorsinaren ve plastikleştirici olarak da 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) kullanılmıştır. Gerçekleştirilen taşınım deneyleri sonucunda PİM ile atık sulardan ağır metallerin yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. Özellikle Pb(II), Cd(II) ve Zn(II) iyonları için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %99, %88 ve %55 olarak elde edilmiştir (Zawierucha, Kozlowski et al. 2013).

Abdul-Halim ve arkadaşları, destek maddesi olarak PVC, taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanarak hazırladıkları PİM'ler ile Cd(II) ve Zn(II) metallerinin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Hazırlanan bu membranlarda taşıyıcı/polimer ve ekstraksiyon sıcaklığı parametreleri değiştirilerek ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Çalışma neticesinde optimum parametre ile maksimum %30 oranında metal iyonları ekstrakte edilmiştir (Abdul-Halim, Whitten et al. 2013).

Ulewicz ve arkadaşları; destek maddesi olarak CTA ve taşıyıcı olarak Calix[4]-crown-6 türevleri kullanılarak hazırlanan PİM ile asidik ortamda eşit konsantrasyona sahip Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının taşınım deneylerini çalışmışlardır. Bu çalışmada Calix[4]-crown-6'ya takılan grupların metal iyonlarının seçiciliğine etkisini incelenmiş. 4 ve 5'li gruplar ile hazırlanan PİM'lerde taşınım seçicilik sırası Pb(II)>Zn(II)>Cd(II) şeklinde iken 3'lü grup ile hazırlanan PİM'lerde ise taşınım sırası Pb(II)>Zn(II)≥Cd(II) şeklinde olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar lewis asitlerinin bazlarla kimyasal etkileşimleri ile açıklandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca besleme fazındaki HCl konsantrasyonunun ve plastikleştirici türünün de metal iyonlarının taşınımına etkisini incelemiştir. Asit konsantrasyonunun artmasıyla Pb(II)/Zn(II) ve Pb(II)/Cd(II) seçicilik katsayısının ve plastikleştirici viskozitesinin artmasıyla metal taşınımının azaldığını tespit edilmiştir (Ulewicz, Sadowska et al. 2007).

Pospiech ve Walkowiak; asidik besleme fazında Cu(II), Co(II) ve Ni(II) içeren metallerin PİM ile ayrılmasını çalışmışlardır. Tri-n-oktilamin (TOA) ve triisooktilamin (TIOA) gibi tersiyer aminler, membranda taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak o-nitrofenil fenil eter (ONPPE) ve taşıyıcı olarak aminleri (TOA ve TIOA) içeren PİM içerisinde bu metallerin seçici taşınımları karşılaştırılmıştır. TOA ve TIOA' nın taşıyıcı olarak kullanıldığı PİM'lerin içerisinde Cu(II) ve Co(II) etkin bir şekilde besleme fazından NaOH içeren bazik sıyırma fazı ile etkin bir şekilde taşınmıştır. Ni(II) sıyırma fazında tespit edilememiştir. Ayrıca klorür iyonlarının konsantrasyonunun Cu(II), Co(II) ve Ni(II)' in taşınımına etkisi incelenmiştir. Cu(II) ve Co(II)'ın taşınımları besleme fazındaki artan klorür iyonu konsantrasyonu ile artar. Metal iyonları akılarının, Cu(II) > Co(II) > Ni(II) sırasına göre değiştiği sonucuna varılmıştır (Pospiech and Walkowiak 2007).

Kavitha ve Palanivelu'nun yaptığı bu çalışmada, destek maddesi olarak selüloz triasetat (CTA), taşıyıcı olarak di (2- etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) ve plastikleştirici olarak di-oktil ftalat (DOP) içeren PİM üretmiş, içerisinde bakır iyonunun geçişini incelenmişlerdir. Çalışma sürecinde besleme fazındaki Cu(II), sıyırma fazındaki H₂SO₄ ve membrandaki D2EHPA konsantrasyonlarının taşınım üzerine etkisi incelenmiştir. D2EHPA konsantrasyonu 0.6x10⁻² 'den 6x10⁻² mol/L'ye kadar değiştirilmiştir. Bu

konsantrasyon değişimleri ile Cu(II)'nin PİM ile taşınımı maksimum 4.8×10^{-2} mol/L olarak bulunmuştur. Besleme fazı, sabit pH (4,5)'ta ve 0.79×10^{-4} mol/L– 31.47×10^{-4} mol/L Cu(II) konsantrasyonu aralığında akı değerleri incelenmiş ve bu değerleri 0.53×10^{-6} 'den 4.48×10^{-6} mol/(m² s) 'ye kadar artmıştır. Ayrıca kullanılan sıyırma fazında kullanılan H₂SO₄ konsantrasyonundaki artış, Cu(II) iyonunun akısını artırdığı tespit edilmiştir. Cu(II) iyonlarının taşıma kinetiği ve membranların kararlılığı üzerine çalışmalar da yapılmıştır (Kavitha and Palanivelu 2012).

Guo ve arkadaşları PİM kullanarak Cr(VI)'nın taşınımını incelemişlerdir. Bu PİM'ler destek maddesi olarak poli(vinilidene fluoride) (PVDF), iyonik sıvı özelliğine sahip plastikleştirici (İSP) olan 1-alkil-3-metil imidazolyum hekzafloro fosfat ya da tetrafloro borat ([C_nmim][PF₆] veya [BF₄] (n = 4,8)) ve taşıyıcı olarak da triheksil (tetradesil) fosfonyum, bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinat (Cyphos 104) kullanılarak üretilmiştir. Cr(VI) taşınımı, İSP'ler kullanılarak temas açılarının ve yüzey pürüzlülüğünün artırılması ile artmıştır. İSP kullanılarak hazırlanan PİM'ler ile yapılan Cr(VI) taşınım çalışmalarında geçirgenlik katsayısı (P), İSP kullanılmadan hazırlanan PİM'ler ile yapılan Cr(VI) taşınım çalışmalarına göre dört kat daha fazla olduğu belirlenmiştir. Plastikleştirici olarak [C₈mim][BF₄] kullanıldığında maksimum P değerine ulaşılmış ve 19.64 m s^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca Cr(VI)'nin akısı hem besleme çözeltisindeki HCl konsantrasyonuna hem de sıyırma çözeltisindeki NaOH konsantrasyonuna bağlıdır. Cyphos 104' nin taşıyıcı olarak kullanıldığı membranın P değeri, Aliquat 336' nin kullanıldığı membrana göre 13 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Son olarak destekli sıvı membran (DSM) ve diğer PİM'ler karşılaştırıldığında, yeni geliştirilen PİM'lerin daha yüksek akı değerlerine sahip olduğu ve uzun süre yeniden kullanılabilir olduğu tespit edilmiştir (Guo, Liu et al. 2011).

Ulewicz ve arkadaşları taşıyıcı olarak imidazol-crown eterler bağlanmış selüloz triasetat membranlar hazırlayıp besleme fazında (C = 0.001 M, pH 5,5) Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının taşınımını çalışmışlardır. 18 üyeli crown eterler (1 ve 3 konumlarında) ihtiva eden PİM'ler için taşınım seçiciliği sırası şu şekilde bulunmuştur; Pb(II) > Zn(II) > Cd(II). Fakat 21 üyeli crown eter (2 konumunda) için seçicilik Pb(II) > Cd(II) > Zn(II) şeklinde bulunmuştur. Fenil-imidazole-crown (3 konumunda) içeren PİM ile yapılan

çalışmada Pb(II)'nin en yüksek akı değeri ($1.265 \text{ mol/m}^2 \text{ s}$) elde edilmiştir. Ayrıca bu membran ile yapılan çalışmalarda, Pb(II)/Cd(II) ve Pb(II)/Zn(II) seçiciliği sırasıyla 105,4 ve 19,5 olarak bulunmuştur. Ayrıca Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının bir arada bulunduğu ve bu yabancı iyonların PİM içerisinde geçen Pb(II)'nin akı değerine etkisi de çalışılmıştır. Sonuçlar hidrofil-lipofil denge teorisine (HLB) göre değerlendirilmiştir. Pb(II) ve Zn(II) iyonlarının akı değerleri, imidazol-crown eterlerinin artan hidrofil-lipofil denge değerlerine göre $3 > 1 > 2$ şeklinde değiştiği gözlenmiştir (Ulewicz, Szczygelska-Tao et al. 2009).

Gherasim ve arkadaşları bu çalışmada, plastikleştirici kullanmadan, spesifik bir taşıyıcı olan organik anyon değiştirici Aliquat 336 ve polivinil klorür (PVC) içeren yeni bir PİM'nin metal taşınım özelliklerini analiz etmişlerdir. Bu çalışma ile endüstriyel atık sularındaki Cr(VI)'nin taşınım özellikleri irdelenmiştir. Cr(VI) taşınımı çalışmalarında; PİM'deki taşıyıcı içeriği, pH ve faz bileşenleri gibi birçok parametrenin etkisi incelenmiştir. %40 Aliquat 336, ve %60 PVC kullanılarak hazırlanan PİM içerisinde taşınımın etkin bir şekilde sağlanabildiği sonucuna varılmıştır. Başlangıç Cr(VI) konsantrasyonu 10^{-3} mol/L 'den küçük olan çözeltiler için etkin ve çok hızlı (yaklaşık 3 saat içinde Cr(VI)'nin tümü sıyrma fazına taşındı) bir proses olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara ek olarak, bu proses, gerçek endüstriyel atıklarda bulunan diğer anyonik yapıdaki metalleri karışımlardan ayırabildiği söylenebilir. Taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat 336'nın da aynı zamanda PİM yapısında plastikleştirici rolü olduğu da tespit edilmiştir (Gherasim, Bourceanu et al. 2011).

Ngarisan ve arkadaşları hareketsiz reaktif olarak Krom Azurol S (CAS) içeren PİM'ler hazırlayarak sulu çözeltilerden Al(III)'ün taşınım çalışmalarını yapmışlardır. Hazırlanan bu PİM'lerde; destek maddesi olarak poli vinil klorür (PVC), iyon taşıyıcı olarak Aliquat 336 ve plastikleştirici olarak da 2-nitrofeniloktil eter (ONPOE) kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çalışmada PVC, Aliquat 336 ve ONPOE'nin ağırlığı ile CAS'ın derişimi değiştirilerek taşınım etkisi incelenmiştir. Hazırlanan bu PİM'lerin optimum formülasyonu, 200 mg PVC, 50 mg Aliquat 336, 50 mg 2-NPOE ve $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ CAS 'ın birleşimiyle elde edilmiştir. Al(III)'ün maksimum taşınım konsantrasyon aralığı 0,2–50 ppmolarak belirlenmiştir (Ngarisan, Ngah et al. 2014).

Yılmaz ve arkadaşları bu çalışmada taşıyıcı reaktif olarak Cyanex 272 kullanarak yeni bir PİM üretilmiş içerisinden Zn(II)'nin seçici olarak taşınımı gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan PİM'ler FT-IR, AFM ve Temas Açısı ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Ayrıca bu çalışmada besleme fazında bulunan Zn(II)'un, sıyırma fazında bulunan HCl'nin ve membran yapısında bulunan Cyanex 272 konsantrasyonlarının taşınım üzerine etkisi incelenmiştir. %1.0 taşıyıcı içeren PİM hazırlanarak yapılan çalışmalar ile besleme fazından (1×10^{-4} M Zn (II) pH 3.4) sıyırma fazına (0.5 M HCl) Zn(II)'nin %99'u taşınmıştır. Ayrıca, Ni(II), Cu(II), Pb(II) ve Co(II) gibi metal iyonlarının varlığında Zn(II)'nin seçici olarak taşınımı gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar, PİM ile ağır metallerin geri kazanılabilir olduğunu ve uzun süreli ayırma proseslerinde kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Yılmaz, Arslan et al. 2011).

Pospiech and Walkowiak Cu(II), Co(II) ve Ni(II) metallerini içeren çözeltilerden PİM ile metal taşınımını çalışmışlardır. Üretilen bu PİM'lerde destek maddesi olarak CTA, Plastikleştirici olarak NPPE ve taşıyıcı olarak da TOA ve TİOA reaktifleri kullanılmıştır. Besleme fazı HCl, sıyırma fazı ise 0,1 M'lık NaOH ile hazırlanmıştır. Çalışmalar neticesinde, TİOA kullanılarak hazırlanan membranlar ile taşınımında Cu(II) ve Co(II)'nin akı değeri, TOA kullanılarak hazırlanan membranlar ile taşınımında elde edilen akı değerlerinden daha büyüktür. Bununla beraber sıyırma fazına Ni(II) geçişi gözlenmemiştir. Ayrıca HCl konsantrasyonunun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) taşınımına etkisi de incelenmiş, klorür konsantrasyonunun artması ile Cu(II) ve Co(II) taşınımının da arttığı gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde metallerin akı değeri Cu(II)>Co(II)>Ni(II) olarak gözlenmiştir (Pospiech and Walkowiak 2007).

Guo ve arkadaşları bir seri PİM üreterek Cr(VI) taşınımında kullanmışlardır. Üretilen bu PİM'lerde taşıyıcı olarak bifonksiyonel iyonik sıvı olan [trialkilmetilamonyum][bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinat] ([A336][C272]), [trialkilmetilamonyum][di-2-etiheksilfosfinat] ([A336][P204]) ve [trialkilmetilamonyum][di-(2-etilheksil)ortofosfinat] ([A336][P507]), plastikleştirici olarak iyonik sıvı (İSP) olan 1-oktil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfonat ve tetrafloroborat ([C8mim][PF6] ve [BF4]) ve polimer olarak da PVDF kullanılmıştır.

Taşınım deneylerinde İSP, geçirgenlik katsayısı (P) değerlerinde büyük rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalarda plastikleştirici kullanılmadan sadece [A336][C272], [A336][P204] ve [A336][P507] taşıyıcıları kullanılarak üretilen membranlar ile yapılan taşınım deneylerinde maksimum P değeri, plastikleştirici kullanılarak yapılan çalışma değerlerin göre sırasıyla 1.39, 1.41 ve 0.66 kat daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca besleme fazında kullanılan HCl ve sıyırma fazında kullanılan NaOH konsantrasyonları da taşınımında önemli rol oynamaktadır. HCl konsantrasyonunun 0.20 mol L⁻¹ ve NaOH konsantrasyonunun 0.05 mol L⁻¹ olarak hazırlanan besleme ve sıyırma fazlarının kullanıldığı, [A336][P204] reaktifi içeren PİM ile yapılan taşınım çalışmalarında maksimum akı değeri 40.08 µmol m⁻² s⁻¹ olarak bulunmuştur. Ayrıca kullanılan taşıyıcılar arasındaki seçicilikleri [A336][P204] ≈ [A336][P507] > [A336][C272] sırasına göre bulunmuştur. Cyphos 104 içeren PİM kullanılarak yapılan Cr(VI) taşınım çalışmalarında elde edilen P değeri, bahsi geçen taşıyıcılar kullanılarak üretilen membranlar ile yapılan Cr(VI) taşınım çalışmalarında elde edilen P değerinden küçük olduğu tespit edilmiştir (Guo, Zhang et al. 2012).

Pospiechbu çalışmada, sulu klorür çözeltisinden PİM kullanarak kobalt(II) ve lityum(I) iyonlarının seçici taşınımını gerçekleştirmiştir. Üretilen membranlarda taşıyıcı olarak triizooktilamin (TIOA) kullanılmıştır. Çeşitli parametrelerin Co(II) ve Li(I) taşınımına etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre, %32 TIOA, %22 CTA ve %46 ONPOE veya NPPE kullanılarak üretilen PİM ile yapılan taşınım çalışmalarında maksimum sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca Co(II), yalnızca deiyonize su olan sıyırma fazına etkin bir şekilde taşınmıştır. Sonuç olarak, PİM kullanılarak sulu klorür çözeltilerinden Co(II) ve Li(I) iyonlarının gerikazanım uygulamaları başarılı bir şekilde yapılabilmektedir (Pospiech 2014).

Pospiech bu çalışmada taşıyıcı olarak Cyanex 301 ihtiva eden PİM kullanarak, asidik klorürlü çözeltilerden Co(II) ve Li(I) iyonlarının seçici taşınımını çalışılmıştır. Bu çalışma ile membran kompozisyonunu incelemiş ve elde ettiği sonuçlara göre 0.01 M Co(II) ve 0.01 M Li(I) içeren besleme fazından (pH 4,0) Co(II) iyonlarının %98'i 12 saat sonra besleme fazında bulunan 3,0 M'lık HCl çözeltisine taşınmıştır. Sonuç olarak %18 CTA, %32 Cyanex 301 ve %50 ONPOE içeren membran çok kararlı olduğu kanısına

varmıştır. Ayrıca kullanılmış lityum iyon pillerinin asidik çözeltilerinden Co(II)'nin geri kazanımı uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılabilir olduğunu göstermiştir (Pospiech 2013).

Baczyńska ve arkadaşları bu çalışmada polimer destek maddesi olarak CTA ve PVC, plastikleştirici olarak ONPOE, taşıyıcı olarak da fosfonyum türevi olan Cyphos IL 101, Cyphos IL 104 ve Cyphos IL 167 iyonik sıvıları kullanarak PİİM'ler üretilmişlerdir. Ürettikleri bu PİİM'ler ile asidik ortamdan Zn(II) taşınımını incelenmiştir. Taşınım çalışmalarında membran kompozisyonunun Zn(II) taşınımını önemli şekilde etkilediğini öne sürüp yüzey morfolojisi SEM ve AFM ile karakterize edilmiştir. İki polimer arasında yapısal farklılıkların membran geçirgenliğinde önemli rol oynadığını ve bununla beraber %80'e varan geri kazanım elde ettiklerini ifade etmişlerdir. Ayrıca taşıyıcılar arasında karşılaştırma yapıldığında; en yüksek akı değer ve geçirgenlik katsayısını CyphosIL 101 ve CyphosIL 104'ün taşıyıcı olarak kullandıkları PİİM'lerde elde etmişlerdir (Baczyńska, Regel-Rosocka et al. 2015).

3. MATERYAL METOT

3.1. Kimyasallar

Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler üç farklı başlık altında sınıflandırılmıştır.

3.1.1. İmidazolyum bromür tuzu sentezinde kullanılan kimyasallar

OSİS'lerin sentezinde imidazol, bütil bromür, heksil bromür, oktil bromür, desil bromür Alfa Aesar ve Merck firmalarından tedarik edilmiştir. Sentez çalışmalarında kullanılan hekzan, dimetil formamid, dikolorometan gibi çözücüler ve sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi reaktifler Merck firmasından satın alınmış ve herhangi bir ön saflaştırma işlemine maruz bırakmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2. PİİM yapımında ve taşınım deneylerinde kullanılan kimyasallar

PİİM'lerin hazırlanmasında, baz polimer olarak; polyvinilden diflorür hekzafloro propilen (PVDF-HFP) ($M_w \sim 400,000$, $M_n \sim 130,000$), çözücü olarak; aseton, plastikleştirici olarak; 2-nitrofenil pentil eter (NPPE), tris(2-etilheksil) fosfat (TEHP), 2-nitrofenil oktil eter (ONPOE) ve Bis(2-etilheksil) adipat (B2EHA) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş ve doğrudan kullanılmıştır.

3.2. OSİS'lerin Sentezi

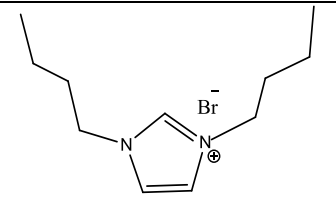
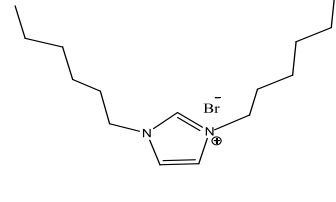
Simetrik imidazolyum türevlerinin sentezi için genellikle kullanılan yöntem, KOH veya NaOH gibi kuvvetli bir bazın imidazol bileşiğindeki asidik H ile etkileştirilmesi ile gerçekleşen 2 adımlı metoddur. Bu metodda reaksiyon, Aseton veya THF gibi bir çözgen içinde geri soğutma altında gerçekleştiğinden sıcaklık 80°C civarında ve çalışma süresi de en az 24 saattir. Çalışmamızda zaman ve ısı bakımından daha ekonomik olan DMF yöntemini tercih ettik. Bu yöntem $55-60^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve 8-10 saat gibi kısa bir

sürede gerçekleşebilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı da asimetric bileşik oluşturmada uygun olmamasıdır.

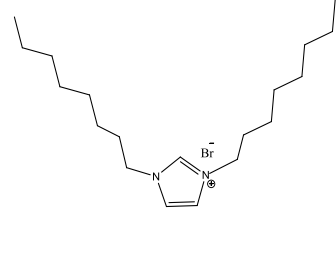
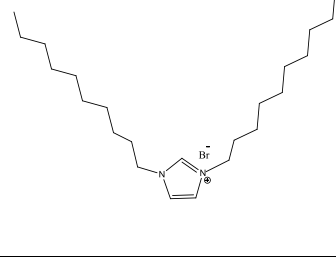
Bu sentezlerde kullanılan imidazol ve alkil bromür türevleri sigma aldrich, merck ve alfa aesar gibi ticari firmalardan temin edildi. Ayrıca saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanıldı. Tüm sentezler 50-60 °C yağ banyosu sıcaklığında ve şlenk tipi reaksiyon tüpünde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar şemaya uygun olarak ve yüksek verimle gerçekleşti.

100 mL'lik bir şlenk tüpünde 0,1 mol (6,8 gram) imidazol çözüldü. Sıcaklık 50 °C ta sabit tutularak 30 dakika kadar karıştırıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,2 mol (2 eşdeğer) alkil bromür yavaş yavaş eklendi. Karıştırma sıcaklık 60 °C'ye yükseltılarak gece boyunca (10-12 saat) devam ettirildi. Sürenin sonunda çözücünün fazlası vakum yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı diklorometan ile mümkün olan en az çözücü kullanarak ve hafifçe ısıtarak çözüldü. Üzerine karışımın 2-3 katı hekzan eklenerek karıştırıldı ve yıkandı. Karışım dinlendirilerek çökeltme sağlandı. Hekzan fazı 2-3 defa değiştirilerek aynı işlem tekrarlandı. Temiz tuz elde edildiği TLC ile doğrulandıktan sonra çözücü artıkları vakum yardımıyla ve hafif ısıtılarak uzaklaştırıldı.

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvılar ve özellikleri

KOD	Molekül	Sistemantik isim	Özellikler
İM1		1,3-dibütül-1H- imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{11}H_{21}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 261,202
İM2		1,3-diheksil-1H- imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{15}H_{29}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 317,308

Tablo 3.1 Membran üretiminde kullanılan iyonik sıvılar ve özellikleri (devam)

İM3		1,3-dioktil-1H- imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{19}H_{37}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 373,414
İM4		1-desil-3-metil-1H- imidazol-3-yum bromür	Kimyasal formül: $C_{23}H_{45}BrN_2$ Molekül ağırlığı: 429,521

3.3. Hazırlanan Çözeltiler

3.3.1. Beslemefazı çözeltileri

3.3.1.1. Co(II) çözeltisi

Asidik ortam Co(II) içeren çözeltilerin hazırlanması için istenilen metal konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde Co(II) 1000±5 ppm konsantrasyona sahip AAS standart çözeltilerinden alındı. Üzerine istenilen miktarda kompleksleştirici bileşen olan NH₄SCN ve pH değerini korumak amaçlı ACOH/NaOH tamponu ilave edilerek çözelti ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.3.1.2. Çoklu metal çözeltisi

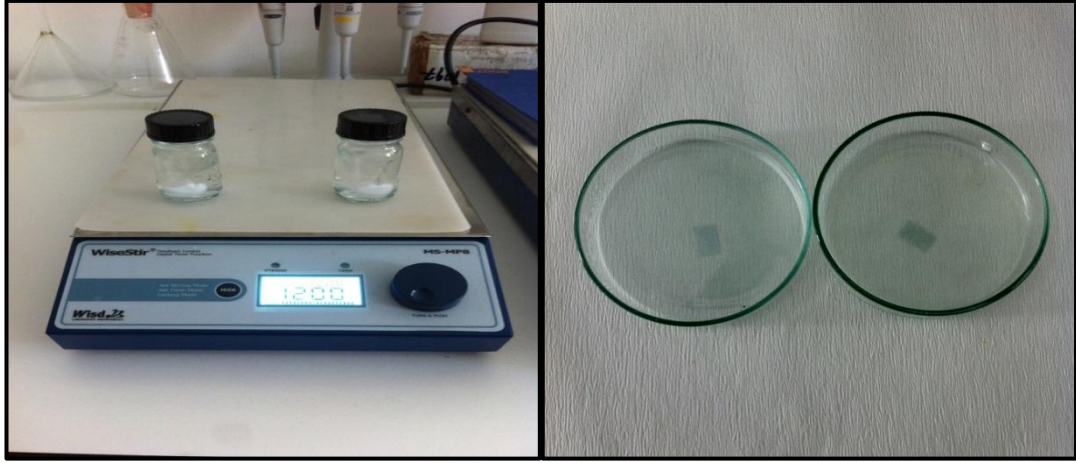
Co(II)' nin çoklu metal çözeltisi içerinden seçici olarak ayırımı için Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) içeren çözeltinin hazırlanması için istenilen konsantrasyon değerini sağlayacak hacimde Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) 1000±5 ppm konsantrasyona sahip AAS standart çözeltilerinden alındı. Bu işlemde sonra üzerine istenilen miktarda kompleksleştirici bileşen olan NH₄SCN ve pH değerini korumak amaçlı ACOH/NaOH tamponu ilave edilerek çözelti ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.3.2. Sıyırma fazı çözeltilisi

SCN⁻li besleme fazından membran fazına ekstrakte olan Co(II)'yibazik ortam sıyırma çözeltilisine taşımak amacıyla derişik NH₃'den hesaplanan miktarda alındı. Ardından bu sıyırma çözeltilisini istenilen konsantrasyon değerine getirmek için üzeri ultra saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.4. PİİM'nin Hazırlanışı

30 ml' lik ağzı kapaklı şişelerin içine ilgili polimerden istenilen miktarda tartılıp üzerine 20 ml çözücü ilave edildi. Manyetik karıştırıcı yardımı ile 1200 dev/dk karıştırma hızında polimer tamamen çözüne kadar yaklaşık 1 saat karıştırıldı. Daha sonra belirlenen miktarda plastikleştirici (ONPOE, ONPPE, TEHP, B2EHA) eklenerek yarım saat karıştırıldı. Polimer ve plastikleştiricinin tamamen karıştığından emin olunduktan sonra polimer matriksine belirlenen miktarlarda ekstraktant (imidazolyum bromür tuzları) ilave edilip karıştırma işlemi yarım saat daha sürdürüldü. Daha sonra elde edilen çözelti petri kabına dökülüp, üzeri süzgeç kâğıdıyla kapatıldı. Ardından petri kapları, çözücünün çözelti ortamından tamamen uzaklaşması için 30°C'ye ayarlanmış etüv içerisinde bir gece bekletildi. Bir gece bekletildikten sonra petri kapları buzlu su içerisinde kısa bir süre bekletilip çıkarılarak membranın zarar görmeden petri kabından sıyırılması sağlandı. Sıyırma işleminin ardından membranlar birkaç kez ultra saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırıldı. Daha sonra membranlar 0,1 M HCl çözeltilisi içerisinde 24 saat bekletildi. Böylece membran yapısında bulunan OSİS'lerin protonlanması ve ekstraksiyon yapabilir hale getirilmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.1PIİM çözeltisi ve petri kabı içerisinde çözücüsü uzaklaştırılmış PIİM



Şekil 3.2Petri kabından sıyrılan PIİM

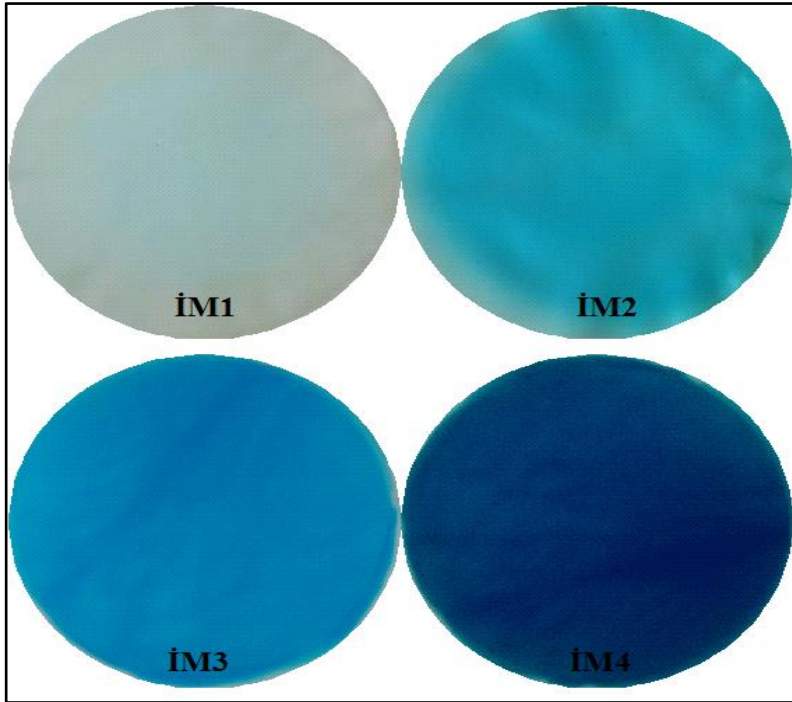
3.5. PIİM Taşınım Prosesinin Kurulumu ve İşleyişi

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan PIİM'ler difüzyon tipi ekstraksiyon hücresinin arasına itinalı bir şekilde yerleştirilmiştir. Belirtilen konsantrasyonlarda hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri ekstraksiyon hücresinin ilgili kısımlarına konulmuş ve hücre, Şekil 3.3'deki gibi manyetik karıştırıcı üzerine sabitlenmiştir. Taşınım süreci boyunca hem besleme hem de sıyırma fazlarından 40 μ L numune alınıp 15 mL' ye seyreltilmiştir. Numune alma işlemi 8 saat boyunca 2'şer saat aralıklarla tekrarlanmıştır. Seyreltilen numunelerin kantitatif metal analizleri ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir.

Taşınım süreci sonunda zltiler atık toplama kabına boşaltılarak ekstraksiyon hücreleri sklp temizlenmiştir. Son olarak saf sudan geçirilen düzenek etüvde kurutulmuş ve bir sonraki çalışmada kullanılmak üzere hazırlanmıştır.



şekil 3.3 PİİM ekstraksiyon hücrelerinin besleme fazında bulunan Co(II)'nin sıyırma fazına taşınım süreci



şekil 3.4 İM1, İM2, İM3 ve İM4 içerikli, Co(II) taşınımında kullanılmış membranlar

3.6. Kullanılan Enstrümental Yöntemler

3.6.1. Kantitatif analiz yöntemleri

Yukarıda anlatılan şekilde alınan numuneler ait ICP-MS analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı Agilent 7700 marka model induktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile tüm metal türlerinin (Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Cd, Zn, Pb) analiz konsantrasyonları ppb cinsinden bulundu. İlgili seyreltme katsayıları kullanılarak besleme ve sıyırma fazlarındaki metallerin ppm cinsine dönüştürülen konsantrasyonları hesaplandı.

3.6.2. Kalitatif analiz yöntemleri

- **ATR-FTIR ile kalitatif analiz**

Üretilen tüm PİİM' lere ait FT-IR analizleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı PERKIN ELMER SPECTRUM100 FT-IR SPECTROMETER marka model FT-IR spektroskopi ünitesinde alındı.

- **^1H NMR ve ^{13}C NMR ile kalitatif analiz**

Tüm NHC türevi iyonik sıvıların CDCl_3 te çözünmesi nedeniyle NMR ölçümleri CDCl_3 çözücü kullanarak ve TMS (tetra metil Silan) iç standart kullanılarak alındı. NMR ölçümleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü envanterine kayıtlı bulunan Agilent 600 MHz marka model Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi ünitesinde ölçüldü.

4. BULGULAR

4.1. İmidazolyum Bromür Tuzlarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada polimer içerikli membranlar ile metal taşınımı süreçlerine uygunluğu tespit edilecek dört adet imidazolyum bromür tuzu sentezlenmiştir. Bu imidazolyum bromür tuzları içerdikleri alkil gruplarına göre 4, 6, 8 ve 10 karbonlu olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen iyonik sıvılar İM1'den İM4'e kadar numaralandırılmış ve tezin tamamında verilen bu kod ile takip edilmiştir.

4.1.1. Fizikokimyasal karakterizasyon

Sentezlenen simetrik imidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi, iletkenlik, yoğunluk ve viskozite gibi fizikokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Böylece sentezlenen iyonik sıvılar sadece moleküler açıdan değil aynı zamanda fizikokimyasal açıdan da aydınlatılmışlardır. Elde edilen fizikokimyasal ölçüm sonuçları aşağıda tablolar halinde verilmiştir.

4.1.1.1. Kırılma indisleri

Sentezlenen imidazolyum tuzlarının kırılma indisi değerleri Selectra marka dijital abbe refraktometre ile ölçülmüş ve değerler aşağıda tablo halinde verilmiştir. Kırılma indisi değerleri incelendiğinde, alkil grubunda bulunan karbon sayısı arttıkça kırılma indisi değerlerinin de arttığı gözlenmiştir.

Tablo 4.1 İmidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi değerleri

İmidazolyum bromür tuzlarının kırılma indisi değerleri (t=25±0,5 °C)		
KOD	İmidazolyum tuzu	n _D
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4900
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4953
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4736
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,4956

4.1.1.2. İletkenlik

Sentezlenen imidazolyum tuzları iyonik sıvı özelliğinde olduklarından bu maddelerin iletkenlik değerleri Mettler Toledo Seven Go Easy marka model cihaz ile ölçülmüş olup, elde edilen sonuçlar aşağıda tablo halinde verilmiştir. Alkil grubunda bulunan karbon sayısı arttıkça kırılma iletkenlik değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 4.2 İmidazolyum bromür tuzlarının iletkenlik değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	İletkenlik (ms/cm)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	9,18
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	2,36
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	5,15
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	6,85

4.1.1.3. Yoğunluk ve spesifik hacim

Sentezlenen imidazolyum tuzları yoğunluk ve buna bağlı olarak spesifik hacim değerleri ayarlı piknometre kullanılarak ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tablo halinde verilmiştir. Yoğunluk değerleri, çalışmanın özellikle solvent ekstraksiyonu kısmında hangi organik çözücünün sentezlenen iyonik sıvı ile karışabileceğini öngörmeye önemlidir. Bu nedenle yoğunluk ölçümleri yapılmış ve bu değerlerden spesifik hacim (1/d) değerleri tespit edilmiştir.

Tablo 4.3 İmidazolyum bromür tuzlarının yoğunluk ve spesifik hacim değerleri

KOD	İmidazolyum tuzu	d (g/cm ³)	Vs (cm ³ /g)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,20	0,83
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,19	0,84
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,15	0,87
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	1,02	0,98

4.1.1.4. Viskozite

Sentezlenen imidazolyum tuzlarının bir diğere önemli fizikokimyasal özelliğı ise viskozitedir. Viskozite maddenin akmaya karşı gösterdiği direnç olarak bilinir ve özellikle solvent ekstraksiyon çalışmalarında parametre olarak belirlenmesi gerekmektedir. Viskozite değerleri AND SV-10 marka model dijital viskozimetre cihazı kullanılarak ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 4.4 İmidazolyum bromür tuzlarının viskozite değerleri

İmidazolyum bromür tuzlarının viskozite değerleri (t=25±0,5 °C)		
KOD	İmidazolyum tuzu	VİSKOZİTE (centipoise)
İM1	1,3-dibütil-1H-imidazol-3-yum bromür	11,1
İM2	1,3-diheksil-1H-imidazol-3-yum bromür	295,0
İM3	1,3-dioktil-1H-imidazol-3-yum bromür	547,0
İM4	1,3-didesil-1H-imidazol-3-yum bromür	603,0

4.1.2. ¹H NMR ve ¹³C NMR ile karakterizasyon

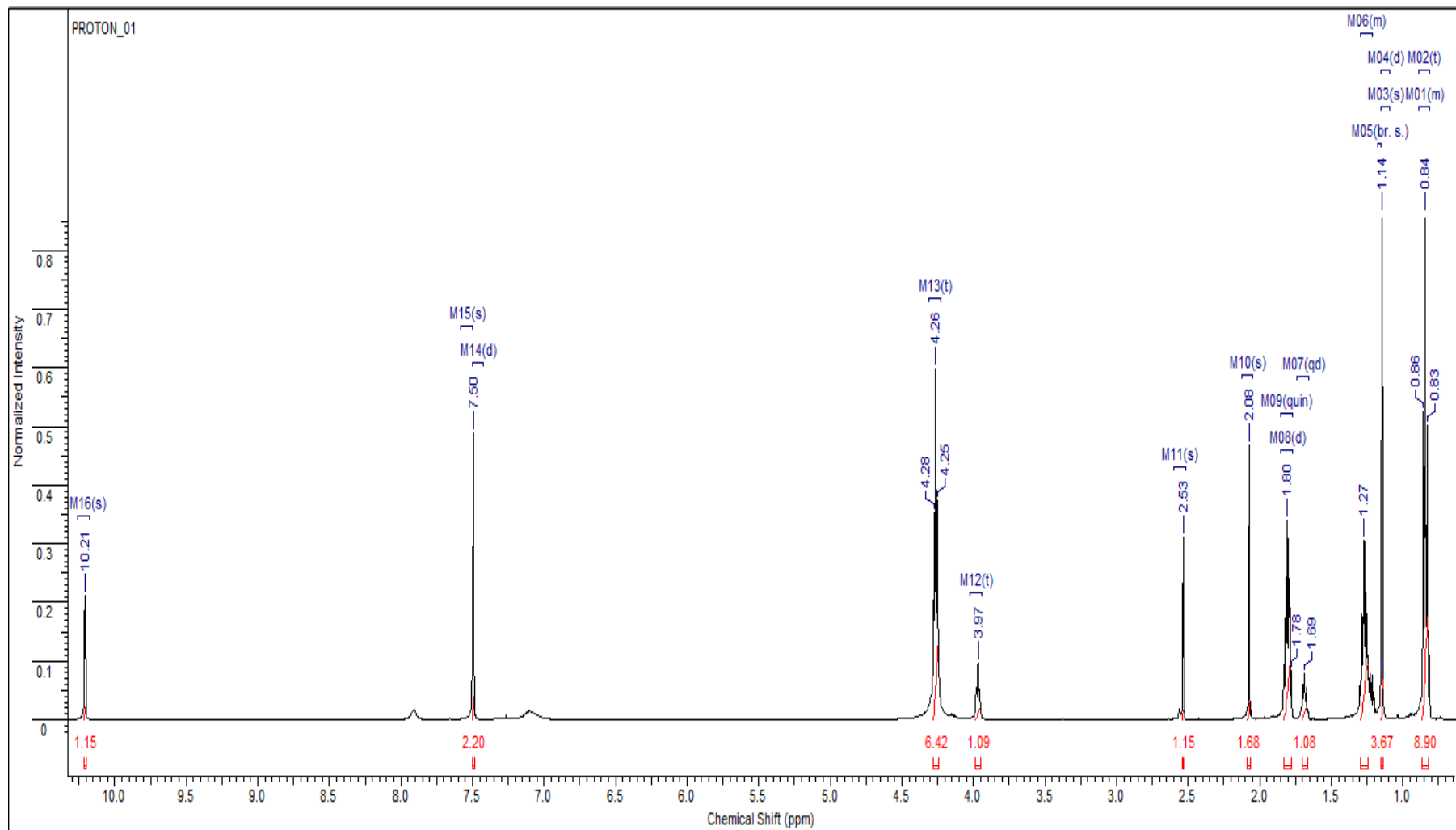
Sentezlenen imidazolyum tuzlarının moleküler karakterizasyonu için ¹H ve ¹³C NMR spektrumları incelenmiştir. Alınan sonuçlarda başlıca dikkat edilen husus NHC tuzlarının (İyonik Sıvıların) temiz birer spektrum vermiş olmasıdır. Tüm spektrumlarda piklerin tamamı işaretlenmiş ve yerleri ppm cinsinden vurgulanmıştır. İmidazolyum tuzlarının alkil gruplarına ait piklerde farklı iki değer gözlenmişlerdir. Bunun sebebinin 1 ve 3 nolu azota bağlı alkil gruplarının (kolların) bir miktar farklılık göstermeleri olduğu düşünülebilir.

4.1.2.1Bütil grubu içeren imidazolyum bromürlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMRspektrumları

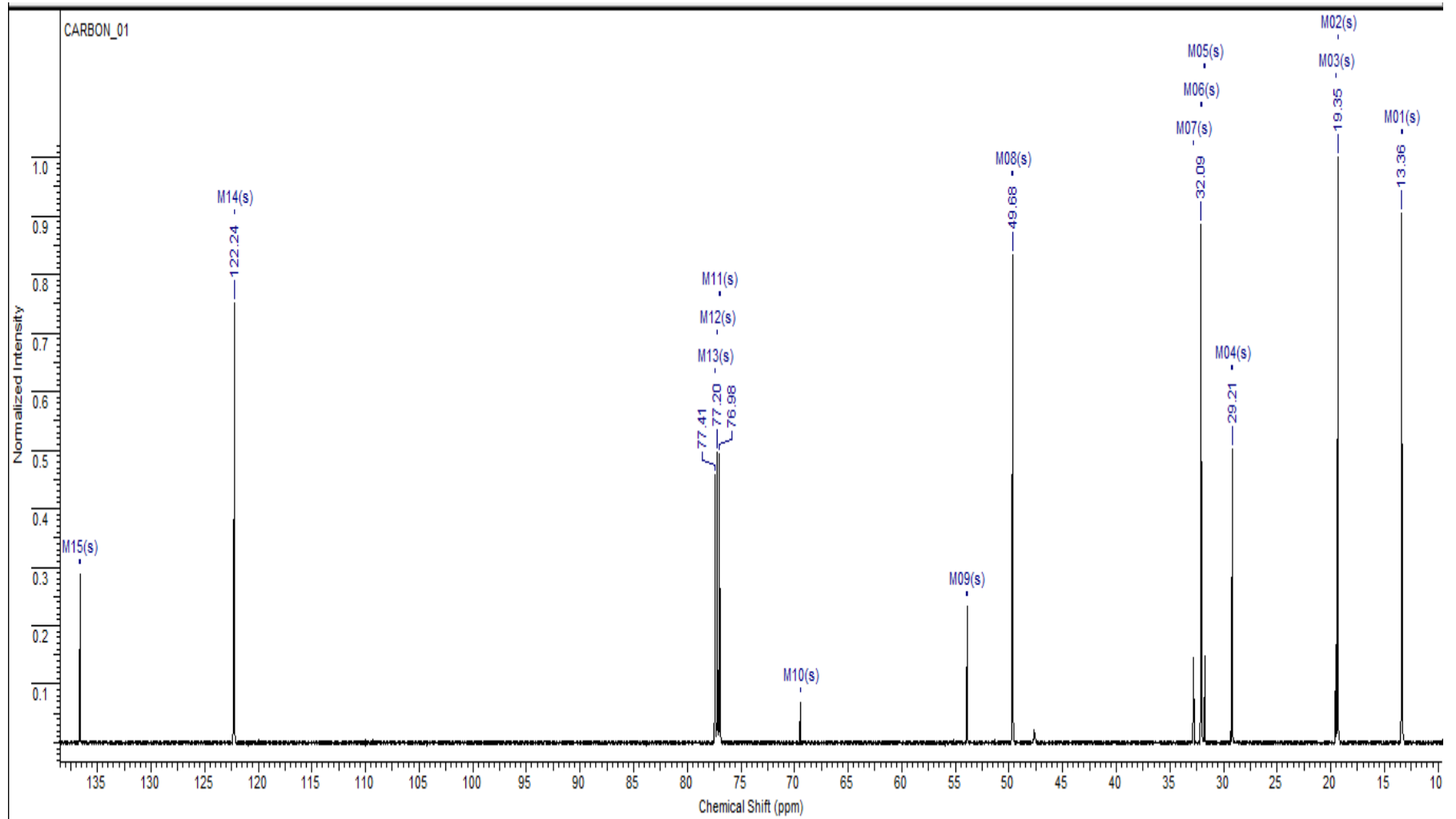
1,3-dibütil imidazolyum bromür tuzunun ¹H NMR spectrumunun incelendiğinde 10,21 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde

olması beklenen 21 tane H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-dibütil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 8 tane alifatik karbona ait pikler 0-77 ppm aralığında, imidazolyum halkasına N atomu üzerinden 1 pozisyonunda bağlanan C atomları ise 49,68 ppm, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 122,24 ppm civarında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 136,64 ppm değerlerinde olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1 1M1'in H^1 NMR spektrumu

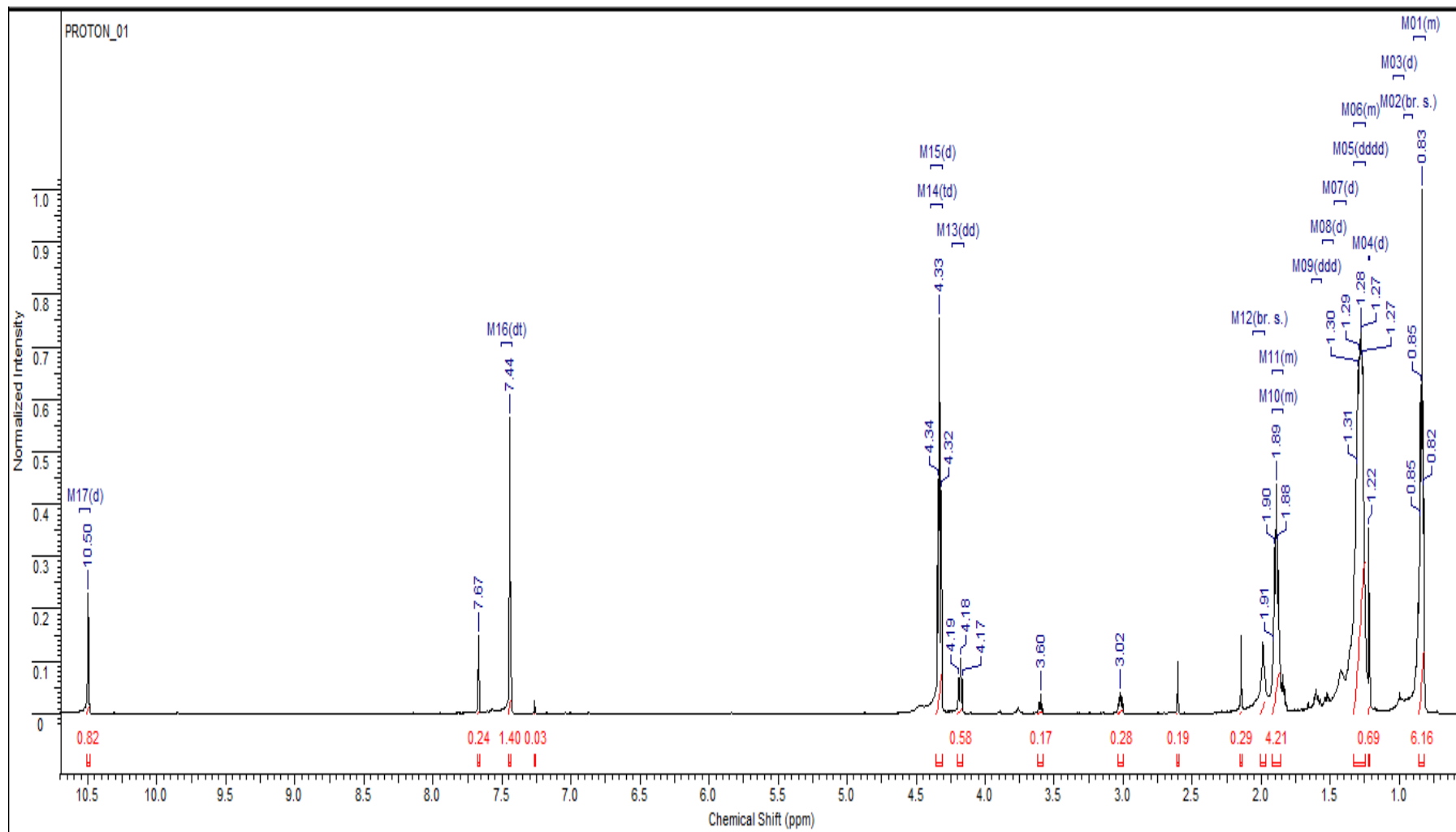


Şekil 4.2 İM1'in ^{13}C NMR spektrumu

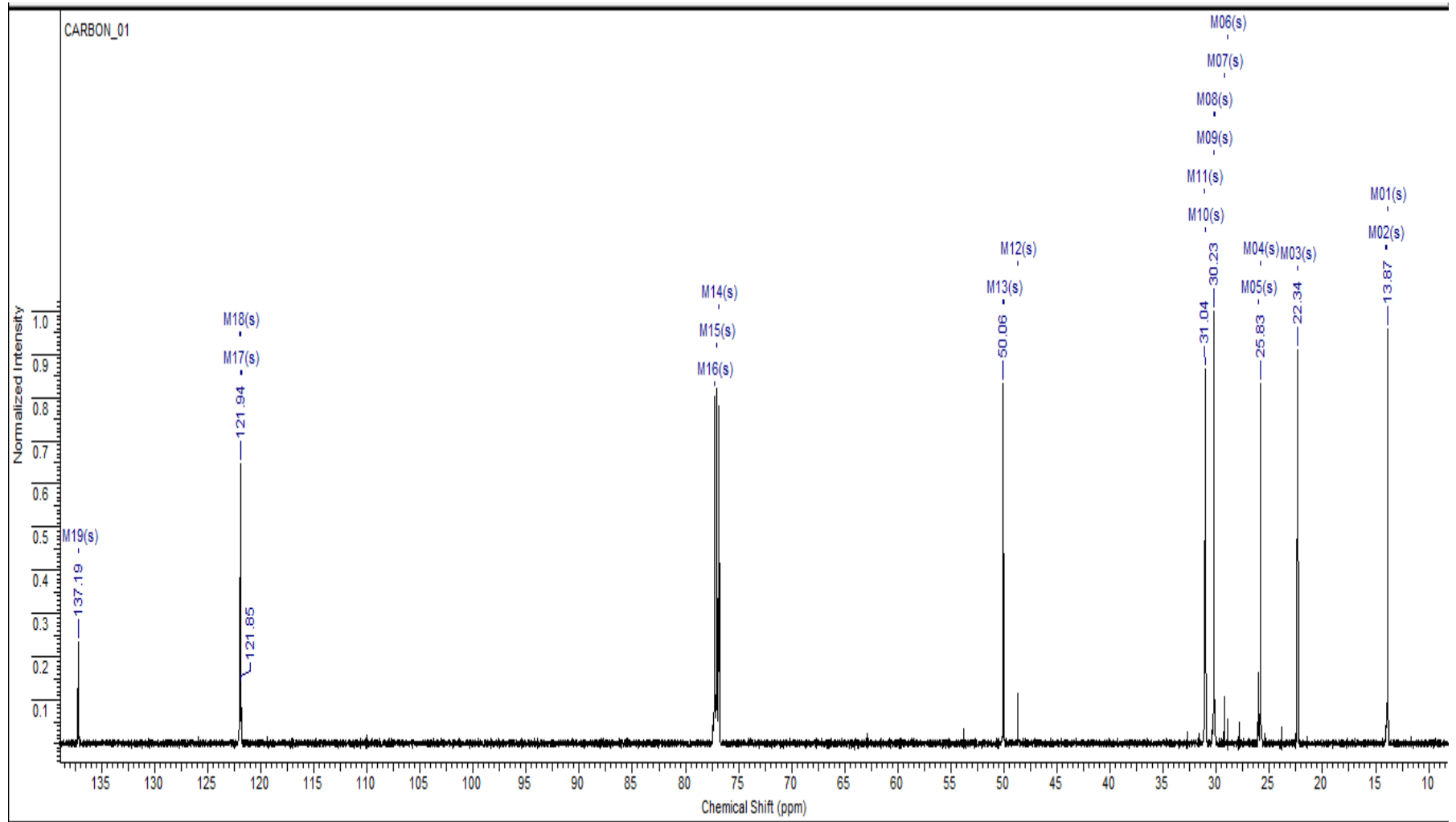
4.1.2.2Heksil içeren imidazolyum bromürlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMRspektrumları

1,3-diheksil imidazolyum bromür tuzunun ^1H NMR spectrumunun incelendiğinde 10,50 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 29 tane H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-diheksil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 12 tane alifatik karbona ait pikler 0-77,27 ppm aralığında, imidazolyum halkasına N atomu üzerinden 1 pozisyonunda bağlanan C atomları ise 50,06 ppm, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 121,94 ppm civarında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 137,19 ppm olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.3 İM2'nin ^1H -NMR spektrumu

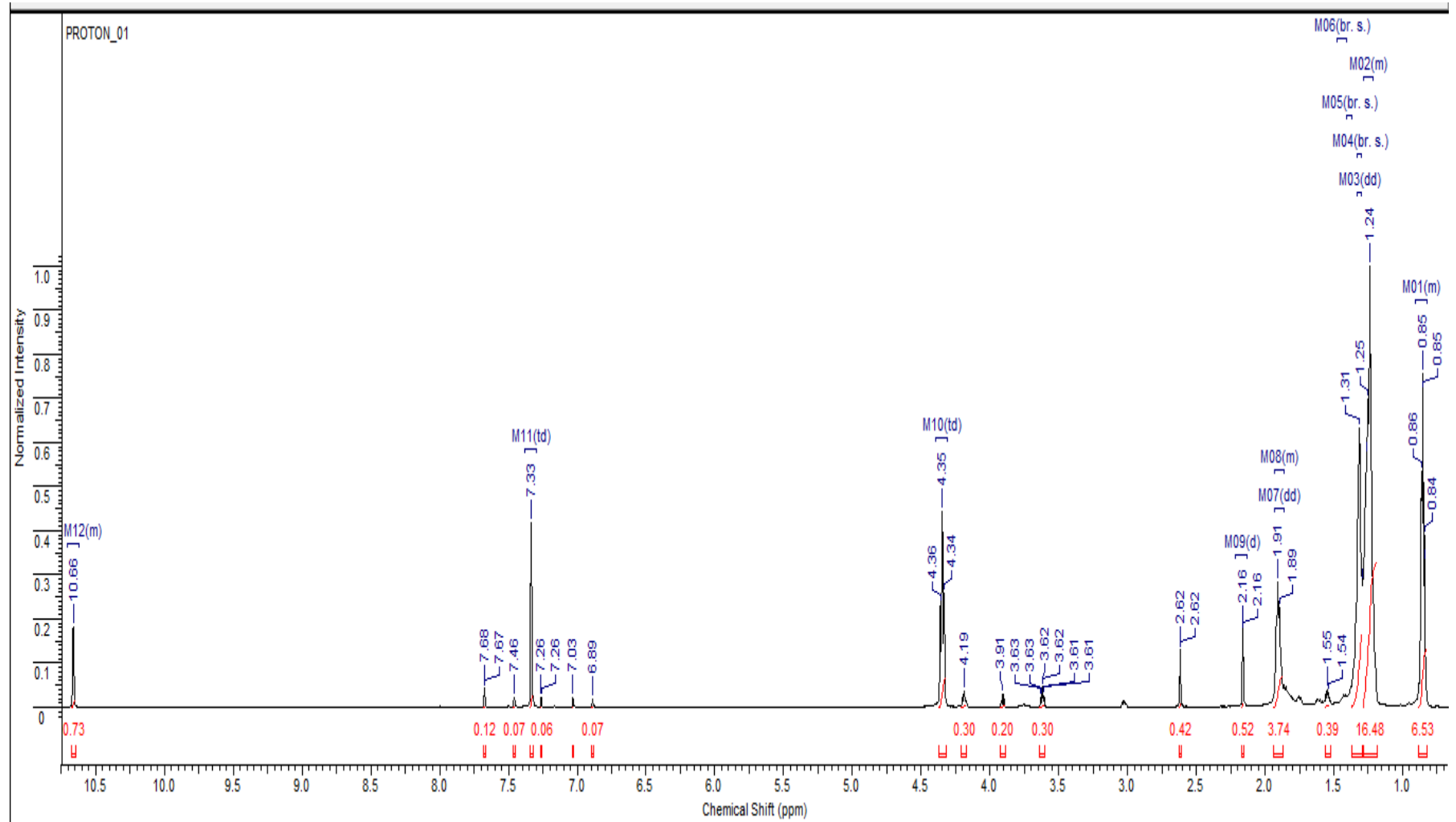


Şekil 4.4 İM2'nin ^{13}C -NMR spektrumu

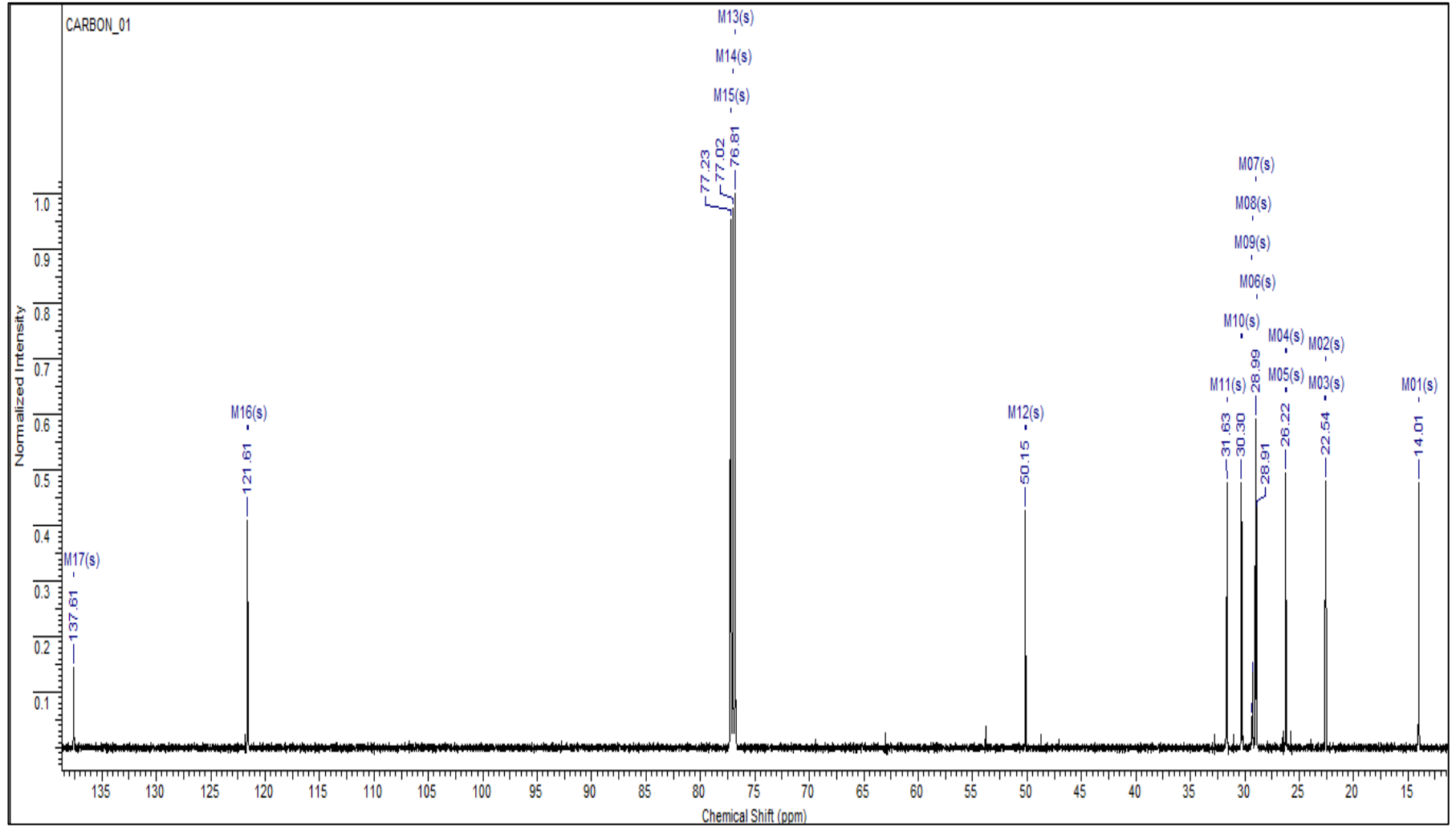
4.1.2.3 Oktil içeren imidazolyum bromürlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

1,3-dioktil imidazolyum bromür tuzunun ^1H NMR spectrumunun incelendiğinde 10,66 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 37 tane H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-dioktil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 16 tane alifatik karbona ait pikler 0-77,23 ppm aralığında, imidazolyum halkasına N atomu üzerinden 1 pozisyonunda bağlanan C atomları ise 50,15 ppm, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 121,61 ppm civarında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 137,61 ppm olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5 İM3'ün H^1 -NMR spektrumu

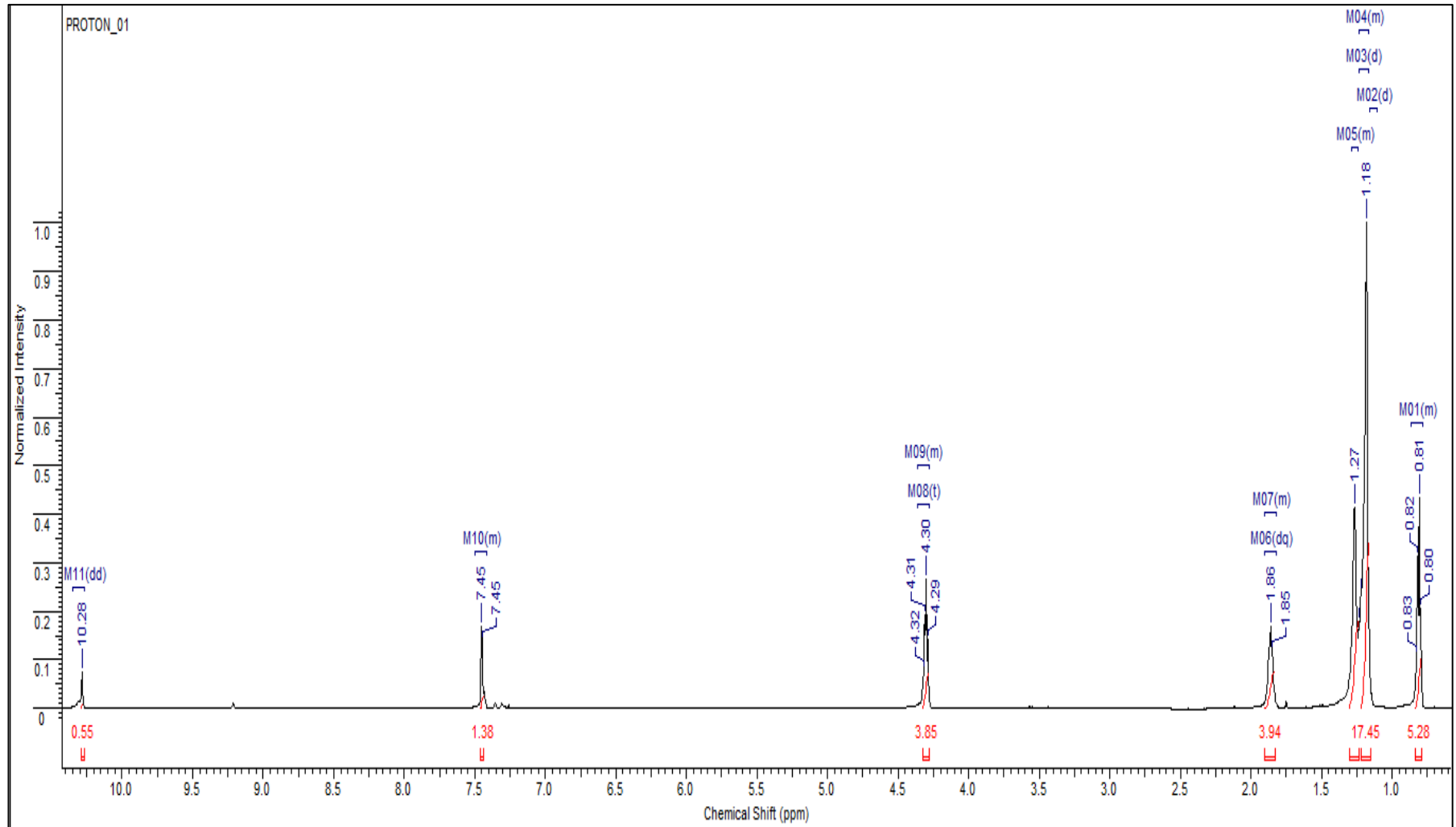


Şekil 4.6 İM3'ün ^{13}C -NMR spektrum

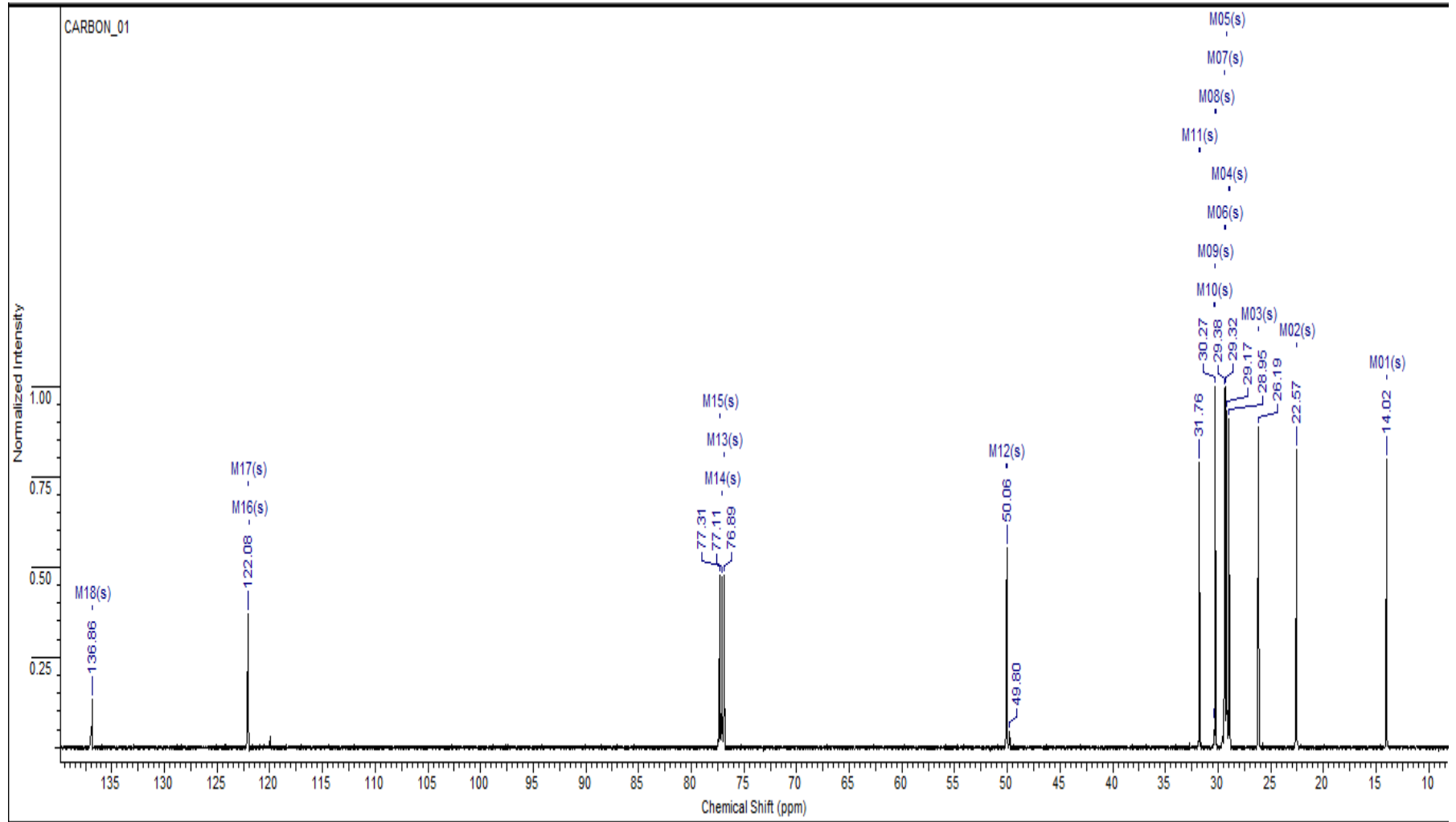
4.1.2.4 Desil içeren imidazolyum bromürlerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

1,3-didesil imidazolyum bromür tuzunun ^1H NMR spectrumunun incelendiğinde 10,28 ppm değerindeki pik tuz piki olarak adlandırılır ve reaksiyon sonucunda tuz oluşumunun gerçekleştiğinin ispatı olarak kabul edilir. Buna paralel olarak molekülde olması beklenen 45 tane H atomuna ait pikler 1 ile 4,5 ppm arasında tespit edilmiş olup pik oranı bu bölgedeki piklerin toplam alanının toplam pik alanına oranlanması ile tespit edilmiştir.

^{13}C spektrumları incelendiğinde 1,3-didesil imidazolyum bromür tuzuna ait karbon pikleri de açıkça görülmektedir. Buna göre 20 tane alifatik karbona ait pikler 0-77,31 ppm aralığında, imidazolyum halkasına N atomu üzerinden 1 pozisyonunda bağlanan C atomları ise 50,06 ppm, aromatik karbonlara ait sırt piklerinin ise 122,08 ppm civarında olduğu gözlenmiştir. Asidik protona ait karbonun pikinin 138,86 ppm olması maddenin tuza dönüştüğünü göstermektedir. Bununla birlikte zemin çizgisine yakın gözlenen C pikleri ise reaksiyona girmeden kalan 1-H imidazolyum bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında sentezlenen bileşiğin az da olsa safsızlık içerdiği söylenebilir. Ancak ^1H NMR spektrumuna bakıldığında maddenin ekstraksiyon amaçlı kullanım için yeterli düzeyde temiz olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.7İM4'ün H^1 -NMR spektrumu



Şekil 4.8 İM4'ün ^{13}C -NMR spektrumu

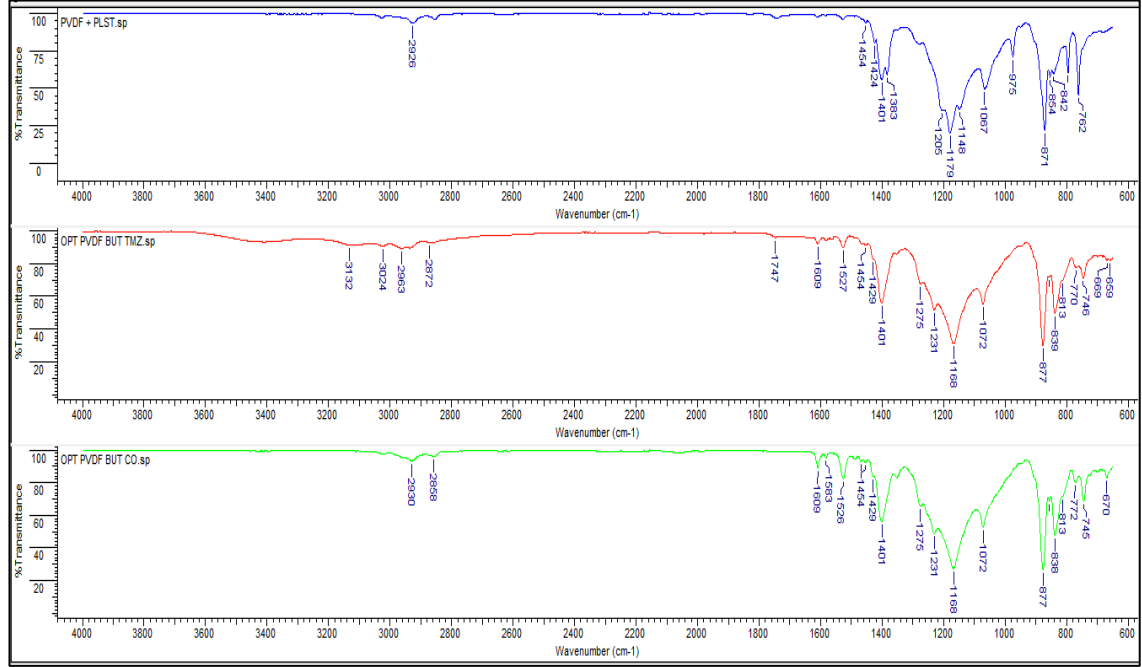
4.2. PİİM'lerin Karakterizasyonu

Sabit sulu faz bileşimine karşı en yüksek taşınım parametrelerine hangi PİİM bileşimi ile ulaşılabileceğini belirlemek çalışmamızın temel amacını teşkil etmektedir. Bu amaçla PVDF-HFPbazlı hazırlanan PİİM'lere ait temel bileşim özellikleri (imidazolyum tuzu türü ve miktarı, plastikleştirici türü ve miktarı, membran kalınlığı) değiştirilerek farklı bileşimlerde PİİM'ler hazırlanmıştır. Bunlar içerisinde optimum metal taşınımını sağlayan PİİM bileşimi her bir imidazolyum tuzu için tespit edilmiştir. Bu nedenle bu aşamada birtakım membran karakterizasyonları, membran taşınım deneyleri arasındaki ilişki değerlendirilecektir.

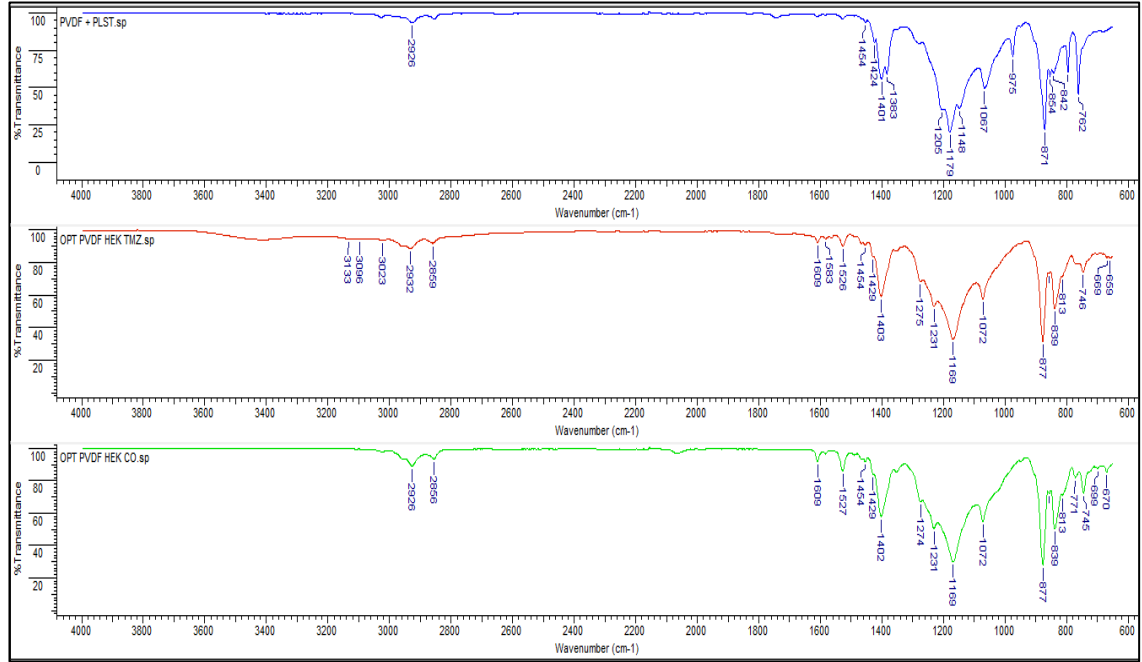
4.2.1. ATR-FTIR ile karakterizasyon

Bu çalışmada üretilen PİİM'lerdeki fonksiyonel grupların analizleri ekstraktantsız membran, ekstraktant içeren temiz membran ve ekstraktant içeren kullanılmış membranlar üzerinde FTIR tekniği ile gerçekleştirilmiştir. PVDF-HFP ve plastikleştiriciye ait pikler ekstraktant ile hazırlanan PİİM yapısında da gözlemekte olup, kullanılmış PİİM'ye ait FTIR spektrumunda da bu piklerin korunduğu genel olarak tespit edilmiştir. Özel de ise spektrumlar incelendiğinde; sol kısımda görülen yaklaşık 3400 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler molekül yapılarında bir miktar kristal suyunun varlığını göstermektedir. Spektrumlarda özellikle 1600 cm^{-1} ve aşağısındaki alanda saf imidazolyum tuzuna karşılık gelen pikler imidazolyum halkasındaki aromatik C-N ve C=C titreşimlerine karşılık gelmektedir. Spektrumdaki diğer bir anlamlı pik ise 2850 ve 2930 cm^{-1} arasındaki alifatik ve aromatik $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_3$ veya $=\text{C-H}$ titreşimlere ve diklorometana karşılık gelmektedir. Ayrıca 2065 cm^{-1} civarında İM1'den İM4'e doğru gidildikçe belirginleşen SCN⁻ piki aynı zamanda membrana kobaltın tiyosiyanatlı kompleksleri halinde difüze olduğunu da göstermektedir. Pik şiddetindeki artışın sebebi ise İM1'den İM4'e doğru gidildikçe ekstraksiyonun artması, sıyırmanın ise ekstraksiyonun aksine azalmasıdır. Bu yüzden İM4'e doğru gidildikçe membran yapısında kalan imidazolyum tuzu ile $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ arasında oluşan İMCo(SCN)₃ miktarının arttığı söylenebilir. Başka bir deyişle İM'lerin dal uzunluğu arttıkça ekstraksiyon hızları artmakta, buna karşılık sıyırma hızları ise azalmaktadır. Bu

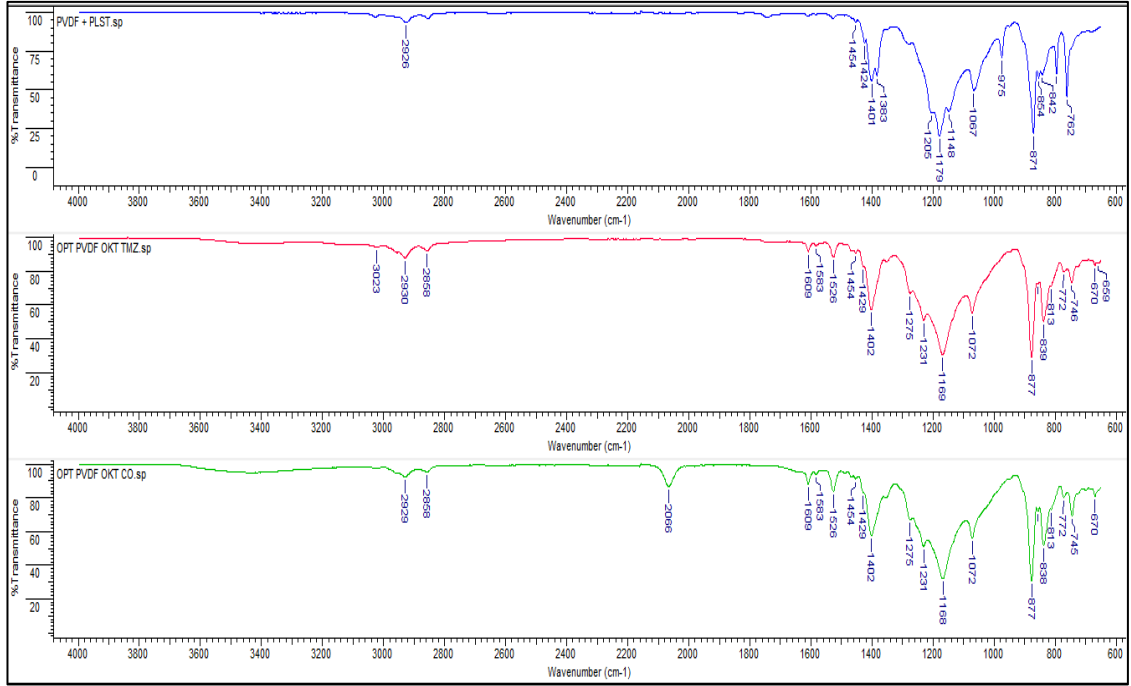
durum desil içeren imidazolyum tuzunun kullanıldığı PİİM'ye ait FTIR spektrumlarında net bir şekilde görülmektedir.



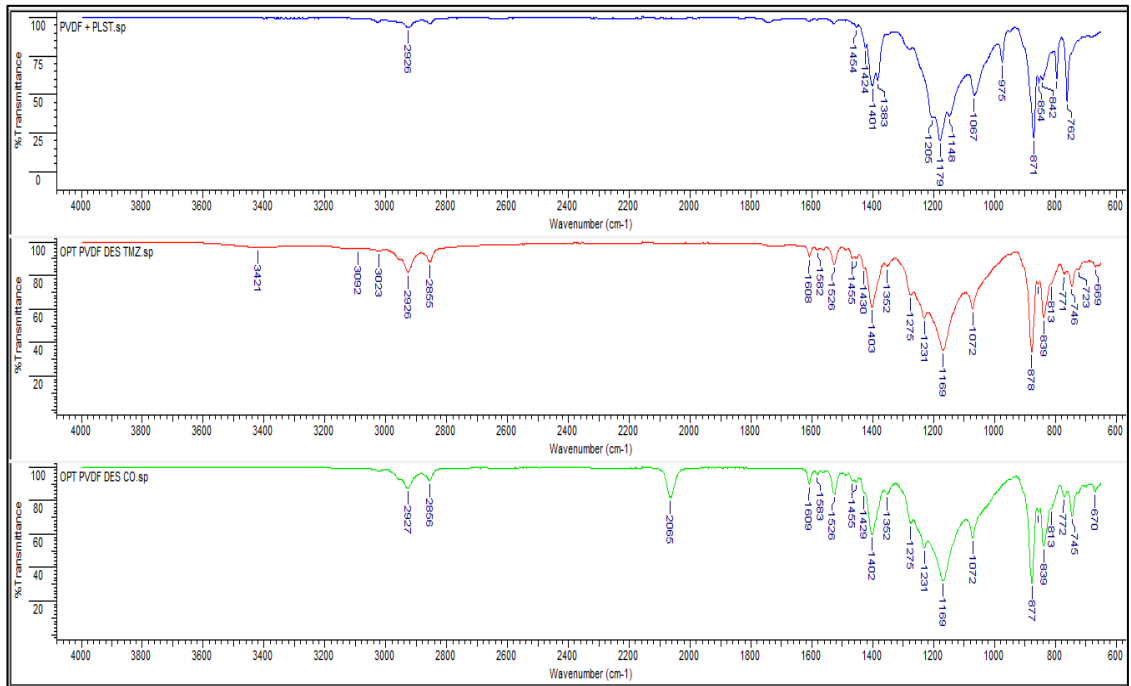
Şekil 4.9 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM1 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM1 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran



Şekil 4.10 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM2 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM2 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran



Şekil 4.11 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM3 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM3 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran



Şekil 4.12 Yalnızca PVDF-HFP + plastikleştirici içeren membran, yapısında İM4 bulunan kullanılmamış membran ve yapısında İM4 bulunan Co(II) ekstaraksiyonunda kullanılmış membran

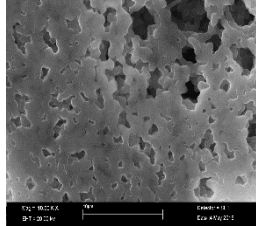
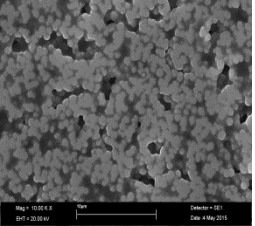
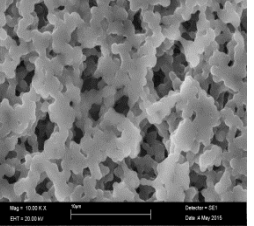
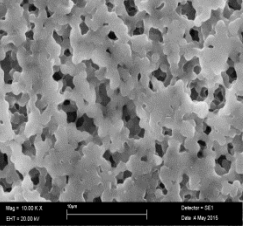
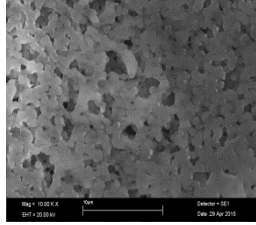
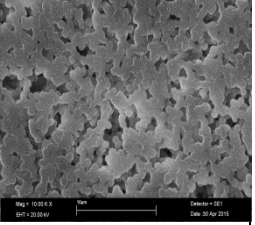
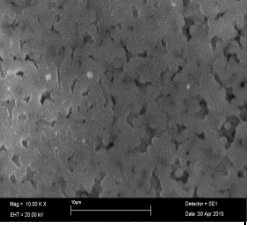
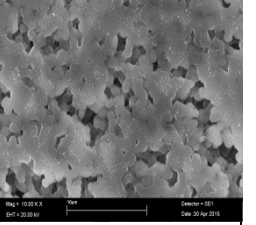
4.2.2 Yüzey karakterizasyonu

Membranın yapısında PVDF-HFP, taşıyıcı ve plastikleştiricinin birbiri içerisindeki dağılımları hem homojen membran elde etmek için hem de membranın taşınım etkinliğinin belirlenmesi için oldukça önemlidir. Bu sebeple çalışmada kullanılan membranların yapılarının aydınlatılması zorunluluk haline gelmiştir. Membranın yapısal olarak aydınlatılması için birtakım teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler, membranın yüzeysel resminin çekildiği SEM, membranın iç yapısı ve yüzey morfolojisi ile ilgili daha ayrıntılı bilgi elde edilebileceği AFM ve membranın hidrofobikliği hakkında bilgi veren temas açısı ölçümleridir. SEM, AFM, temas açısı ölçümleri optimum bileşimdeki PİİM'ler üzerinde gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.1 SEM ile karakterizasyonu

Çalışmada, değişen bileşimlere göre tüm PİİM'lerin SEM görüntüleri 1000X yakınlaştırma oranında alınmıştır. PVDF-HFP bazlı hazırlanan tüm PİİM'lerin SEM görüntüleri Tablo 4.5'de gruplara ayrılmıştır. Hazırlanan her bir PİİM türü için membran kalınlığı arttıkça gözenekliliğin azaldığı görülmüştür. Ayrıca optimum bileşimli membranlarda Co(II) taşınımında kullanılmış ve kullanılmamış olan membranların SEM görüntüleri alınmış ve sonuç olarak metal taşınımında kullanılan membranların gözeneklerinin azaldığı görülmüştür. Metal taşınımında kullanılan membranlar $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ veya $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ ihtiva ettiğinden dolayı gözeneklerin bu kompleks ile dolduğu da gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre hiç taşıyıcı kullanılmadan hazırlanan PİİM'lerin daha gözenekli yapıya sahip oldukları taşıyıcı ilavesi ile is gözenek yapılarının ve şekillerinin farklılaştığı gözlenmiştir.

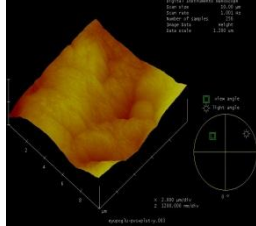
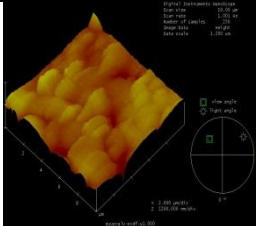

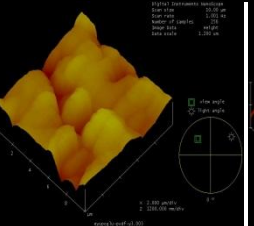
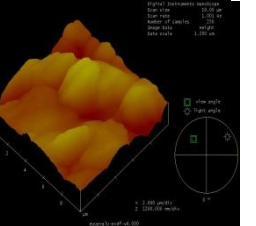

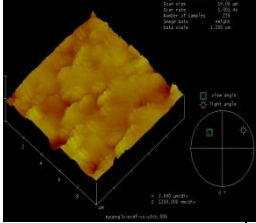

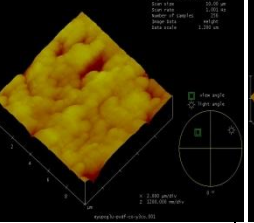
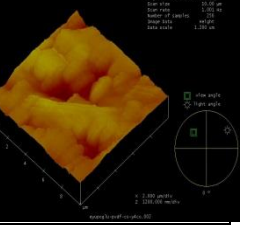

Tablo 4.5 Farklı özelliklere sahip membranların SEM görüntüleri

Membran Türü	PVDF-HFP+ plastikleştirici	SEM Görüntüleri			
		Ekstraktant Türü			
		İM1	İM2	İM3	İM4
Kullanılmamış Optimum Membran					
Kullanılmış Optimum Membran					

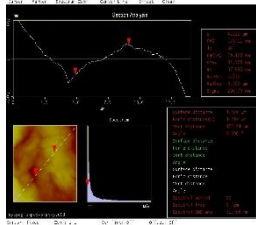
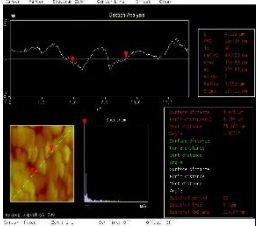
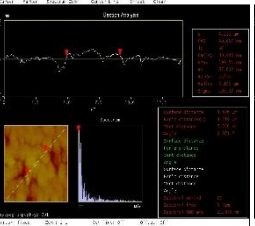
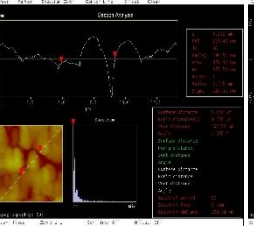
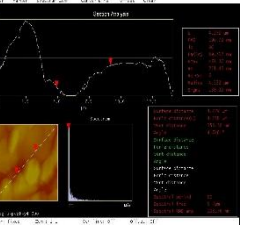

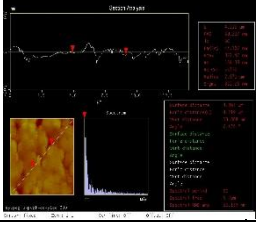
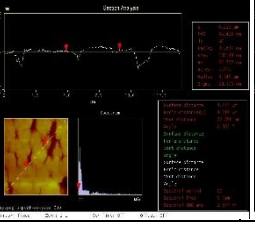
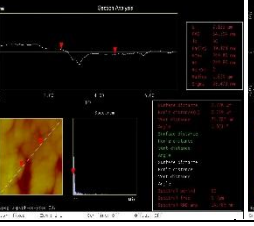
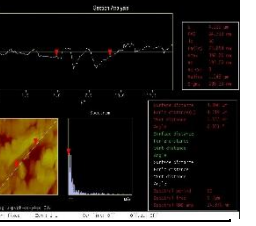

4.2.2.2 AFM ile karakterizasyonu

Çalışmada, optimum bileşimde farklı imidazolyum tuzları ile üretilen PİİM'lerin morfolojik analizleri ve belirli bir kesite ait pürüzlülük diyagramı AFM ile tespit edilmiş ve Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de şematize edilmiştir. Taşıyıcı kullanılmadan hazırlanan membranın yüzeyindeki dalga şeklindeki kırıxıklığı daha geniş olduğu, buna karşın imidazolyum tuzu ilavesi ile bu kırıxıklığın daha daraldığı yani pürüzlülüğün arttığı gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan optimum bileşenli membranlarda Co(II) taşınımında kullanılmış ve kullanılmamış olanlarda görüntü alınmış ve sonuç olarak metal taşınımında kullanılan membranların pürüzlülüğünün azaldığı görülmüştür. İM1'den İM4'e gidildikçe membran üzerindeki girinti ve çıkıntılar arasındaki mesafenin arttığı da gözlenmiştir.

Tablo 4.6 Farklı özelliklere sahip membranların AFM görüntüleri

Membran Türü	PVDF-HFP + ONPOE	Morfolojik analiz			
					
		Ekstraktant Türü			
		İM1	İM2	İM3	İM4
Kullanılmamış Optimum Membran					
Kullanılmış Optimum Membran					

Tablo 4.7 Farklı özelliklere sahip membranlarda belirli bir kesit'e ait pürüzlülük diyagramı

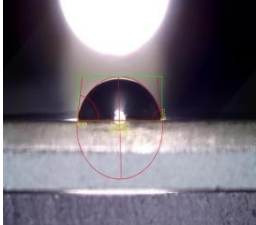
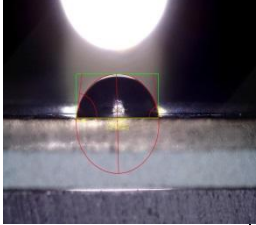
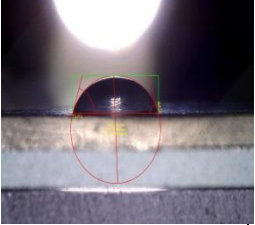
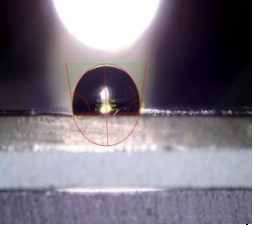
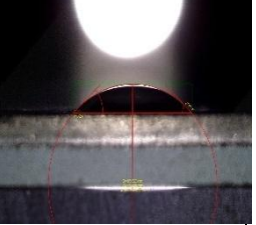
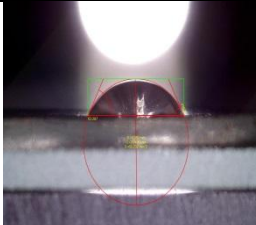
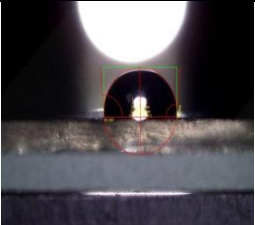
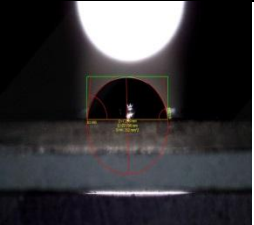
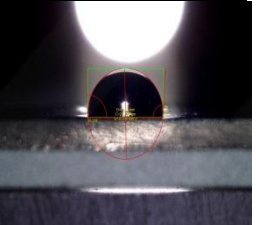
Membran Türü	PVDF-HFP + ONPOE	Morfolojik analiz			
					
		Ekstraktant Türü			
		İM1	İM2	İM3	İM4
Kullanılmamış Optimum Membran					
Kullanılmış Optimum Membran					

Her iki tabloda da görüldüğü gibi membranların yüzeyinde yükselteler ve dalgalanmalar görülmektedir. Bu dalgalanmaların ya membrandaki çözücünün buharlaşma hızının farklı olmasından kaynaklandığı (Kozłowski and Walkowiak 2005) ya da membranların gözenekli bir yapıda olduğu ve gözeneklerin plastikleştirici veya taşıyıcı ile dolmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Arous 2004). Ayrıca sonuçlara bakıldığında taşıyıcının membrana ilavesinden sonra membran yüzeyinde bir farklılık oluştuğunu ve imidazolyum bromür tuzlarının PİİM yapısına katıldığı görülmektedir.

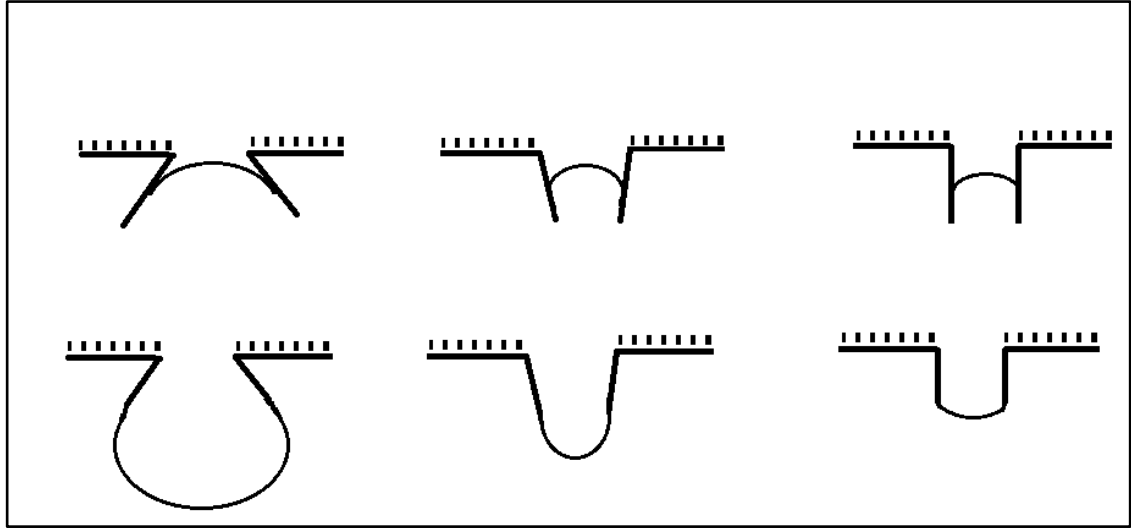
4.2.2.3 Temas açısı ile karakterizasyon

PİİM'ler ile metal taşınım çalışmalarında çok büyük öneme sahip olan ve hidrofobisite hakkında bilgi veren temas açısı ölçümleri optimum PİİM'lerin kullanılmadan önce ve kullanıldıktan sonra ölçümleri alındı. Böylece taşınımın membran üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca taşıyıcı kullanılmadan üretilen PİİM'nin de temas açısı ölçümü alınıp plastikleştiricinin membranın hidrofobisitesini nasıl etkilediği görülmüştür.

Tablo 4.8 PVDF-HFP+Plastikleştirici içeren membranın temas açısı ölçümü

Membran Türü	Temas Açısı Ölçümleri			
	PVDF-HFP + ONPOE			
	 $\theta=82,608$			
Ekstraktant Türü				
	İM1	İM2	İM3	İM4
Kullanılmamış Optimum Membran	 $\theta=81,947$	 $\theta=73,253$	 $\theta=99,462$	 $\theta=41,424$
Kullanılmamış Optimum Membran	 $\theta=63,287$	 $\theta=95,097$	 $\theta=83,695$	 $\theta=93,318$

Temas açısı değerleri membranın hidrofiliğinin bir ölçüsüdür. Temas açısı 90°'den küçük ise, membran hidrofilik bir yüzeye; büyük ise hidrofobik bir yüzeye sahip demektir. Ayrıca temas açıları membranın kararlılığını da etkilemektedir. 90°'den küçük temas açısına sahip bir membran, hidrofilik bir yüzeye sahip olduğundan sulu fazdan etkilenir ve dolayısıyla kararlılığı düşüktür (Arslan, Tor et al. 2009).



Şekil 4.13 Membran gözeneklerinin şematik gösterimi

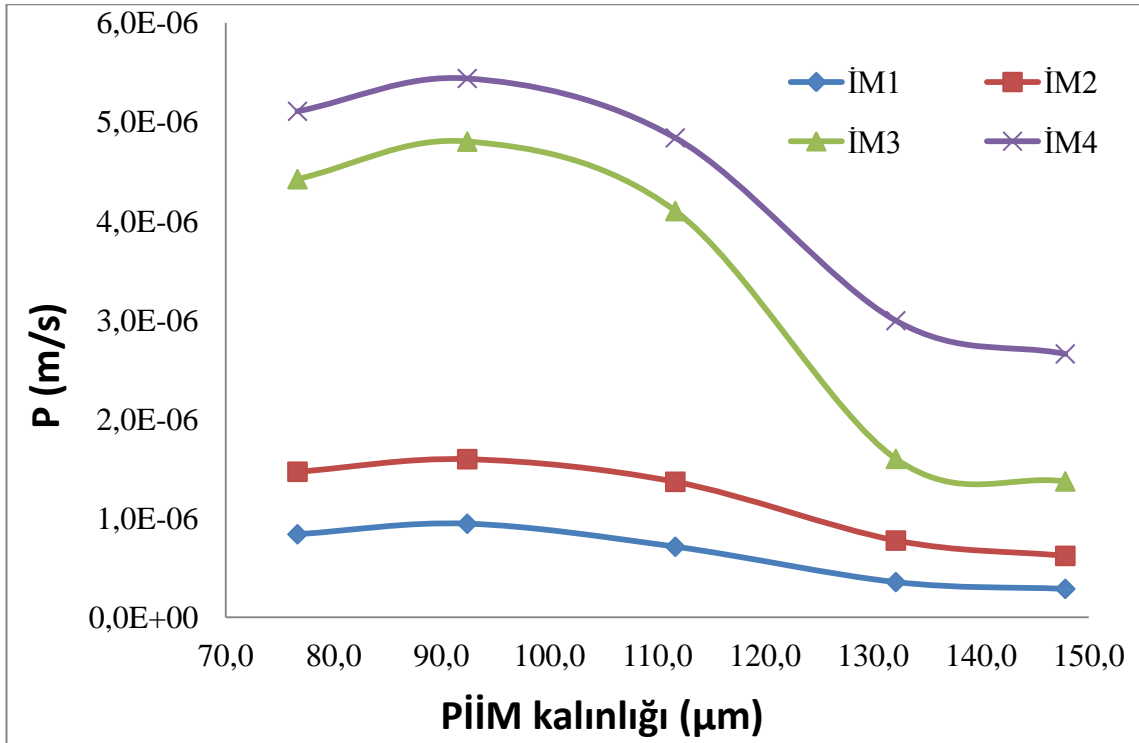
Membran-sulu faz temas açısına, kullanılan taşıyıcının hidrofobisitesinin büyük etkisi vardır. Taşıyıcının alkil grubundaki karbon sayısı arttıkça yapı daha hidrofobik karaktere sahip olur. Bu sebeple hidrofobisite arttıkça temas açısı da artmaktadır. Bunun yanı sıra temas açısını membran gözeneklerinin farklı olması da etkilemektedir. Bu gözeneklerin farklı olmasında; membran çözücüsünün buharlaşma hızı, kullanılan plastikleştirici türü ve oranı, kullanılan taşıyıcı türü ve oranının etkisi vardır. Tüm bu değişkenlere bağlı olarak Şekil 4.13’de olduğu gibi membran gözenekleri farklı şekillerde oluşmaktadır. Bu sebeple membran arayüzeyine temas eden sulu faz ile membran fazı arasında değişen temas açıları bu şekillere bağlı olarak değişmektedir. Gözenek hacmi arttıkça sulu fazın membrana nüfuz etmesi de artar. Bu sebeple temas açısı da azalır. Aksi durumda ise temas açısı artar. Sonuç olarak membran yüzeyinde oluşan gözenek şekilleri membran hidrofobisitesini doğrudan etkilemektedir.

4.3 PVDF-HFP Bazlı PİİM’ler İle Co(II) Taşınım Deneyleri

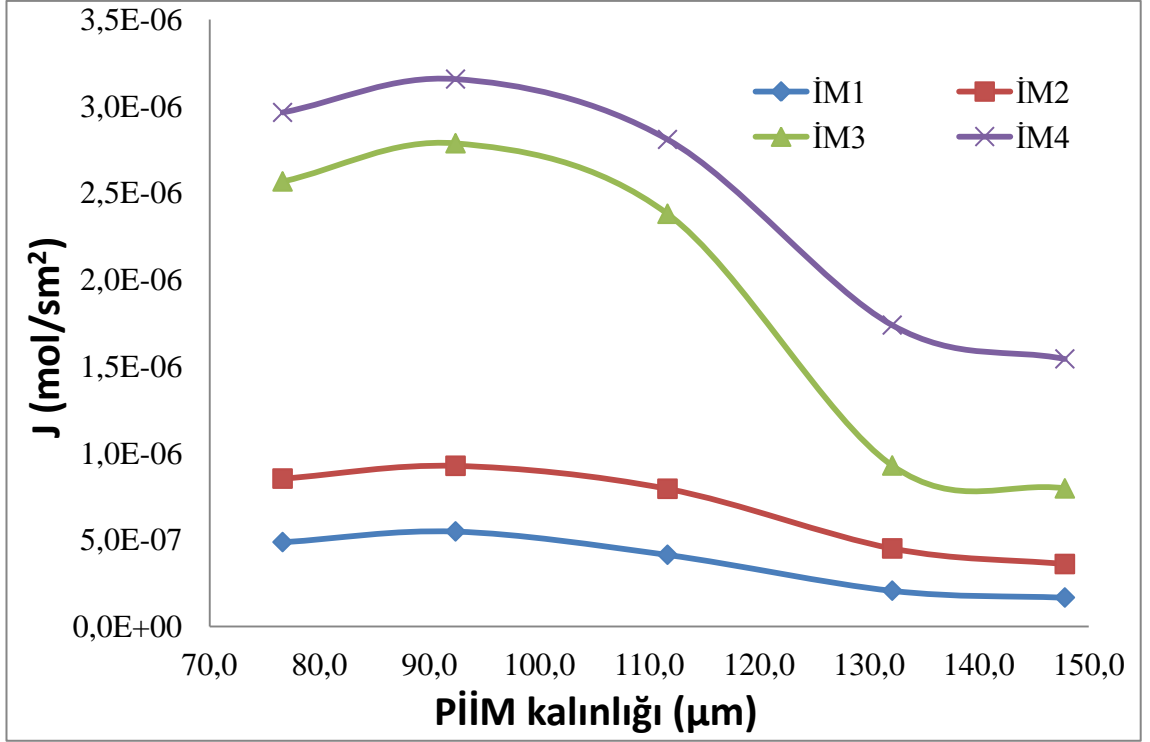
4.3.1 Membran kalınlığının Co(II) taşınımına etkisi

PİİM kalınlığının Co(II) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (akı) ($\text{mol/m}^2\text{s}$), P (geçirgenlik) (m/s) ve %RF (yüzde geri kazanım) değerleri Tablo 4.10’da verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.14 ve Şekil

4.15’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre 4, 6, 8 ve 10 karbonlu simetrik imidazolyum bromür tuzları PİİM içerisinde ekstraktant olarak kullanılmış ve değişken PİİM kalınlıklarına karşı J_0 ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. PİİM kalınlığı arttıkça J_0 ve P değerleri azalmıştır ve %RF değerlerinin de buna paralel olarak azaldığı belirlenmiştir. Bu durum 4, 6, 8 ve 10 karbonlu simetrik imidazolyum tuzları ile hazırlanan bütün PİİM’lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir. Optimum PİİM kalınlığı 92,38 μm olarak tespit edilmiştir. Bu kalınlık değerinin altında hazırlanan PVDF-HFP temelli PİİM’lerin fiziksel dayanımlarının taşınım deneylerinde kullanılmaya elverişli olmadığı tespit edilmiştir. Daha kalın PİİM’ler ile yapılan deneylerde taşınım parametreleri de nominal olarak oldukça düşüktür.



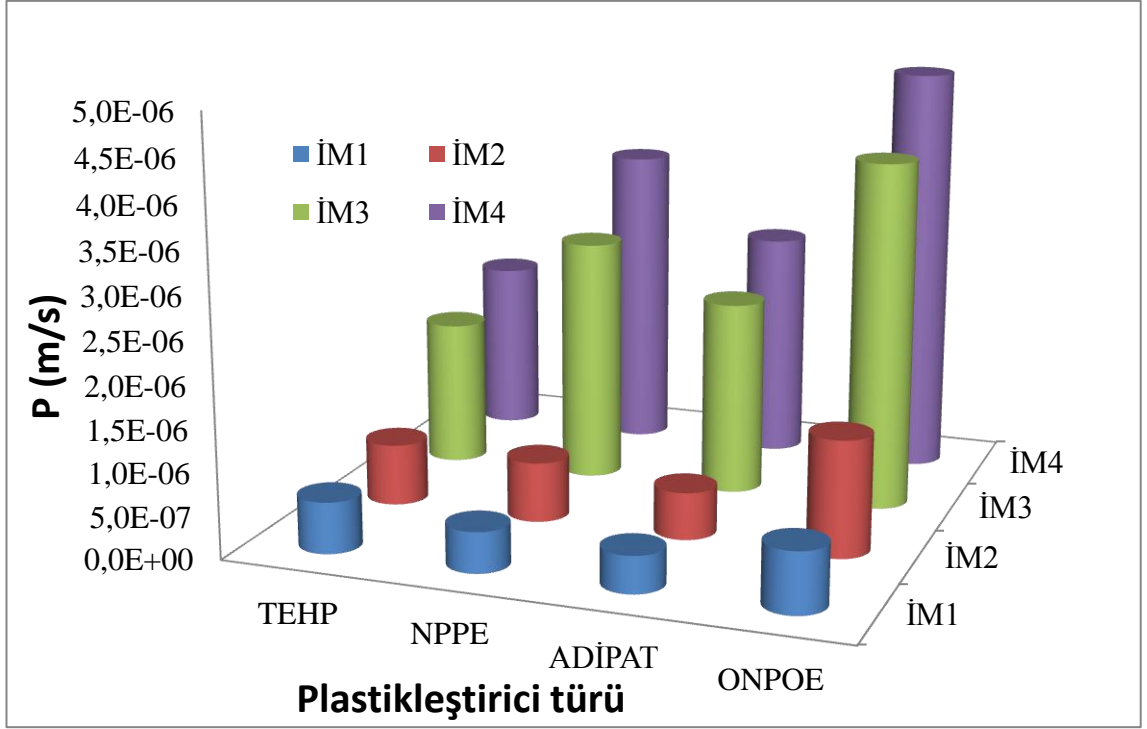
Şekil 4.14 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27.



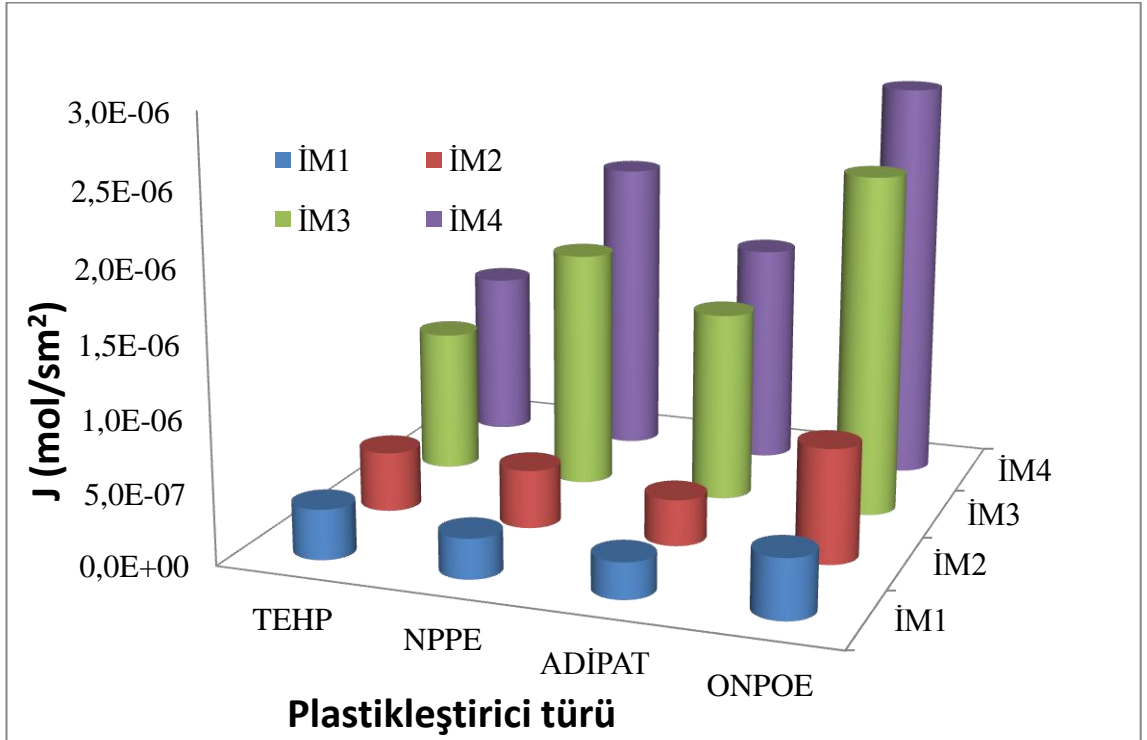
Şekil 4.15 Co(II) taşımının optimizasyon çalışmalarında PİİM kalınlığının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27.

4.3.2. Plastikleştirici türünün Co(II) taşımına etkisi

Plastikleştirici türünün Co(II) taşımını üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.12’de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre TEHP, NPPE,B2EHA ve ONPOE PİİM içerisinde plastikleştirici olarak kullanılmış ve değişken plastikleştirici türüne karşı J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Sonuç olarak en yüksek J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerlerinin elde edildiği plastikleştirici ONPOE olarak belirlenmiştir. Bu durum 4, 6, 8 ve 10 karbonlu simetrik imidazolyum tuzları ile hazırlanan bütün PİİM’lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir.



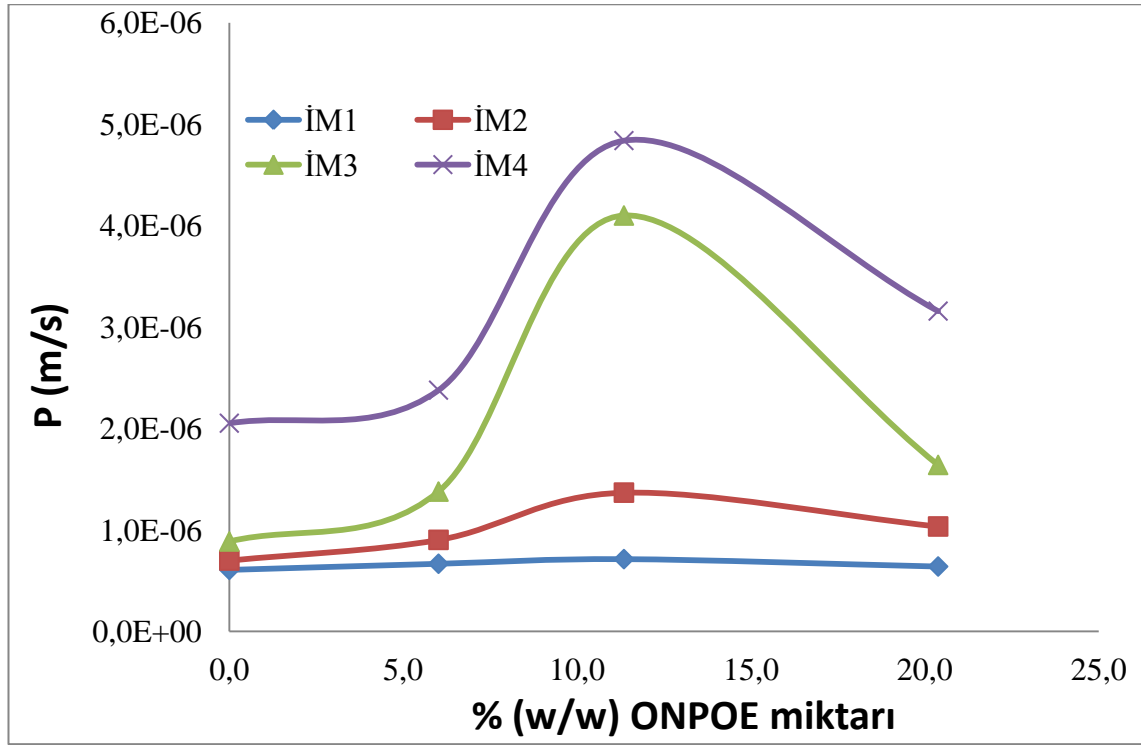
Şekil 4.16 Co(II) taşımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 μm .



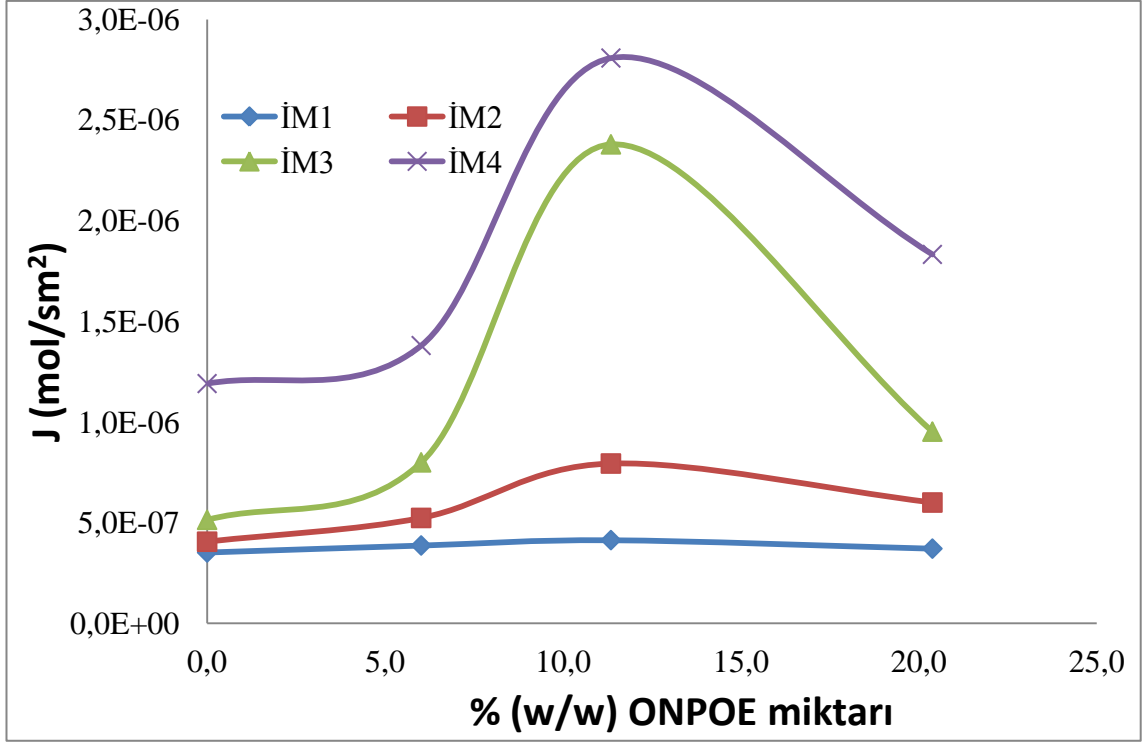
Şekil 4.17 Co(II) taşımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici türünün akı değerine etkisi; plastikleştirici oranı % (w/w): 11,35, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 μm .

4.3.3. Plastikleştirici oranının Cr(VI) taşımına etkisi

Plastikleştirici oranının Co(II) taşımını üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.11’de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre % 0,00,% 6,02,% 11,35 ve% 20,38 oranında ONPOE PİİM içerisinde plastikleştirici olarak kullanılmış ve değişken Plastikleştirici oranına karşı J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. Optimum plastikleştirici oranı (% w/w) 11,35 olarak tespit edilmiştir. Bu durum 4, 6, 8 ve 10 karbonlu simetrik imidazolyum tuzları ile hazırlanan bütün PİİM’lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir.



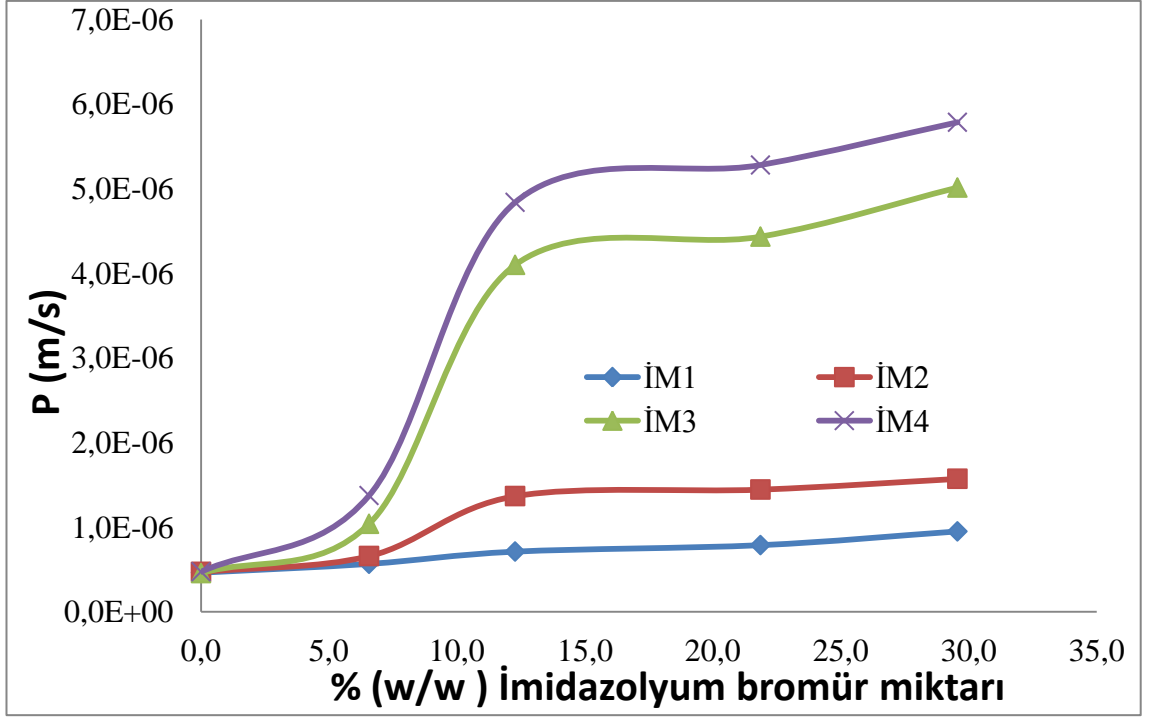
Şekil 4.18 Co(II) taşımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, ekstraktant oranı (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.



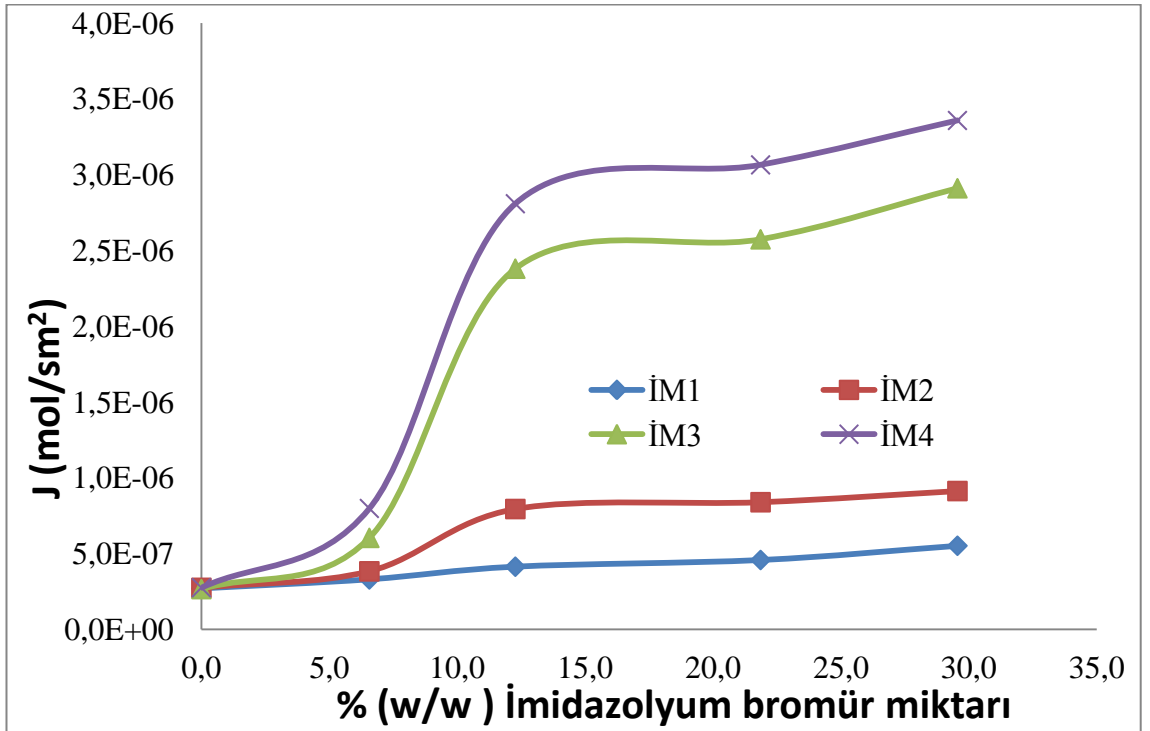
Şekil 4.19 Co(II) taşımının optimizasyon çalışmalarında plastikleştirici oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, ekstraktant oranı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 μm .

4.3.4. İmidazolyum tuzu oranının Co(II) taşımına etkisi

İmidazolyum tuzu oranının Co(II) taşımını üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiş ve elde edilen J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.9’da verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de grafiksel olarak ifade edilmiştir. Buna göre % 0,00, % 6,56, % 12,27, % 21,86 ve % 29,56 oranlarında taşıyıcı PİİM içerisinde kullanılmış ve değişken imidazolyum tuzu miktarına karşı J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerlerindeki değişimler izlenmiştir. İmidazolyum tuzu oranı arttıkça J_0 ve P belli bir değere kadar hızla artmış ve bu değerden sonra artış neredeyse sabit kabul edilebilecek kadar az olmuştur. Ayrıca %RF değerlerinin de buna paralel olarak arttığı belirlenmiştir. Optimum imidazolyum tuzu oranı (% w/w) 21,86 olarak tespit edilmiştir. Daha düşük İmidazolyum tuzu miktarı içeren PİİM’ler ile yapılan deneylerde de taşım parametreleri nominal olarak oldukça düşüktür. Bu durum 4, 6, 8 ve 10 karbonlu simetrik imidazolyum tuzları ile hazırlanan bütün PİİM’lerde benzer şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.20 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının geçirgenlik katsayısına etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm.

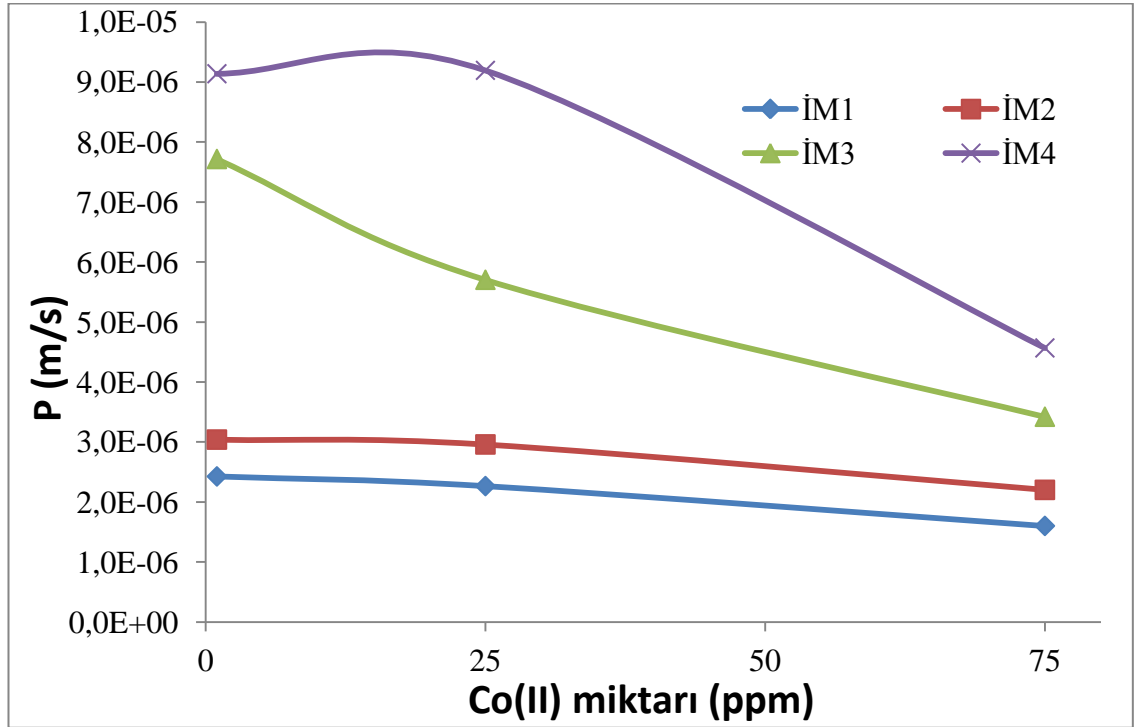


Şekil 4.21 Co(II) taşınımının optimizasyon çalışmalarında imidazolyum bromür tuzu oranının akı değerine etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67µm.

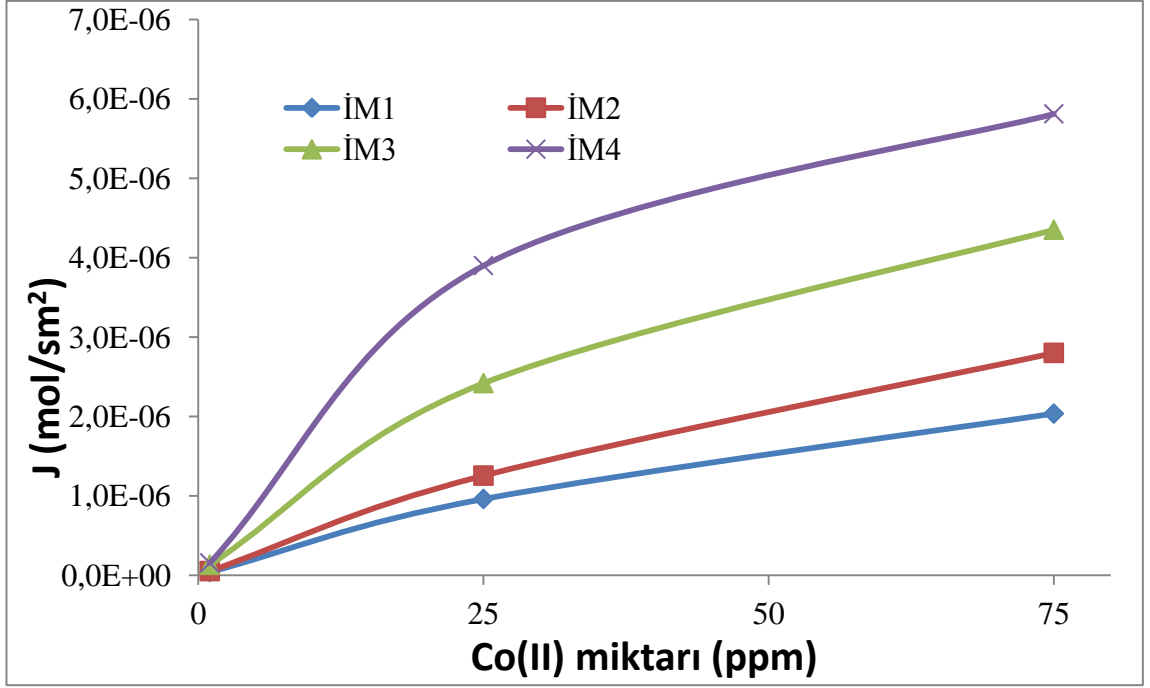
4.3.5. Optimum taşınım şartlarında gerçekleştirilen deneyler

4.3.5.1. Optimum taşınım deneyleri

Yapılan optimizasyon çalışmalar neticesinde elde edilen maximum değerler ile optimum PİİM hazırlandı. PVDF-HFP temelli ve kütlece yüzde (% w/w)21,86 ekstraktant, plastikleştirici türü olarak ONPOE, kütlece yüzde(% w/w) 11,35 plastikleştirici ihtiva eden 92,38 μ kalınlığa sahip bu membran ile Co(II) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmada 1, 25, 75 ppm olmak üzere 3 farklı derişim aralığında çalışılmış ve elde edilen J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.13’de verilmiştir. Aynı zamanda elde edilen sonuçlar Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’de grafiksel olarak da ifade edilmiştir.



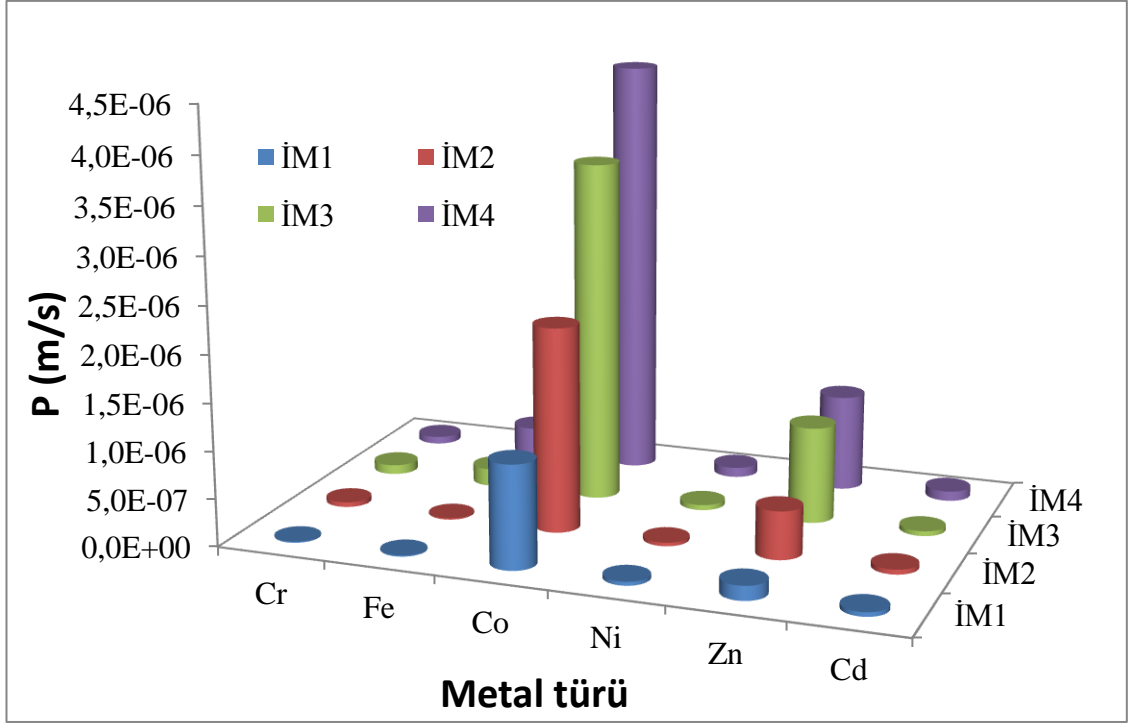
Şekil 4.22 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki Co(II) konsantrasyonunun geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 μ m, plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.



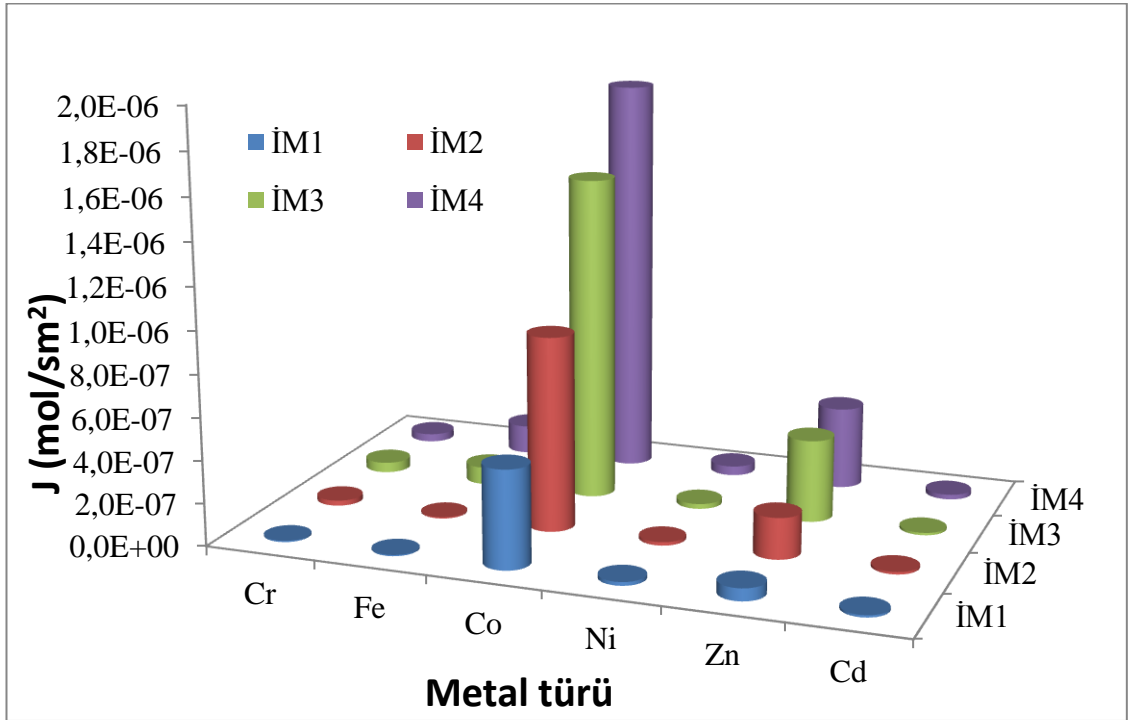
Şekil 4.23 Optimum taşıma şartlarında besleme fazındaki Co(II) konsantrasyonunun akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 μm , plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.

4.3.5.2. Optimum şartlarda çoklu metal taşıma deneyleri

Yapılan optimizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen maksimum değerler ile optimum PİİM hazırlandı. PVDF-HFP temelli ve kütlece yüzde (% w/w) 21,86 ekstraktant, plastikleştirici türü olarak ONPOE, kütlece yüzde (% w/w) 22,38 plastikleştirici ihtiva eden 92,38 μ kalınlığa sahip bu membran ile çoklu metal taşıma üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışmada Cr(VI), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) metallerini içeren 25 ppm'lik çözeltisi kullanılarak yapıldı. Çalışma sonucunda elde edilen J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.14'de verilmiştir. Aynı zamanda PİİM' nin metallere karşı seçiciliğini ifade eden sonuçlar Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de grafiksel olarak da ifade edilmiştir.



Şekil 4.24 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin geçirgenlik katsayısına etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 μm , plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.



Şekil 4.25 Optimum taşınım şartlarında besleme fazındaki metal türlerinin akı değerine etkisi; ekstraktant oranı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 μm , plastikleştirici oranı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.

Co Optimizasyon Verileri

Tablo 4.9 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına ekstraktant oranının etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici miktarı % (w/w) : 11,35, film kalınlığı ort: 111,67 μm .

EKST. Oranı (% w/w)	İM1			İM2			İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF
0,00	4,64E-07	2,69E-07	0,003	4,72E-07	2,74E-07	0,003	4,58E-07	2,66E-07	0,003	4,74E-07	2,75E-07	0,003
6,57	5,68E-07	3,29E-07	0,035	6,59E-07	3,83E-07	0,418	1,04E-06	6,04E-07	0,934	1,37E-06	7,98E-07	0,375
12,27	7,12E-07	4,13E-07	0,051	1,37E-06	7,94E-07	0,732	4,10E-06	2,38E-06	4,302	4,84E-06	2,81E-06	5,934
21,86	7,88E-07	4,57E-07	0,043	1,45E-06	8,39E-07	1,194	4,43E-06	2,57E-06	2,339	5,28E-06	3,06E-06	3,508
29,56	9,50E-07	5,52E-07	0,842	1,57E-06	9,12E-07	2,227	5,01E-06	2,91E-06	4,837	5,78E-06	3,36E-06	6,663

Tablo 4.10 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına membran kalınlığının etkisi; plastikleştirici türü: ONPOE, plastikleştirici miktarı % (w/w) : 11,35, ekstraktant miktarı % (w/w): 12,27.

Kalınlık(μm)	İM6			İM14			İM16			İM18		
	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF
76,64	8,38E-07	4,86E-07	0,045	1,47E-06	8,53E-07	1,668	4,42E-06	2,57E-06	3,747	5,11E-06	2,96E-06	5,711
92,38	9,44E-07	5,48E-07	0,037	1,60E-06	9,26E-07	1,887	4,80E-06	2,79E-06	2,975	5,44E-06	3,16E-06	5,396
111,67	7,12E-07	4,13E-07	0,051	1,37E-06	7,94E-07	0,732	4,10E-06	2,38E-06	4,302	4,84E-06	2,81E-06	5,934
132,12	3,56E-07	2,06E-07	0,030	7,75E-07	4,50E-07	0,801	1,60E-06	9,28E-07	2,375	2,99E-06	1,74E-06	5,058
147,83	2,88E-07	1,67E-07	0,026	6,20E-07	3,60E-07	0,372	1,37E-06	7,96E-07	1,990	2,66E-06	1,54E-06	4,647

Tablo 4.11 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına plastikleştirici oranının etkisi: plastikleştirici türü: ONPOE, ekstraktant miktarı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

% (w/w) ONPOE Oranı	İM6			İM14			İM16			İM18		
	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF
0,00	6,06E-07	3,52E-07	0,136	6,99E-07	4,05E-07	0,404	8,86E-07	5,14E-07	1,428	2,05E-06	1,19E-06	3,413
6,02	6,66E-07	3,87E-07	0,216	9,02E-07	5,23E-07	0,916	1,38E-06	8,00E-07	2,487	2,38E-06	1,38E-06	4,019
11,35	7,12E-07	4,13E-07	0,051	1,37E-06	7,94E-07	0,732	4,10E-06	2,38E-06	4,302	4,84E-06	2,81E-06	5,934
20,38	6,39E-07	3,71E-07	0,234	1,03E-06	6,00E-07	1,356	1,64E-06	9,52E-07	3,588	3,16E-06	1,83E-06	5,663

Tablo 4.12 PVDF-HFP temelli PİM ile Co(II) taşınımına plastikleştirici türünün etkisi: plastikleştirici miktarı % (w/w): 11,35, ekstraktant miktarı % (w/w): 12,27, film kalınlığı ort: 111,67 µm.

PLASTİKLEŞTİRİCİ İ TÜRÜ	İM6			İM14			İM16			İM18		
	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF	P (m/s)	J ₀ (mol/sm ²)	%RF
TEHP	6,02E-07	3,50E-07	0,047	7,24E-07	4,20E-07	0,391	1,72E-06	9,99E-07	0,606	2,01E-06	1,17E-06	1,824
NPPE	4,79E-07	2,78E-07	0,048	7,05E-07	4,09E-07	0,514	2,88E-06	1,67E-06	1,220	3,60E-06	2,09E-06	2,284
ADİPAT	4,34E-07	2,52E-07	0,047	5,56E-07	3,23E-07	0,135	2,29E-06	1,33E-06	1,186	2,68E-06	1,56E-06	2,285
ONPOE	7,12E-07	4,13E-07	0,051	1,37E-06	7,94E-07	0,732	4,10E-06	2,38E-06	4,302	4,84E-06	2,81E-06	5,934

Co Optimum Verileri

Tablo 4.13 PVDF-HFP temelli optimum PİİM ile Co(II) taşınımına Co(II) konsantrasyonunun etkisi: Ekstraktant miktarı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici miktarı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.

Co(II) miktarı (ppm)	İM1			İM2			İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF
1,00	2,42E-06	4,11E-08	20,125	3,04E-06	5,15E-08	32,890	7,71E-06	1,31E-07	47,780	9,14E-06	1,55E-07	55,152
25,00	2,26E-06	9,60E-07	31,431	2,96E-06	1,25E-06	44,965	5,70E-06	2,42E-06	73,825	9,19E-06	3,90E-06	97,485
75,00	1,60E-06	2,03E-06	38,026	2,20E-06	2,80E-06	53,478	3,42E-06	4,35E-06	66,713	4,57E-06	5,81E-06	87,330

Co multi metal Verileri

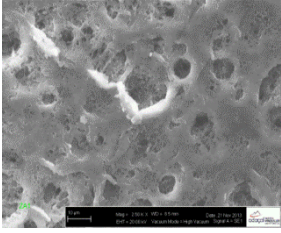
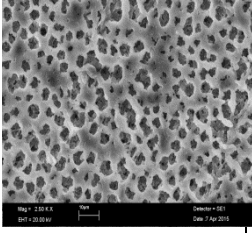
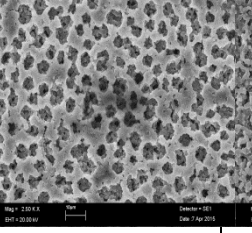
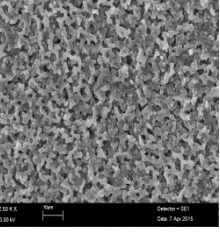
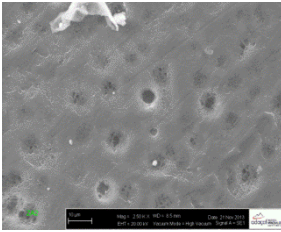
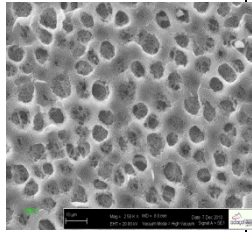
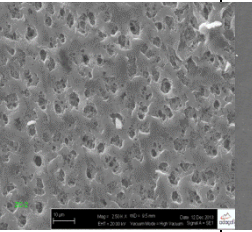
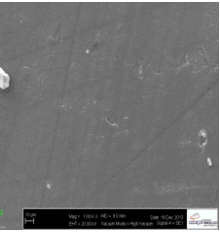
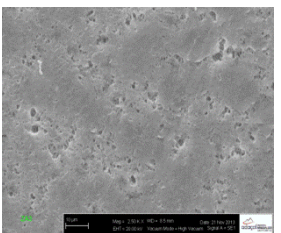
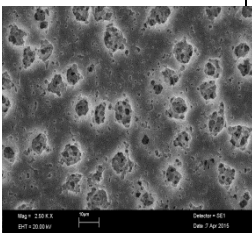
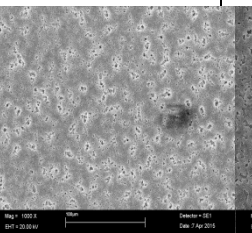
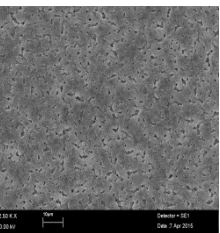
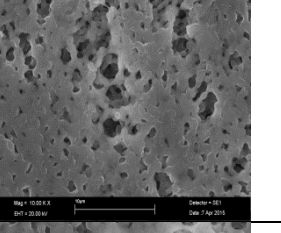
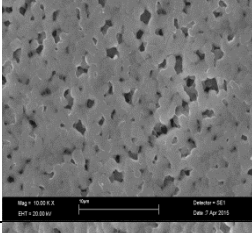
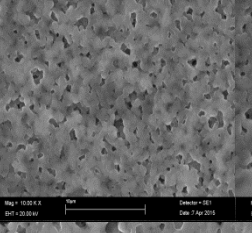
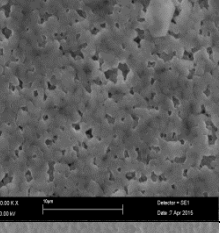
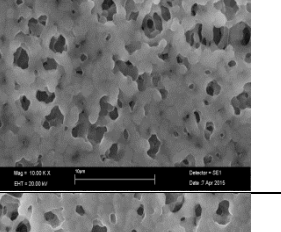
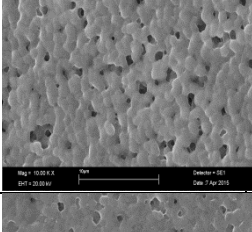
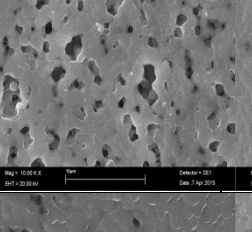
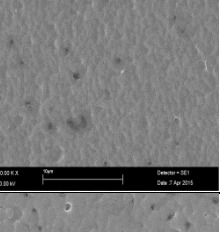
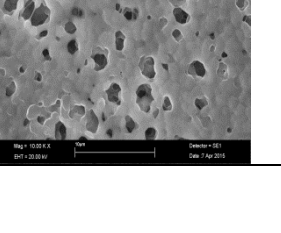
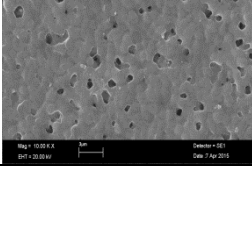
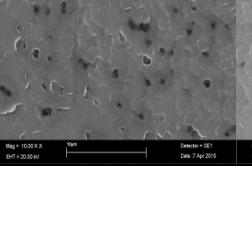
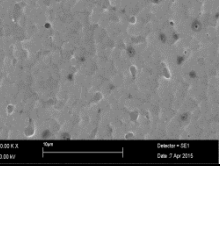
Tablo 4.14 PVDF-HFP temelli optimum PİİM ile Co(II) taşınımına ortamda bulunan farklı metallerin etkisi: Ekstraktant miktarı % (w/w): 21,86, film kalınlığı ort: 92,38 µm, plastikleştirici miktarı % (w/w) : 11,35, plastikleştirici türü: ONPOE.

METAL TÜRÜ	İM1			İM2			İM3			İM4		
	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF	P (m/s)	$J_0(\text{mol}/\text{sm}^2)$	%RF
Cr	1,18E-08	5,69E-09	0,320	5,06E-08	2,44E-08	1,520	9,99E-08	4,80E-08	3,840	7,83E-08	3,76E-08	3,532
Fe	1,21E-08	5,42E-09	0,000	1,36E-08	6,10E-09	0,000	1,84E-07	8,23E-08	0,000	3,03E-07	1,35E-07	0,000
Co	1,09E-06	4,63E-07	13,800	2,16E-06	9,17E-07	28,840	3,61E-06	1,53E-06	58,040	4,43E-06	1,88E-06	80,600
Ni	4,00E-08	1,70E-08	1,760	3,79E-08	1,61E-08	1,080	5,48E-08	2,34E-08	2,240	1,03E-07	4,39E-08	3,920
Zn	1,53E-07	5,84E-08	7,924	5,1E-07	1,95E-07	16,600	1,02E-06	3,9E-07	22,240	1,02E-06	3,9E-07	24,600
Cd	4,59E-08	1,02E-08	2,040	5,1E-08	1,13E-08	2,200	5,1E-08	1,13E-08	3,120	1,02E-07	2,27E-08	4,480

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Membran kalınlığının SCN^- ’li sulu çözelti ortamından Co(II) ’nin taşınımı üzerine etkisi imidazolyum tuzlarının ekstraktant olarak kullanıldığı PİİM’ler ile incelenmiştir. J_0 ($\text{mol/m}^2\text{s}$), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.10’da ve bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kullanılan bütün PİİM’lerde görülmüştür ki membran kalınlığı arttıkça P ve J_0 değerleri azalmaktadır. Kalınlığa bağlı PİİM SEM görüntüleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Çalışmada Co(II) taşınımı için optimum ortalama membran kalınlığı deneysel olarak $92,38 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. Bu değer altındaki PİİM’lerde taşınım değerlerinin daha iyi olması beklenirken, daha düşük taşınım değerleri elde edilmiştir. Tablo 5.1’den de görüldüğü gibi membran kalınlığı azaldıkça membran gözenek çapı da artmaktadır. Gözeneklilikteki bu artış zamanla sıyırma fazındaki NH_3 ’ün besleme tarafına difüzlenererek besleme fazı pH’ını daha bazik bölgeye kaydırmasına yol açmaktadır. Co(II) taşınımı pH seçici bir proses olduğundan dolayı, pH değiştiğinde taşınımın da azalmaktadır. Besleme fazı pH’ının bazik olması, imidazolyum tuzlarının protonlanmasını denklem 2.1’e göre azaltacağından ve besleme tarafında oluşacak Co(SCN)_3^- ve Co(SCN)_4^{2-} gibi anionik kobalt tiyosiyanat komplekslerinin oluşumunu azaltacaktır. Bu sonuçlar Co(II) ’nin tiyosiyanatlı çözelti ortamından solvent ekstraksiyonuna tekniği ile seçici ekstraksiyonuna yönelik yaptığımız çalışma ile de doğrulanabilir (Eyupoglu, Polat et al. 2015). Buna paralel olarak; ince membranların fiziksel dayanımlarının da zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar literatürdeki diğer çalışmalar ile de paralellik göstermektedir (Guo, Liu et al. 2011, Cascon and Choudhary 2013, Nath and Kumar 2014).

Tablo 5.1 Kalınlığa bağılı değişen PİM'lerin SEM fotoğrafları.

		Bütıl	Heksil	Oktil	Desil
		2400x	2400x	2400x	2400x
FİLM KALINLIğI (g PVDF-HFP)	28,15 μm				
	40,925 μm				
	50,4 μm				
	76,64 μm				
	92,38 μm				
	111,67 μm				

PİİM'lerin üretiminde kullanılan dört farklı plastikleştirici türünün SCN⁻li ortamdan Co(II) taşınım değerleri üzerine etkisi incelenmiştir. J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.12'de ve bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre İM1, İM2, İM3 ve İM4'ün taşıyıcı olarak kullanıldığı PİİM'lerde P, J_0 ve %RF değerlerinin en yüksek olduğu plastikleştirici türü ONPOE olarak bulunmuştur. Plastikleştirici türünün membran yapısı üzerinde, dolayısıyla madde taşınımı üzerinde büyük bir rol oynadığı söylenebilir. Plastikleştirici molekülleri polimer zincirlerinin arasına girerek polimer zincirlerinin birbirlerine olan uzaklığını artırır. Bu özellik membranın daha elastik olmasını sağladığı gibi, membranın gözenek morfolojisi üzerinde de etkindir. Gözenekliliğin artması genellikle difüzyon hızının artması ile sonuçlanır. Taşınım mekanizması açısından plastikleştiricinin rolüne bakıldığında; ekstrakte olan türlerin membran fazda çözünürlüğününve bu türlerin membran fazda hareket kabiliyetinin artması açısından etki ettiği söylenebilir (Nghiem, Mornane et al. 2006). Fakat plastikleştirici türlerinin tümü PİİM'lerde aynı etkiyi yapmaz. Bazı plastikleştirici türleri farklı bileşenlere sahip PİİM'lerin kalınlıklarını artırır ve dolayısıyla taşınacak maddenin besleme fazından sıyırma fazına taşınımı sırasında izlediği yol uzamış olur (Kebiche-Senhadj, Tingry et al. 2010). Bu da P, J_0 ve %RF parametrelerini doğrudan etkiler (Almeida, Cattrall et al. 2012, St John, Cattrall et al. 2012, Almeida, Silva et al. 2015).

SCN⁻li ortamdan simetrik imidazolyum tuzlarının ekstraktant, ONPOE'nin de plastikleştirici olarak kullanıldığı PİİM'lerle Co(II) taşınımına plastikleştirici miktarının etkisi incelenmiştir. J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.11'de ve bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'de ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kullanılan bütün PİİM'lerde görülmüştür ki ONPOE oranı arttıkça P, J_0 ve %RF belli bir değere kadar artmış, daha sonra azalmıştır. Kullanılan ONPOE'nin optimum miktarı yaklaşık olarak kütlece yüzde (% w/w) 11,35 olarak tespit edilmiştir. PİİM üretilirken kullanılan plastikleştirici oranı arttıkça yapı daha elastikleşir. Böylece taşıyıcı, dolayısıyla taşınacak maddenin de hareket kabiliyeti membran içerisinde artmaktadır. Bu artışla beraber J_0 (mol/m²s), P (m/s) ve %RF değerleri de artmaktadır. Fakat bu artış sürekli değildir. Plastikleştirici oranı artışı bir yerde bu değerleri olumsuz yönde etkiler (Garcia-Rodríguez, Matamoros et al. 2015).

Sebebi ise plastikleştiricinin aşırısı membran yüzeyinde film tabaka oluşturarak metal taşınımına engel olmasıdır (Nghiem, Mornane et al. 2006, Güell, Anticó et al. 2011). Plastikleştirici miktarının aşırı kullanımının başka bir olumsuz yönü ise membran yapısını aşırı elastik hale getirerek mukavemeti düşürür ve kısa süre içerisinde membranın deformasyona uğramasına sebep olur (Rodríguez de San Miguel, Monroy-Barreto et al. 2011).

PİİM'lerin üretiminde ekstraktant olarak kullanılan simetrik imidazolyum bromür tuzkonsantrasyonlarının SCN^{-} li ortamda PİİM'ler ile Co(II) taşınımına etkisi incelenmiştir. J_0 (mol/m^2s), P (m/s) ve %RF değerleri Tablo 4.9'de ve bu değerlerin grafiğe dökülmüş halleri Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde kullanılan bütün PİİM'lerde görülmüştür ki taşıyıcı (imidazolyum bromür tuzu) oranı arttıkça P ve J_0 değerleri artmaktadır. Co(II) taşınımında kullanılan optimum PİİM'nin içerdiği taşıyıcı oranıkütlece yüzde (%w/w)21,86olarak tespit edilmiştir. Bu değer altındaki PİİM'lerde taşınım değerlerigözle görülür şekilde daha düşük olarak elde edilmiştir. PİİM'lerle taşınması istenen madde başına düşen taşıyıcı miktarının azalması bu fenomeni açıklamak için yeterlidir. Yani taşınacak madde miktarı sabitken artan taşıyıcı ile daha çok madde taşınacağı için J_0 (mol/m^2s) değerleri artacaktır. Buna mukabil düşük konsantrasyon değerlerine sahip başlangıç çözeltilerindeki taşınım hızı fazla olacağından dolayı P (m/s) değerleri daha büyük olacaktır. %RF değerleri de ekstraksiyon ve sıyırma kinetiğine bağlı olarak değişecektir (Mahanty, Raut et al. 2014). Fakat bu artış elbette ki sürekli değildir. Membran taşıyıcı kapasitesi açısından doygunluğa ulaştıktan sonra taşıyıcının fazlası membranın viskozitesini arttırır (Kavitha and Palanivelu 2012). Bu da besleme fazından sıyırma fazına membran içerisinde madde taşınımının azalmasına sebep olmaktadır (Saf, Alpaydin et al. 2011).

Yapılan bu çalışmaların sonucunda elde edilen optimum membran bileşenleri; membran kalınlığı; 92,38 μm , plastikleştirici türü; ONPOE, plastikleştirici miktarı; %(w/w) 11,35 ve son olarak taşıyıcı miktarı %(w/w) 21,86 olarak belirlenmiştir. Bu optimum PİİM bileşenleri ile farklı konsantrasyonlara sahip Co(II) içeren besleme fazı kullanılmış ve Co(II) konsantrasyon değişiminin taşınım üzerine etkisi incelenmiştir.

Tablo 4.13'deki veriler incelendiğinde, genel olarak %RF değerinin en yüksek olduğu konsantrasyon 25 ppm olarak elde edilmiştir. Ayrıca İM1'den İM4'e gidildikçe %RF değerlerinin arttığını görmek de mümkündür.

Optimum bileşenli PİİM kullanılarak besleme fazında Co(II) dışında farklı iyonların da bulunduğu (yabancı iyon etkisi) taşınım çalışması yapılmıştır. SCN⁻li ortamda yabancı iyon etkisi ve buna bağlı olarak membranların seçiciliği tespit edilmeye çalışılmıştır. Maksimum %80 bulunan %RF değerine sahip İM4 tuzunun taşıyıcı olarak kullanıldığı PİİM ile yapılan çalışmalar neticesinde SCN⁻ ile sulu çözeltide anyonik kompleks oluşturan metallerin (Zn(II), Fe(III)) Co(II) yanında optimize edilen PİİM prosesinde taşındığı gözlemlenmiştir. Ayırma faktörleri aşağıdaki denklem 5.1 ile hesaplanmış tablo 5.2'de verilmiştir.

$$SF = \frac{J_{iCo(II)}}{J_{iMetal}} \quad (5.1)$$

Tablo 5.2 Optimum şartlarda İM4 içeren PİİM'nin ayırma faktörleri.

Metaller						
	Cr(VI)	Fe(III)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
P (m/s)	7,83E-08	3,03E-07	4,43E-06	1,03E-07	1,02E-06	1,02E-07
Jmol/sm²	3,76E-08	1,35E-07	1,88E-06	4,39E-08	3,9E-07	2,27E-08
Ayırma Faktörleri						
	SF _{Co(II)/Cr(VI)}	SF _{Co(II)/Fe(III)}	SF _{Co(II)/Ni(II)}	SF _{Co(II)/Zn(II)}	SF _{Co(II)/Cd(II)}	
	49,99454	13,89081	42,84536	4,829675	83,00213	

Sonuç olarak çalışmada Co(II) iyonu tiyosiyanat içeren sulu çözelti ortamından simetrik imidazolyum tuzlarının ekstraktant olarak kullanımı temeline dayandırılan PİM prosesi ile seçici olarak ayırımı ve taşınımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın bir ileriki aşaması olarak benzer bir çalışma sentezlenmesi daha kolay olan asimetric imidazolyum bromür tuzları ile veya mevcut tuzların anyonlarının değiştirilmesi ile üretilebilecek imidazolyum tuzları ile gerçekleştirilebilir. Böylece bilimsel literatüre önemli bir katkı sağlanmış olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abdul-Halim, N.-S., P. G. Whitten and L. D. Nghiem (2013). "Characterising poly (vinyl chloride)/Aliquat 336 polymer inclusion membranes: Evidence of phase separation and its role in metal extraction." *Separation and Purification Technology* 119: 14-18.
- Abels, C., C. Redepenning, A. Moll, T. Melin and M. Wessling (2012). "Simple purification of ionic liquid solvents by nanofiltration in biorefining of lignocellulosic substrates." *Journal of Membrane Science* 405: 1-10.
- Aguilar, J., M. Sanchez-Castellanos, E. R. de San Miguel and J. De Gyves (2001). "Cd (II) and Pb (II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier." *Journal of Membrane Science* 190(1): 107-118.
- Aguilar, J. C., E. R. g. de San Miguel, J. de Gyves, R. A. Bartsch and M. Kim (2001). "Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb 2+ extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes." *Talanta* 54(6): 1195-1204.
- Aguilar, J. C., M. Sánchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel and J. de Gyves (2001). "Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier." *Journal of Membrane Science* 190(1): 107-118.
- Almeida, M. I. G. S., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2012). "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)." *Journal of Membrane Science* 415-416: 9-23.
- Almeida, M. I. G. S., A. M. L. Silva, R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2015). "A study of the ammonium ion extraction properties of polymer inclusion membranes containing commercial dinonylnaphthalene sulfonic acid." *Journal of Membrane Science* 478: 155-162.
- Alp, T. (2007). Ağır metal kirliliği içeren atıksularda çeşitli türdeki maya ve küf mantarı hücrelerinin büyüme kinetiğinin ve hücrelerdeki metal biyobirikimi ile biyosorpsiyonunun karşılaştırmalı incelenmesi Yüksek lisans tezi, Cumhuriyet Üniversitesi.
- Ameduri, B. (2012). "Fluorinated (Co) Polymers: Synthesis, Properties, and Applications." *Encyclopedia Of Polymer Science and Technology*.
- Annels, A. E., D. J. Vaughan and J. R. Craig (1983). "Conditions of Ore Mineral Formation in Certain Zambian Copperbelt Deposits with Special Reference to the Role of Cobalt." *Mineralium Deposita* 18(1): 71-88.
- Argiropoulos, G., R. W. Cattrall, I. C. Hamilton, S. D. Kolev and R. Paimin (1998). "The study of a membrane for extracting gold (III) from hydrochloric acid solutions." *Journal of membrane science* 138(2): 279-285.
- Arous, O. (2004). "Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane." *Journal of Membrane Science* 241(2): 177-185.
- Arslan, G., A. Tor, H. Muslu, M. Ozmen, I. Akin, Y. Cengeloglu and M. Ersoz (2009). "Facilitated transport of Cr(VI) through a novel activated composite membrane containing Cyanex 923 as a carrier." *Journal of Membrane Science* 337(1-2): 224-231.

- Atanassova, M. (2009). "Synergistic Solvent Extraction and Separation of Lanthanide(III) Ions with 4-Benzoyl-3-Phenyl-5-Isloxazolone and the Quaternary Ammonium Salt." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 27(2): 159-171.
- Atkins, P. (1998). *Physical Chemistry*. Oxford University, Oxford University Press.
- Azzoug, S., O. Arous and H. Kerdjoudj (2009). "Cadmium(II) and Lead(II) Extraction and Transport in Supported Liquid Membrane Using Topo and D2ehpa as Mobile Carriers." *Fresenius Environmental Bulletin* 18(11): 2123-2130.
- Baczyńska, M., M. Regel-Rosocka, M. Nowicki and M. Wiśniewski (2015). "Effect of the structure of polymer inclusion membranes on zn(II) transport from chloride aqueous solutions." *Journal of Applied Polymer Science* 132(30).
- Baker, R. W. (1999). *Membrane Technology and Applications*. California.
- Bal, M. (2006). Seyreltik sulu çözeltilerden destekli sıvı membran prosesi ile bakırın ekstraksiyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Ballinas, M. d. L., E. Rodríguez de San Miguel, M. T. d. J. Rodríguez, O. Silva, M. Muñoz and J. de Gyves (2004). "Arsenic (V) removal with polymer inclusion membranes from sulfuric acid media using DBBP as carrier." *Environmental Science & Technology* 38(3): 886-891.
- Barashkov, O. and R. Barshtein (1985). "Nonadditivity of thermodynamic interaction of plasticizers mixtures with polyvinyl-chloride." *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A* 27(12): 2538-2542.
- Behl, M., M. D. Stout, R. A. Herbert, J. A. Dill, G. L. Baker, B. K. Hayden, J. H. Roycroft, J. R. Bucher and M. J. Hooth (2015). "Comparative toxicity and carcinogenicity of soluble and insoluble cobalt compounds." *Toxicology* 333: 195-205.
- Bergo, P., I. C. F. Moraes and P. J. A. Sobral (2013). "Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films." *Food Hydrocolloids* 32(2): 412-415.
- Bidari, E., M. Irannajad and M. Gharabaghi (2014). "Investigation of the influence of acetate ions on cadmium extraction with D2EHPA." *Hydrometallurgy* 144: 129-132.
- Bloch, R. (1970). *Hydrometallurgical separations by solvent membranes*. Membrane Science and Technology, Springer: 171-187.
- Bouquillon, S., A. P. Rauter, P. Vogel and Y. Queneau (2010). *Carbohydrates in Sustainable Development II*, Springer Science & Business Media.
- Bromberg, L., G. Levin and O. Kedem (1992). "Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier." *Journal of Membrane Science* 71(1-2): 41-50.
- Cascon, H. and S. Choudhary (2013). "Separation Performance and Stability of PVDF-co-HFP/Alkylphosphonium Dicyanamide Ionic Liquid Gel-Based Membrane in Pervaporative Separation of 1-Butanol." *Separation Science and Technology* 48(11): 1616-1626.
- Chamarthy, S. P. and R. Pinal (2008). "Plasticizer concentration and the performance of a diffusion-controlled polymeric drug delivery system." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 331(1-2): 25-30.
- Cheryan, M. (1998). *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, CRC press.
- Chi, W. S., S. U. Hong, B. Jung, S. W. Kang, Y. S. Kang and J. H. Kim (2013). "Synthesis, structure and gas permeation of polymerized ionic liquid graft copolymer membranes." *Journal of Membrane Science* 443: 54-61.

- Dalali, N., H. Yavarizadeh and Y. K. Agrawal (2012). "Separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt by facilitated transport through bulk liquid membrane using trioctyl methyl ammonium chloride as carrier." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(3): 1001-1005.
- Danesi, P. R. (1984). "Separation of metal species by supported liquid membranes." *Separation Science and Technology* 19(11-12): 857-894.
- de Gyves, J., A. M. Hernández-Andaluz and E. R. d. S. Miguel (2006). "LIX®-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport." *Journal of Membrane Science* 268(2): 142-149.
- de San Miguel, E., M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo and J. de Gyves (2011). "Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components." *Journal of Membrane Science* 379(1-2): 416-425.
- Demir, M., Ş. Demirci and A. Usanmaz (1980). *Anorganik Kimya ve Uygulaması*. İstanbul.
- Destegül, A. (2011). N-(2-hidroksietil)-etilendiamin esaslı yeni iyonik sıvıların sentezi, yapısal tanımları ve bazı özellikleri. Yüksek lisans tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi.
- Duffey, M., D. F. Evans and E. Cussler (1978). "Simultaneous diffusion of ions and ion pairs across liquid membranes." *Journal of Membrane Science* 3(1): 1-14.
- El Sayed, M. S. (2003). "Uranium extraction from gattar sulfate leach liquor using aliquat-336 in a liquid emulsion membrane process." *Hydrometallurgy* 68(1): 51-56.
- Emre, M. (2000). Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Erythropel, H. C., P. Dodd, R. L. Leask, M. Maric and D. G. Cooper (2013). "Designing green plasticizers: influence of alkyl chain length on biodegradation and plasticization properties of succinate based plasticizers." *Chemosphere* 91(3): 358-365.
- Eyupoglu, V., E. Polat, A. Kunduracioglu and H. I. Turgut (2015). "A Novel Viewpoint of Imidazolium Salts for Selective Extraction of Cobalt in Presence of Nickel from Acidic Thiocyanate Solutions by Ionic Liquid Based Solvent Extraction Technique." *Journal of Dispersion Science and Technology*.
- Eyüpoğlu, V. (2010). Sulu çözeltilerden kobalt ve nikelin solvent ekstraksiyon tekniği kullanılarak ayrılması. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press.
- Fontas, C., R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo and P. Seta (2005). "Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)." *Journal of Membrane Science* 263(1-2): 96-102.
- Fontàs, C., R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo and P. Seta (2005). "Transport of platinum (IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM)." *Journal of membrane science* 263(1): 96-102.
- Fortuny, A., M. T. Coll and A. M. Sastre (2014). "Ionic liquids as a carrier for chloride reduction from brackish water using hollow fiber renewal liquid membrane." *Desalination* 343: 54-59.

- Gameiro, M., P. Bento, M. Ismael, M. Reis and J. Carvalho (2007). "Extraction of copper from ammoniacal medium by emulsion liquid membranes using LIX 54." *Journal of Membrane Science* 293(1-2): 151-160.
- Garcia-Rodríguez, A., V. Matamoros, S. D. Kolev and C. Fontàs (2015). "Development of a polymer inclusion membrane (PIM) for the preconcentration of antibiotics in environmental water samples." *Journal of Membrane Science* 492: 32-39.
- García, M. G., A. O. Acosta and J. Marchese (2013). "Emulsion liquid membrane pertraction of Cr(III) from aqueous solutions using PC-88A as carrier." *Desalination* 318: 88-96.
- Gefvert, D. L. (1989). Dioxime kinetic enhancer for solvent extraction of gallium from basic aqueous solutions thereof.
- Gherasim, C.-V., K. Hancková, J. Palarčík and P. Mikulášek (2015). "Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane." *Journal of Membrane Science* 490(0): 46-56.
- Gherasim, C. V., G. Bourceanu, R. I. Olariu and C. Arsene (2011). "A novel polymer inclusion membrane applied in chromium (VI) separation from aqueous solutions." *J Hazard Mater* 197: 244-253.
- Gherrou, A., H. Kerdjoudj, R. Molinari and P. Seta (2005). "Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport." *Materials Science and Engineering: C* 25(4): 436-443.
- Gherrou, A., H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta and E. Drioli (2004). "Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver (I), copper (II) and gold (III) ions transport." *Journal of membrane science* 228(2): 149-157.
- Ghosh, A., E. A. Mistri and S. Banerjee (2015). 3 - Fluorinated Polyimides: Synthesis, Properties, and Applications. *Handbook of Specialty Fluorinated Polymers*. S. Banerjee, William Andrew Publishing: 97-185.
- Gibbons, W. S. and R. P. Kusy (1998). "Influence of plasticizer configurational changes on the mechanical properties of highly plasticized poly (vinyl chloride)." *Polymer* 39(26): 6755-6765.
- Gibbons, W. S., H. M. Patel and R. P. Kusy (1997). "Effects of plasticizers on the mechanical properties of poly (vinyl chloride) membranes for electrodes and biosensors." *Polymer* 38(11): 2633-2642.
- Golan, T., G. Dahan, Z. Ludmer, N. Brauner and A. Ullmann (2014). "Heavy metals extraction with the SRPTE process from two matrices – Industrial sludge and river sediments." *Chemical Engineering Journal* 236: 47-58.
- Gray, J. E. and R. G. Eppinger (2012). "Distribution of Cu, Co, As, and Fe in mine waste, sediment, soil, and water in and around mineral deposits and mines of the Idaho Cobalt Belt, USA." *Applied Geochemistry* 27(6): 1053-1062.
- Guo, L., Y. Liu, C. Zhang and J. Chen (2011). "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport." *Journal of Membrane Science* 372(1-2): 314-321.
- Guo, L., J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng and J. Chen (2012). "Preparation of Poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-Based Polymer Inclusion Membrane Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant for Cr(VI) Transport." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(6): 2714-2722.

- Güell, R., E. Anticó, S. D. Kolev, J. Benavente, V. Salvadó and C. Fontàs (2011). "Development and characterization of polymer inclusion membranes for the separation and speciation of inorganic As species." *Journal of Membrane Science* 383(1-2): 88-95.
- Gürel, L. and H. Büyükgüngör (2006). "Liquid membranes in advanced treatment." *Journal of Engineering and Natural Sciences*.
- Hadi, P., J. Barford and G. McKay (2013). "Toxic Heavy Metal Capture Using a Novel Electronic Waste-Based Material-Mechanism, Modeling and Comparison." *Environmental Science & Technology* 47(15): 8248-8255.
- Haghshenas Fatmehsari, D., D. Darvishi, S. Etemadi, A. R. Eivazi Hollagh, E. Keshavarz Alamdari and A. A. Salardini (2009). "Interaction between TBP and D2EHPA during Zn, Cd, Mn, Cu, Co and Ni solvent extraction: A thermodynamic and empirical approach." *Hydrometallurgy* 98(1-2): 143-147.
- He, D. S., S. X. Gu and M. Ma (2007). "Simultaneous removal and recovery of cadmium(II) and CN⁻ from simulated electroplating rinse wastewater by a strip dispersion hybrid liquid membrane (SDHLM) containing double carrier." *Journal of Membrane Science* 305(1-2): 36-47.
- Ho, W. S. and N. N. Li (1981). "Modeling of Liquid Membrane Extraction." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 182(Aug): 95-Inde.
- Holstein, H., Y. Ranebo and C. L. Raaf (2015). "Human metabolism of orally administered radioactive cobalt chloride." *J Environ Radioact* 143: 152-158.
- Hossain, M. R., J. Kean, S. Decker and S. Alam (2011). "Separation of Cadmium from Cobalt Electrolyte Solution by Solvent Extraction Method Using Modified D2EHPA." *Separation Science and Technology* 46(11): 1822-1828.
- Inoue, S., Q. Zhang, M. Uto and H. Minami (2006). "Synergistic Extraction of Lanthanides(III) by Mixtures of N-p-Methoxybenzoyl-N-phenylhydroxylamine and 1,10-Phenanthroline." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 24(5): 653-662.
- Islam, M. U., F. Aen, S. B. Niazi, M. Azhar Khan, M. Ishaque, T. Abbas and M. U. Rana (2008). "Electrical transport properties of CoZn ferrite-SiO₂ composites prepared by co-precipitation technique." *Materials Chemistry and Physics* 109(2-3): 482-487.
- Kahvecioğlu, Ö. (2004). "Metallerin çevresel etkileri-I." *Metaller Dergisi* 136: 47-53.
- Karaçağıl, D. (2013). İstanbul'da belirlenmiş sahil şeritlerinde toprak kalitesi ve ağır metal kirliliği. Yüksek lisans tezi, Bahçeşehir Üniversitesi.
- Kausar, A., S. Zulfiqar, Z. Ahmad, M. Ishaq and M. I. Sarwar (2012). "Novel aromatic and aromatic-aliphatic poly(thiourea-amide)s for the extraction of toxic heavy metal ions." *Journal of Applied Polymer Science* 124(1): 373-385.
- Kavitha, N. and K. Palanivelu (2012). "Recovery of copper(II) through polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid as carrier from e-waste." *Journal of Membrane Science* 415-416: 663-669.
- Kaya, A. (2008). Sıvı membran teknolojisi kullanılarak bazı metal katyonlarının transport özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Pamukkale Üniversitesi.
- Kebiche-Senhadji, O., S. Tingry, P. Seta and M. Benamor (2010). "Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier." *Desalination* 258(1-3): 59-65.
- Keleş, C. T. (2007). Konya şehir merkezi yol ve parklarında ağır metal kirliliği. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi.

- Khorfan, S. (2003). "Removal of cadmium from phosphoric acid by liquid-liquid extraction with TOPO/kerosene solvent." *Afinidad* 60(503): 116-121.
- Kim, J. S., S. K. Kim, M. H. Cho, S. H. Lee, J. Y. Kim, S.-G. Kwon and E.-H. Lee (2001). "Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group." *Bulletin-Korean Chemical Society* 22(10): 1076-1080.
- Kim, J. S., S. K. Kim, J. W. Ko, E. T. Kim, S. H. Yu, M. H. Cho, S. G. Kwon and E. H. Lee (2000). "Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers." *Talanta* 52(6): 1143-1148.
- Kim, J. S., S. Yu, M. H. Cho, O. J. Shon, J. A. Rim, S. H. Yang, J. K. Lee and S. J. Lee (2001). "Calix [4] azacrown ethers in polymeric CTA membrane." *Bull. Korean Chem. Soc* 22(5): 519-522.
- Kislik, V. S. (2009). *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, Elsevier.
- Kohno, Y. and H. Ohno (2012). "Ionic liquid/water mixtures: from hostility to conciliation." *Chem Commun (Camb)* 48(57): 7119-7130.
- Koldaş, S. (2010). Terminal alkinlerin süper ve subkritik su ortamında tepkimelerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi.
- Konczyk, J., C. Kozłowski and W. Walkowiak (2010). "Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336." *Desalination* 263(1-3): 211-216.
- Kozłowski, C., W. Apostoluk, W. Walkowiak and A. KITA (2002a). "Removal of Cr (VI), Zn (II), and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers." *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 36: 115-122.
- Kozłowski, C., M. Ulewicz and W. Walkowiak (2000). "Separation of zinc and cadmium ions from aqueous chloride solutions by ion flotation and liquid membranes." *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 34: 141-151.
- Kozłowski, C. and W. Walkowiak (2005). "Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers." *Journal of Membrane Science* 266(1-2): 143-150.
- Kozłowski, C. A. and W. Walkowiak (2002b). "Removal of chromium (VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes." *Water Research* 36(19): 4870-4876.
- Kozłowski, C. A. and W. Walkowiak (2004). "Transport of Cr (VI), Zn (II), and Cd (II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl (pyridine) Oxide and Tri-n-Octylamine." *Separation science and technology* 39(13): 3127-3141.
- Kulkarni, P. S., L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo and C. A. M. Afonso (2007). "Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations." *Chemistry - A European Journal* 13(30): 8478-8488.
- Kumar, B. N., B. R. Reddy, M. L. Kantam, J. R. Kumar and J. Y. Lee (2014). "Synergistic Solvent Extraction of Neodymium(III) from Chloride Solutions using a Mixture of Triisooctylamine and bis(2,4,4-Trimethylpentyl) Monothiophosphinic Acid." *Separation Science and Technology* 49(1): 130-136.

- Kumbasar, R. A. (2009a). "Selective extraction and concentration of cobalt from acidic leach solution containing cobalt and nickel through emulsion liquid membrane using PC-88A as extractant." *Separation and Purification Technology* 64(3): 273-279.
- Kumbasar, R. A. (2009b). "Separation and concentration of cobalt from aqueous thiocyanate solutions containing cobalt–nickel by emulsion liquid membranes using TBP as extractant." *Journal of Membrane Science* 338(1-2): 182-188.
- Kusumocahyo, S. P., T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto and T. Shinbo (2004). "Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium (III)." *Journal of membrane science* 244(1): 251-257.
- Lee, S. C., J. d. Lamb, M. H. Cho, C. H. Rhee and J. S. Kim (2000). "A lipophilic acyclic polyether dicarboxylic acid as Pb²⁺ carrier in polymer inclusion and bulk liquid membranes." *Separation Science and Technology* 35(5): 767-778.
- Leepipatpiboon, N., U. Pancharoen and P. Ramakul (2013). "Separation of Co(II) and Ni(II) from thiocyanate media by hollow fiber supported liquid membrane containing Alamine300 as carrier — investigation on polarity of diluent and membrane stability." *Korean Journal of Chemical Engineering* 30(1): 194-200.
- Li, N. N., R. P. Cahn, D. Naden and R. W. M. Lai (1983). "Liquid Membrane Processes for Copper-Extraction." *Hydrometallurgy* 9(3): 277-305.
- Lison, D., P. Carbonnelle, L. Mollo, R. Lauwerys and B. Fubini (1995). "Physicochemical mechanism of the interaction between cobalt metal and carbide particles to generate toxic activated oxygen species." *Chemical research in toxicology* 8(4): 600-606.
- Lozano, L. J., C. Godinez, A. P. de los Rios, F. J. Hernandez-Fernandez, S. Sanchez-Segado and F. J. Alguacil (2011). "Recent advances in supported ionic liquid membrane technology." *Journal of Membrane Science* 376(1-2): 1-14.
- Mahanty, B. N., D. R. Raut, P. K. Mohapatra, D. K. Das, P. G. Behere and M. Afzal (2014). "Comparative evaluation of actinide ion uptake by polymer inclusion membranes containing TODGA as the carrier extractant." *J Hazard Mater* 275: 146-153.
- Malhotra, S. V. (2007). "Ionic Liquids in Organic Synthesis, Copyright, Foreword." 950: 1-5.
- Martinis, E. M., P. Berton, R. P. Monasterio and R. G. Wuilloud (2010). "Emerging ionic liquid-based techniques for total-metal and metal-speciation analysis." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29(10): 1184-1201.
- Matsuoka, H., M. Aizawa and S. Suzuki (1980). "Uphill transport of uranium across a liquid membrane." *Journal of Membrane Science* 7(1): 11-19.
- MatthewáReichert, W. and J. H. áDavis Jr (2001). "Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions." *Chemical Communications*(1): 135-136.
- Mihalčiak, J., P. Bertová, Z. Růžicková, J. Moncol, P. Segl'a and R. Boča (2015). "Structure and magnetism of novel dinuclear cobalt(II) complexes." *Inorganic Chemistry Communications* 56: 62-64.
- Mikami, K. (2005). *Green reaction media in organic synthesis*, Wiley Online Library.

- Mishra, A. K., N. H. Kim and J. H. Lee (2014). "Effects of ionic liquid-functionalized mesoporous silica on the proton conductivity of acid-doped poly(2,5-benzimidazole) composite membranes for high-temperature fuel cells." *Journal of Membrane Science* 449: 136-145.
- Mishra, R. K., P. C. Rout, K. Sarangi and K. C. Nathsarma (2010). "A comparative study on extraction of Fe(III) from chloride leach liquor using TBP, Cyanex 921 and Cyanex 923." *Hydrometallurgy* 104(2): 298-303.
- Mohapatra, P. K., P. N. Pathak, A. Kelkar and V. K. Manchanda (2004). "Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution." *New journal of chemistry* 28(8): 1004-1009.
- Moreno, J. S., S. Jeremias, A. Moretti, S. Panero, S. Passerini, B. Scrosati and G. B. Appetecchi (2015). "Ionic liquid mixtures with tunable physicochemical properties." *Electrochimica Acta* 151: 599-608.
- Mulder, M. (1991). *Basic principles of membrane technology*-springer. Netherlands.
- Nath, A. K. and A. Kumar (2014). "Swift heavy ion irradiation induced enhancement in electrochemical properties of ionic liquid based PVdF-HFP-layered silicate nanocomposite electrolyte membranes." *Journal of Membrane Science* 453: 192-201.
- Nath, K. (2008). *Membrane separation processes*, PHI Learning Pvt. Ltd.
- Nazarenko, A. Y. and J. D. Lamb (1997). "Selective transport of lead (II) and strontium (II) through a crown ether-based polymer inclusion membrane containing dialkylphthalenesulfonic acid." *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* 29(3-4): 247-258.
- Ndalamo, J., A. Mulaba-Bafubiandi and B. Mamba (2011). "UV/visible spectroscopic analysis of CO₃⁺ and CO₂⁺ during the dissolution of cobalt from mixed Co-Cu oxidized ores." *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 18(3): 260-269.
- Ngarisan, N. I., C. W. Z. C. W. Ngah, M. Ahmad and B. Kuswandi (2014). "Optimization of polymer inclusion membranes (PIMs) preparation for immobilization of Chrome Azurol S for optical sensing of aluminum(III)." *Sensors and Actuators B: Chemical* 203: 465-470.
- Nghiem, L. D., P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2006). "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)." *Journal of Membrane Science* 281(1): 7-41.
- Ogihara, W., J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Yoshizawa and H. Ohno (2004). "Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes." *Electrochimica Acta* 49(11): 1797-1801.
- Panigrahi, S., P. K. Parhi, K. Sarangi and K. C. Nathsarma (2009). "A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N." *Separation and Purification Technology* 70(1): 58-62.
- Polat, C. (2014). *Pil atıkları liç çözeltilerinden ağır metallerin polimer içerikli membranla ayrılması. Yüksek lisans tezi, Karatekin Üniversitesi.*
- Pospiech, B. (2013). "Hydrometallurgical recovery of cobalt (II) from acidic chloride solutions by transport through polymer inclusion membranes." *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49(2): 641-649.

- Pospiech, B. (2014). "Selective recovery of cobalt(II) towards lithium(I) from chloride media by transport across polymer inclusion membrane with triisooctylamine." *Polish Journal of Chemical Technology* 16: 15-20.
- Pospiech, B. and W. Walkowiak (2007). "Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes." *Separation and Purification Technology* 57(3): 461-465.
- Pratiwi, A. I. and M. Matsumoto (2014). Chapter 5 - Separation of Organic Acids Through Liquid Membranes Containing Ionic Liquids. *Ionic Liquids in Separation Technology*. A. P. D. L. R. J. H. Fernández. Amsterdam, Elsevier: 189-206.
- Puvvada, G. V. K. (1999). "Liquid-liquid extraction of gallium from Bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants." *Hydrometallurgy* 52(1): 9-19.
- Rais, J., C. Mason and K. Abney (1997). "Use of PVC plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium." *Separation science and technology* 32(5): 951-969.
- Rane, M. V. and V. Venugopal (2006). "Study on the extraction of palladium(II) and platinum(IV) using LIX 84I." *Hydrometallurgy* 84(1-2): 54-59.
- Reddy, D. H. K., S. M. Lee and K. Seshaiyah (2012). "Biosorption of Toxic Heavy Metal Ions from Water Environment Using Honeycomb Biomass-An Industrial Waste Material." *Water Air and Soil Pollution* 223(9): 5967-5982.
- Resina, M., J. Macanás, J. De Gyves and M. Munoz (2006). "Zn (II), Cd (II) and Cu (II) separation through organic-inorganic hybrid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid as a carrier." *Journal of membrane science* 268(1): 57-64.
- Rodríguez de San Miguel, E., A. V. Garduño-García, J. C. Aguilar and J. de Gyves (2007). "Gold(III) Transport through Polymer Inclusion Membranes: Efficiency Factors and Pertraction Mechanism Using Kelex 100 as Carrier." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46(9): 2861-2869.
- Rodríguez de San Miguel, E., M. Monroy-Barreto, J. C. Aguilar, A. L. Ocampo and J. de Gyves (2011). "Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of membrane properties and transport profiles on the weight and volume fractions of the components." *Journal of Membrane Science* 379(1-2): 416-425.
- Rout, A., K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan and P. R. V. Rao (2011). "Extraction and third phase formation behavior of Eu(III) IN CMPO-TBP extractants present in room temperature ionic liquid." *Separation and Purification Technology* 76(3): 238-243.
- Rout, P. C. and K. Sarangi (2014). "Separation of vanadium using both hollow fiber membrane and solvent extraction technique – A comparative study." *Separation and Purification Technology* 122: 270-277.
- Rydberg, J. (2004). *Solvent extraction principles and practice, revised and expanded*, CRC Press.
- Saf, A. Ö. (2010). Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi.

- Saf, A. Ö., S. Alpaydin, A. Coskun and M. Ersoz (2011). "Selective transport and removal of Cr(VI) through polymer inclusion membrane containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a carrier." *Journal of Membrane Science* 377(1-2): 241-248.
- Salazar-Alvarez, G., A. N. Bautista-Flores, E. R. de San Miguel, M. Muhammed and J. de Gyves (2005). "Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier." *Journal of membrane science* 250(1): 247-257.
- Salima, A., K.-S. Ounissa, M. Lynda and B. Mohamed (2012). "Cationic dye (MB) removal using polymer inclusion membrane (PIMs)." *Procedia Engineering* 33: 38-46.
- Sastre, A. M., A. Kumar, J. P. Shukla and R. K. Singh (1998). "Improved Techniques in Liquid Membrane Separations: An Overview." *Separation & Purification Reviews* 27(2): 213-298.
- Scindia, Y. M., A. K. Pandey and A. V. R. Reddy (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.
- Sears, J. K. and J. R. Darby (1982). "The technology of plasticizers."
- Shedd, K. B. (2009). "Mineral resource of the month: cobalt." *Geotimes* 54(9): 31-31.
- Sigit, J. Kalembkiewicz, M. J. F. Leroy and J. P. Brunette (1991). "Synergistic Extraction of Cadmium and Zinc with 1-Phenyl-3-Methyl-4-Benzoylpyrazol-5-Ol and N-Dodecylamine Mixtures, Emulsion Formation." *Solvent Extraction and Ion Exchange* 9(5): 769-786.
- Silva, M. A. d., A. C. K. Bierhalz and T. G. Kieckbusch (2009). "Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca²⁺ ions: Effect of the plasticizer concentration." *Carbohydrate Polymers* 77(4): 736-742.
- Singh, S. K., S. C. Tripathi and D. K. Singh (2010). "Studies on the Separation and Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium Using a Synergistic Mixture of (2-Ethylhexyl)phosphonic Acid Mono 2-Ethyl Hexyl Ester (PC-88A) and Tri-n-octylphosphine Oxide (TOPO)." *Separation Science and Technology* 45(6): 824-831.
- Smirnova, S. V., Torocheshnikova, II, A. A. Formanovsky and I. V. Pletnev (2004). "Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6." *Anal Bioanal Chem* 378(5): 1369-1375.
- Sonmez, E., F. Sonmez, R. A. Kumbasar and V. Eyupoglu (2012). "Synergistic and selective extraction of Cd²⁺ from acidic solution containing Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ by triisooctylamine (TIOA) and tributyl phosphate (TBP)." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(4): 1286-1292.
- Sönmezoğlu, M. (2008). Asetik asidin sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonu. Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi.
- St John, A. M., R. W. Cattrall and S. D. Kolev (2012). "Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid." *Journal of Membrane Science* 409-410: 242-250.
- Sugiura, M. (1981). "Coupled-ion transport through a solvent polymeric membrane." *Journal of Colloid and Interface Science* 81(2): 385-389.
- Sugiura, M. (1990). "Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membranes Containing Hinokitiol and Flavonol as Carriers." *Separation science and technology* 25(11-12): 1189-1199.

- Sugiura, M. (1992). "Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes." *Separation science and technology* 27(2): 269-276.
- Sugiura, M. (1993). "Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes." *Separation science and technology* 28(7): 1453-1463.
- Sugiura, M., M. Kikkawa and S. Urita (1987). "Effect of plasticizer on carrier-mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes." *Separation Science and Technology* 22(11): 2263-2268.
- Sugiura, M., M. Kikkawa and S. Urita (1989). "Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes." *Journal of membrane science* 42(1): 47-55.
- Sulaiman, R. N. R., N. Othman and N. A. S. Amin (2014). "Emulsion liquid membrane stability in the extraction of ionized nanosilver from wash water." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5): 3243-3250.
- Sürücü, A. (2008). Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Tandlich, R. (2010). Chapter 8 - Application of Liquid Membranes in Wastewater Treatment. *Liquid Membranes*. V. S. Kislik. Amsterdam, Elsevier: 357-400.
- Tayeb, R., C. Fontas, M. Dhahbi, S. Tingry and P. Seta (2005). "Cd (II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A." *Separation and purification technology* 42(2): 189-193.
- Taziki, M., F. Shemirani and B. Majidi (2012). "Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B." *Separation and Purification Technology* 97: 216-220.
- Ulewicz, M., C. Kozłowski and W. Walkowiak (2004). "Removal of Zn (II), Cd (II) and Cu (II) ions by polymer inclusion membrane with side-armed diphosphaza-16-crown-6 ethers." *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 38: 131-138.
- Ulewicz, M., K. Sadowska and J. F. Biernat (2007). "Facilitated transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across polymer inclusion membranes doped with imidazole azocrown ethers." *Desalination* 214(1-3): 352-364.
- Ulewicz, M., J. Szczygelska-Tao and J. F. Biernat (2009). "Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers." *Journal of Membrane Science* 344(1-2): 32-38.
- Ulewicz, M., W. Walkowiak and B. Pośpiech (2003). "Zinc (II) selective removal from other transition metal ions by solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes with D2EHPA." *Ars Separatoria Acta*: 47-55.
- Vazquez, M. I., V. Romero, C. Fontas, E. Antico and J. Benavente (2014). "Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and IL concentration on their physical-chemical and elastic characteristics." *Journal of Membrane Science* 455: 312-319.
- Walkowiak, W. (2001). Application of Macrocyclic Compounds For Metal Ions Removal And Separation—A Review. XVI-th *Ars Separatoria*, Borówno, Poland.
- Walkowiak, W., R. Bartsch, C. Kozłowski, J. Gega, W. Charewicz and B. Amiri-Eliasi (2000). "Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 246(3): 643-650.

- Walkowiak, W., W. A. Charewicz, S. I. Kang, I. W. Yang, M. J. Puglia and R. A. Bartsch (1990). "Effect of structural variations within lipophilic dibenzocrown ether carboxylic acids on the selectivity and efficiency of competitive alkali-metal cation solvent extraction into chloroform." *Analytical Chemistry* 62(18): 2018-2021.
- Walkowiak, W. and C. A. Kozłowski (2009). "Macrocyclic carriers for separation of metal ions in liquid membrane processes—a review." *Desalination* 240(1-3): 186-197.
- Wang, L., R. Paimin, R. W. Cattrall, W. Shen and S. D. Kolev (2000). "The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane." *Journal of Membrane Science* 176(1): 105-111.
- Wang, S., M. H. Wei and Y. M. Huang (2013). "Biosorption of Multifold Toxic Heavy Metal Ions from Aqueous Water onto Food Residue Eggshell Membrane Functionalized with Ammonium Thioglycolate." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61(21): 4988-4996.
- Wasserscheid, P. and T. Welton (2008). *Ionic liquids in synthesis*, Wiley Online Library.
- Werner, S., M. Haumann and P. Wasserscheid (2010). "Ionic liquids in chemical engineering." *Annual review of chemical and biomolecular engineering* 1: 203-230.
- Wionczyk, B., W. aw Apostoluk and K. Prochaska (2001). "Properties of 4-(1'-n-tridecyl) pyridine N-oxide in the extraction and polymer inclusion membrane transport of Cr (VI)." *Analytica chimica acta* 428(1): 89-101.
- Xing, D. Y., N. Peng and T. S. Chung (2011). "Investigation of unique interactions between cellulose acetate and ionic liquid [EMIM]SCN, and their influences on hollow fiber ultrafiltration membranes." *Journal of Membrane Science* 380(1-2): 87-97.
- Yang, X., H. Duan, D. Shi, R. Yang, S. Wang and H. Guo (2015). "Facilitated transport of phenol through supported liquid membrane containing bis(2-ethylhexyl) sulfoxide (BESO) as the carrier." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 93: 79-86.
- Yıldız, Y. (2014). *Polimer içerikli membranlar ile kobalt ve nikelin ayrılması*. Doktora tezi, Sakarya Üniversitesi.
- Yılmaz, A., G. Arslan, A. Tor and I. Akin (2011). "Selectively facilitated transport of Zn(II) through a novel polymer inclusion membrane containing Cyanex 272 as a carrier reagent." *Desalination* 277(1-3): 301-307.
- Young, R. S. (1961). *Cobalt: its chemistry, metallurgy, and uses*, Reinhold Pub. Corp.
- Zare, M., A. Haghtalab, A. N. Ahmadi, K. Nazari and A. Mehdizadeh (2015). "Effect of imidazolium based ionic liquids and ethylene glycol monoethyl ether solutions on the kinetic of methane hydrate formation." *Journal of Molecular Liquids* 204(0): 236-242.
- Zawierucha, I., C. Kozłowski and G. Malina (2013). "Removal of toxic metal ions from landfill leachate by complementary sorption and transport across polymer inclusion membranes." *Waste Manag* 33(10): 2129-2136.
- Zeytuni, E. (2014). *Şarj edilebilir pillerde kullanılan PVDF-HFP esaslı jel polimer elektrolitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*. Yüksek lisans tezi, Marmara Üniversitesi.

- Zhao, R., X. C. Li, X. D. Zhang, J. P. Xu, G. H. He, C. X. Dong and X. B. Jiang (2014). "Formation Mechanism of Zinc Oxalate Particles in the Internal Aqueous Droplets of Emulsion Liquid Membrane." *Journal of Dispersion Science and Technology* 35(10): 1369-1377.
- Zolfigol, M. A., A. Khazaei, A. R. Moosavi-Zare, A. Zare, Z. Asgari, V. Khakyzadeh and A. Hasaninejad (2013). "Design of ionic liquid 1,3-disulfonic acid imidazolium hydrogen sulfate as a dual-catalyst for the one-pot multi-component synthesis of 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19(3): 721-726.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Emrah POLAT
Doğum Yeri : Muş / Bulanık
Doğum Tarihi : 20 / 09 / 1989
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce
Adres : Savuca Mahallesi Atatürk Caddesi No:14 Kat:3
Söke/ AYDIN
Tel : 541 658 95 30
E-posta : emrahpolat49@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Söke Yavuz Selim Lisesi 2004-2007
Lisans : Niğde Ü. FEF Kimya Bölümü 2007-2011
Yüksek Lisans : ÇKÜ FBE Kimya Anabilim Dalı 2013-2015

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

- 1- Mesul Müdür; Kübra Hanım Ev Yemekleri, Niğde (Türkiye), 01.10.2012–15.12.2012
- 2- Üretim ve Kalite Kontrol Sorumlusu; Güven Anadolu Grup Akaryakıt A.Ş., Ulukışla / Niğde (Türkiye), 15.12.2012–16.10.2013

Yayınları (SCI ve diğer)

- 1- Eyupoglu, Volkan, and Polat, Emrah. (2015).Evaluation of Cd(II) transport with imidazolium bromides bearing butyl and isobutyl groups as extractants from acidic iodide solutions by liquid–liquid solvent extraction. Fluid Phase Equilibria, (394); 46-60.
- 2- Eyupoglu, Volkan, Polat, Emrah, Kunduracioglu, Ahmet, and Turgut, Halil Ibrahim. (2015).A novel viewpoint of imidazolium salts for selective extraction of cobalt in presence of nickel from acidic thiocyanate solutions by ionic liquid based solvent extraction technique. Journal of Dispersion Science and Technology, (36); 1704-1720.

Ulusal Kongreler

5. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 22-25 Nisan 2015, Mersin, Türkiye

- a. İyonik sıvılar ile krom ekstraksiyonunda ara yüzeyde oluşan komplekslerin stokiyometrilerinin belirlenmesi
- b. İyodürlü ortamdan kadmiyumun ekstraksiyonunda ara yüzeyde oluşan anorganik komplekslerin stokiyometrilerinin belirlenmesi
- c. 3,4,5,6 karbonlu düz zincirli alkil grupları içeren asimetric imidazolyum bromür tuzlarının fizikokimyasal özellikleri
- d. Kobalt ekstraksiyonunda ara yüzeyde oluşan kompleksin stokiyometrilerinin belirlenmesi

Uluslararası Kongreler

5th International Colloids Conference, 21-24 June 2015, Amsterdam, The Netherlands

- a. The novel approach imidazolium salts for selective separation of Cr(VI) from acidic solution containing various metal ions by PVDF-HFP based polymer inclusion membranes