

ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PİL ATIKLARI LIÇ ÇÖZELTİLERİNDEN AĞIR METALLERİN
POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLA AYRILMASI

Cüneyt POLAT

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2014

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Cüneyt POLAT tarafından hazırlanan “Pil atıkları liç çözeltilerinden ağır metallerin polimer içerikli membranla ayrılması” adlı tez çalışması 15/01/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr.Osman Nuri ŞARA
Eş Danışman : Yrd.Doç.Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Jüri Üyeleri :


Başkan: Prof.Dr. Ahmet YARTAŞI


Üye: Prof.Dr.Osman Nuri ŞARA


Üye: Yrd.Doç.Dr. Ali Karaipekli

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Sezgin ÖZDEN

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİL ATIKLARI LIÇ ÇÖZELTİLERİNDEN AĞIR METALLERİN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLA AYRILMASI

Cüneyt POLAT

Çankırı Karatekin Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Eş Danışman: Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

Bu çalışmada simule edilmiş Cd/Ni pili liç çözeltilerinden ekstraktant olarak triizooktil amin (TIOA) içeren polimer içerikli membran prosesi ile Cd'nin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. PVC temelli üretilen membranlar kalınlık, yüzey morfolojisi ve moleküler karakterizasyon yönünden mikrometre ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve ATR-FTIR teknikleri sırasıyla kullanılarak karakterize edilmiştir. PİM özellikleri Cd/Ni pili liç çözeltilerinden Cd'nin taşınımını artırmak için değiştirilmiş ve test edilmiştir. Membran içeriği (PVC, plastikleştirici ve ekstraktant miktarları) kalınlık, elastiklik ve ekstraksiyon kapasitesi gibi farklı fizikokimyasal özelliklere sahip membranları üretmek için değiştirilmiştir. Optimum koşullarda yapılan deneyler sonucunda kadmiyumun nikelde yüksek seçicilikle ayrıldığı tespit edilmiştir ve başlangıç kütle akısı ve geçirgenlik değerleri $9,07 \times 10^{-7}$ mol/m²s ve $1,02 \times 10^{-5}$ m/s olarak elde edilmiştir.

2013, 91 Sayfa

ANAHTAR KELİMELELER: Pil atıkları, polimer içerikli membran, ağır metal, kadmiyum, nikel

ABSTRACT

Master Thesis

SEPERATION OF HEAVY METALS FROM BATTERY WASTES LEACH SOLUTIONS USING POLYMER INCLUSION MEMBRANE

Cüneyt POLAT

Çankırı Karatekin University
Institute of Natural Science
Chemistry Department

Supervisors: Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA

Co-Supervisors: Assist. Prof. Dr. Volkan EYÜPOĞLU

In present study, the extraction of Cd was performed from simulated Ni/Cd batteries leach solution using polymer inclusion membrane containing triisooctyl amine (TIOA) as carrier. For this purpose, PVC based PIM's were prepared and characterised in aspect of thickness and surface morphology and molecular characterization using micrometer and scanning electron microscopy (SEM) and ATR-FTIR respectively. The PIM properties were changed and tested to increase the effect of Cd transport from simulated Ni/Cd batteries leach solution. The membrane composition (the amount of PVC, plasticiser and extractant) was changed to produce PIM's having different physicochemical properties like as thicness, elasticity and extraction capacity. In the optimum conditions, we have determined the Cd separation from simulated Cd/Ni leach solution with high selectivity and inital mass tranfer coefficient and permeation coefficient have been obtained as $9,07 \times 10^{-7}$ mol/m²s and $1,02 \times 10^{-5}$ m/s

2013, 91 Pages

Key Words: Battery wastes, polymer inclusion membrane, heavy metal, cadmium, nickel.

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çankırı Karatekin Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA danışmanlığında ve Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Yrd.Doç.Dr.Volkan EYÜPOĞLU'nun yardımcı danışmanlığında gerçekleştirilmiştir. Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulan bu çalışma, Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 2012-02 no'lu proje ile desteklenmiştir.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı kabul eden ve tezin hazırlanmasında yakın ilgi ve yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Osman Nuri ŞARA' ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmasının çalışmamın her aşamasında, beni yönlendiren, deneylerin yürütülmesinde ve geliştirilmesinde büyük yardımlarını gördüğüm değerli hocam Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Volkan EYÜPOĞLU' na teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI' na ve Kimya Bölümü Yüksek Lisans öğrencilerinden Emrah POLAT'a, Musa USLU'ya kimya bölümünün diğer öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Cüneyt POLAT

Çankırı, Ocak 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ	1
2.1. Kadmiyum Hakkında Genel Bilgi	3
2.1.1. Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	3
2.1.2. Kadmiyumun doğada bulunuşu	4
2.1.3. Kadmiyumun elde edilişu	4
2.1.4. Kadmiyum bileşikleri	5
2.1.5. Kadmiyumun kimyasal reaksiyonları	5
2.1.6. Kadmiyumun kullanım alanları	6
2.1.7. Kadmiyumun çevre üzerine etkileri	7
2.1.8. Kadmiyumun canlı metabolizmasındaki etkileri	8
2.2. Nikel Hakkında Genel Bilgi	10
2.2.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri	10
2.2.2. Nikelin doğada bulunuşu	11
2.2.3. Nikelin elde edilişu	12
2.2.4. Nikel bileşikleri.....	12
2.2.5. Nikelin kimyasal reaksiyonları	15
2.2.6. Nikelin kullanım alanları.....	15
2.2.7. Nikelin çevre üzerindeki etkileri.....	16
2.2.8. Nikelin canlı metabolizmasındaki etkileri	17
2.3. Pil Çeşitleri.....	18
2.3.1. Çinko karbon piller	19
2.3.2. Alkali mangan piller	19
2.3.3. Çinko gümüş oksit piller.....	19
2.3.4. Lityum pilleri.....	20
2.3.5. Nikel kadmiyum piller	20
2.3.6. Nikel metalhidrit piller	21
2.3.7. Lityum iyon piller.....	22
2.3.8. Lityum polimer piller.....	22
2.3.9. Lityum iyon polimer piller	23
2.4. Membran Prosesleri.....	23
2.4.1. Sıvı membran prosesleri	29
2.5. PİM Bileşenleri ve Özellikleri	31
2.5.1. Polimer matriksler	31
2.5.2. Ekstraktantlar	34
2.5.3. Plastikleştiriciler.....	37
2.6. Membranlarda Taşınım Olayı	41
2.7. Literatür Taraması	47
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	54

3.1. Kimyasallar.....	54
3.2. PİM'lerin Hazırlanması.....	54
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	55
3.3.1. Besleme çözeltisi	55
3.3.2. Sıyırma çözeltisi.....	55
3.3.3. Membran yıkama çözeltisi	55
3.4. Deneysel Yöntem	55
3.5. PİM Yüzey Karakterizasyonu	56
4. BULGULAR	57
4.1. PİM Kalınlığı	57
4.2. Plastikleştirici Türü	60
4.3. Plastikleştirici Miktarı	62
4.4. Ekstraktant Miktarı.....	65
4.5. Optimum PİM Özelliklerinin Belirlenmesi	68
4.6. Besleme Çözeltisi KI Konsantrasyonu	68
4.7. PİM'lerin SEM ile yüzey karakterizasyonu	71
4.8. PİM'lerin ATR-FTIR ile Moleküler Karakterizasyonu.....	72
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	74
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	82

SİMGELER DİZİNİ

A	Membran yüzey alanı
D	Difüzyon katsayısı
dC/dx	Konsantrasyon gradienti
J	Akı ($\text{molm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
J_0	Başlangıç kütle akısı (mol/sm^2)
P	Geçirgenlik (m/s)
k	Hız sabiti
V	Besleme fazın hacmi
a	Sıyırma fazı
d	Besleme fazı
m	Membran faz
d/m	Besleme/membran arayüzeyi
T_m	Erime sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
BSM	Bulk (yığın) Sıvı Membran
CAB	Selüloz asetat bütirat
CAP	Selüloz asetat propionat
CTA	Selüloz triasetat
CTB	Selüloz tri bütirat
CYANEX 272	Di(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit
CYANEX 301	Di(2,4,4-trimetilpentil) ditiyofosfinik asit
CYANEX 302	Di(2,4,4-trimetilpentil) monotiyofosfinik asit
D2EHPA	Di(2-etilheksil) fosforik asit
DOA	Bis(2-etilheksil) adipat
DOP	Dioktil ftalat
DSM	Destekli Sıvı Membran
ESM	Emülsiyon Sıvı Membran
HLB	Hidrofilik ve Lipofilik Balans
ISE	İyon Seçici Elektrot

LMP	Sıvı Membran Prosesi
NPOE	2-nitrofenil oktil eter
ONPPE	2-nitrofenil pentil eter
PEG	Polietilen glikol
PİM	Polimer İçerikli Membran
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
TBP	Tri-n-butil fosfat
TDPNO	4-(1-n-tridesil)piridin N-oksit
TEHP	Tris (2-etilheksil) fosfat
TIOA	Triizo oktilamin
THF	Tetahidro furan
TOA	Tri-n-oktilamin
TODGA	N,N,N',N'-tetraoktil-3-oksapentandiamit
TOPO	Tri-n-oktil fosfin oksit β -diketon: benzolaseton
FTIR	Fourier Transform İnfrared
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Izatt <i>et al.</i> 1984, Dutta 2007)	26
Şekil 2.2. PVC'nin moleküler yapısı.....	31
Şekil 2.3. CTA'nın moleküler yapısı	32
Şekil 2.4. Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları (Sugiura 1992).....	38
Şekil.2.5. M türünün PİM'deki taşınımı için konsantrasyon profili (Kislik 2010).....	43
Şekil 4.1. Destekli sıvı membran hücresi.....	56
Şekil.4.2. Cd(II) ekstraksiyon verimine PİM kalınlığının etkisi.....	58
Şekil.4.3. Cd(II) geçirgenliğine (P) PİM kalınlığının etkisi.....	59
Şekil.4.4. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) PİM kalınlığının etkisi.....	59
Şekil.4.5. Cd(II) ekstraksiyon verimine plastikleştirici türü etkisi	61
Şekil.4.6. Cd(II) geçirgenliğine (P) plastikleştirici türü etkisi	61
Şekil.4.7. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) plastikleştirici türü etkisi.....	62
Şekil.4.8. Cd(II) ekstraksiyon verimine plastikleştirici miktarının etkisi	63
Şekil.4.9. Cd(II) geçirgenliğine (P) plastikleştirici miktarının etkisi.....	64
Şekil.4.10. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) plastikleştirici miktarının etkisi	64
Şekil.4.11. Cd(II) ekstraksiyon verimine ekstraktant miktarının etkisi	66
Şekil.4.12. Cd(II) geçirgenliğine (P) ekstraktant miktarının etkisi	67
Şekil.4.13. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) ekstraktant miktarı etkisi	67
Şekil.4.14. Cd(II) ekstraksiyon verimine KI konsantrasyonu etkisi	69
Şekil.4.15. Cd(II) geçirgenliğine (P) KI konsantrasyonu etkisi.....	70
Şekil 4.16. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) KI konsantrasyonu etkisi	70
Şekil 4.17. PİM'lerin karakterizasyonunda kullanılan ATR-FTIR spektrumları	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kadmiyumun temel özellikleri (Tunalı ve Özkar 2009).....	4
Çizelge 2.2. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi	5
Çizelge 2.3. Nikelin temel özellikleri (Tunalı ve Özkar 2009).....	11
Çizelge 2.4. Nikelin önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi	13
Çizelge 2.5. Pillerin genel özellikleri (URL-5).....	18
Çizelge 2.6. Ayrırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Izatt <i>et al.</i> 1984, Dutta 2007)	25
Çizelge 2.7. Membran tipine göre membran proseslerinin rolü (Nath 2008, Saf 2010).27	
Çizelge 2.8. Sentetik membranların teknik özellikleri (Izatt <i>et al.</i> 1986, Dutta 2007) ...	28
Çizelge 2.9. PİM’de kullanılan polimerlerin fiziksel özellikler (Rais 1997, Nghiem 2006)	32
Çizelge 2.10. Literatürde DSM ve PİM’lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (Van de Voorde 2008, Nghiem <i>et al.</i> 2006).....	35
Çizelge 2.11. Bazı plastikleştiricilerin viskoziteleri (Cox and Schneider 1992)	40
Çizelge 4.1. PİM kalınlığının Cd(II) taşınımına etkisi P ve J ₀ değerleri.....	58
Çizelge 4.2. Plastikleştirici türünün Cd(II) taşınımına etkisi P ve J ₀ değerleri.....	60
Çizelge 4.3. Plastikleştirici miktarının Cd(II) taşınımına etkisi P ve J ₀ değerleri.....	63
Çizelge 4.4. Ekstraktant miktarının Cd(II) taşınımına etkisi P ve J ₀ değerleri	66
Çizelge 4.5. PİM 'nin temel bileşenleri	68
Çizelge 4.6. KI konsantrasyonunun Cd(II) taşınımına etkisi P ve J ₀ değerleri.....	69
Çizelge 4.7. Farklı plastikleştiricilerle hazırlanan PİM’lere ait SEM görüntüleri	71
Çizelge 4.8. PİM ve bileşenlerine ait karakteristik IR pikleri ve frekans değerleri	73

1. GİRİŞ

Çağımızda doğal dengeyi bozan en önemli tehlikelerden biride çevre sorunlarıdır. Düzensiz hızlı sanayileşme ve kentleşme, hızlı nüfus artışı çevre sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Günümüzün en önemli sorunlarından bir diğeri, sürekli artan dünya nüfusuna karşın beslenme için gerekli gıda kaynaklarının ve bu gıdalardaki kirleticilerin giderilmesinin sağlanmasıdır. Çevre kirlenmesine paralel olarak, gıda kaynakları da kirlenmekte ve insanlar için önemli sağlık sorunları oluşturabilmektedir.

Endüstriyel atıklardan, ağır metal kirlilikleri; toprak, hava, su ve dolayısıyla canlı organizmalar için büyük tehlike oluşturmaktadır. Doğal kaynakları ağır metal kirliliklerinden arındırmak oldukça pahalı tesislerin kurulmasını ve işletilmesini gerektiren bir süreçtir. Bu nedenle kirliliklerin önlenmesi için yapılan çalışmalar daha da önem kazanmaktadır. Toprak ve hava kirliliğinin zamanla suya geçmesiyle su kirliliği artmakta ve su yoluyla zararlı maddeler kolay bir şekilde alınabilmektedir. Suda bulunan ağır metal iyonları canlı metabolizmasında organometalik kompleksler oluşturarak zehirli hale gelebilmektedir (İmamoğlu 1996).

Bu sebeple kullanılacak suyun ağır metal kirliliğini dünyaca kabul edilen sınırlara indirmek gerekmektedir. Kadmiyum özellikle deniz ve alkali ortam aşındırmasına karşı mukavemeti nedeniyle demir, çelik, pirinç ve alüminyum kaplamalarında kullanılmaktadır. Kadmiyum kaplamaları, elektirik, elektronik, otomotiv ve uzay sanayiinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kadmiyumun en önemli kullanım alanı pillerdir. Ni-Cd pilleri günlük hayatta kullanılan küçük elektronik cihazlardan, uçak ve gemilerde kullanılan büyük çaplı olanlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Kadmiyumun yoğun olarak kullanıldığı bir diğeri alan da boya endüstrisidir. Kadmiyum bunlardan başka stabilizör olarak plastik ve sentetik elyaf sanayinde, televizyon tüpleri ve floresan lamba imalinde, nükleer kontrol sistemlerinde ve alaşımlarda kullanılmaktadır (URL-1). Kadmiyum erime noktası düşük alaşımların önemli bir bileşenidir. Kullanım alanları arasında %60 ile en büyük payı elektrolitik kaplama alır (URL-2).

Kimya endüstrisinde ürünlerin çoğu saf halde elde edilemediğinden endüstride ayırma süreçleri büyük önem taşımaktadır. Günümüzde en çok uygulanan ayırma yöntemleri destilasyon ve buharlaştırmadır. Ancak dünyadaki enerji kaynaklarının kısıtlı olması endüstride membran teknolojisi gibi enerji tasarrufu sağlayan ayırma yöntemlerinin tercih edilmesine neden olmuştur. Membran teknolojisinde enerji tüketiminin az olmasının yanı sıra membranlar faz değişimine gerek kalmadan ve yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmadan ayırma sağlayabilmektedir. Ayrıca membran sistemleri küçük, modüler, güvenli ve kontrolü kolay sistemler olduklarından mevcut endüstriyel proseslere uyarlanmaları da oldukça kolaydır (Sönmez vd. 2012).

Membran sistemleri içerisinde sıvı membran proseslerinin endüstriyel kullanımları, gerek membran içerisinde kullanılan ekstraktantların pahalı olması ve gerekse proseslerin uzun süre aynı performansta çalışmaması yani stabilite eksikliklerinden dolayı sınırlıdır. Özellikle destekli sıvı membran (DSM) proseslerinde bu durum belirgin biçimde gözlenmektedir. Buna karşın PİM'ler gösterdikleri yüksek dayanım ve stabiliteden dolayı sıvı membran proseslerine (özellikle DSM proseslerine) alternatif bir sıvı membran prosesi olarak hızla önem kazanmaktadır (Sastre 1998).

Mevcut çalışmada, sulu Cd/Ni faz özellikleri Sönmez vd. (2012) tarafından belirlenen optimum solvent ekstraksiyon parametrelerine göre ayarlanmıştır. Sulu faz özellikleri değiştirilmeden polimer içerikli membran (PİM) özelliklerinin Cd taşınımını üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma kapsamında PİM'lerin membran kalınlığı, plastikleştirici oranı, plastikleştirici türü, ekstraktant miktarı ve sulu faz KI miktarı gibi temel parametreleri incelenerek optimum kütle taşınım değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Elde edilen optimum PİM parametrelerinde maksimum kütle taşınım değerleri elde edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Kadmiyum Hakkında Genel Bilgi

Kadmiyum 1917 yılında çinko karbonat içerisindeki safsızlıklardan elde edilmiştir. Kadmiyum çinko cevherleri içerisinde 12 değişik yapıda bulunmaktadır. Grenokit (CdC) kadmiyumun tek doğal bileşimidir. Doğada tek başına ekonomik olarak işletilebilir bir tenörde bulunmadığından çinko üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Gümüş beyazı rengindeki Cd metalinin birçok özelliği çinkoya benzemektedir (URL-3).

2.1.1. Kadmiyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kadmiyum, gümüşe benzer parlak renkli bir metaldir. Çinkoya göre daha yumuşaktır. Özgül ağırlığı: $8,64 \text{ g.cm}^{-3}$, erime noktası: $321 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası: $765 \text{ }^\circ\text{C}$ olup buharları tek atomludur. Oda sıcaklığında oksidasyona karşı dayanıklı, fakat yüksek sıcaklıkta oksijenle kadmiyum oksit (CdO) oluşturarak yükseltgenir. Yükseltgen olmayan asitlerde zor çözünür, yükseltgen olan nitrik asitte (HNO_3)' de kolay çözünür. Cd^{+2}/Cd sisteminin ($\text{Cd}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}_{(k)}$) $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de ölçülmüş standart elektrot pil potansiyeli $E^\circ = -0,40 \text{ volt}$ 'dur. Kadmiyumun çözünen bütün tuzları zehirlidir (Demir 2000). Kadmiyumun temel özellikleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kadmiyumun temel özellikleri (Tunalı ve Özkar 2009)

Renk	Gümüş Beyazı
Atom no	48
Atom ağırlığı (g/mol)	112,4
Erime noktası (°C)	321
Kaynama noktası (°C)	765
Yoğunluk (g/cm ³)	8,64
Elektron dizilişi	[₃₆ Kr]5s ² 4d ¹⁰
Yükseltgenme Basamakları	+1, +2
Elektronegatifliği (Pauling)	1,5

2.1.2. Kadmiyumun doğada bulunuşu

Kadmiyum yer kabuğunun yaklaşık 1.5×10^{-5} ' ini oluşturur. Kadmiyum elementi 1917 yılından beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Kadmiyum doğada tek başına bulunmayıp. çinko minerallerinin içerisinde bulunur. Çinko metali filizlerinde yaklaşık % 0,5-1,0 civarında kadmiyum karbonat (CdCO₃) ve kadmiyum sülfür (CdS) şeklinde bulunabilmektedir (Sağlam 2002).

2.1.3. Kadmiyumun elde edilişi

Kadmiyum metali çinko endüstrisinde bir yan ürün olarak elde edilir. Çinkonun elde edilişi, yani destilasyonu ve indirgenmesi sırasında kadmiyumda çinkoyle birlikte ayrılır. Kömür ile indirgenebilme yönünden karşılaştırıldığında kadmiyum oksit (CdO) çinko oksitten (ZnO) daha kolay indirgenen bir bileşiktir. Metalik kadmiyum çinkodan daha uçucudur (Cd: k.n:765 °C, Zn: k.n: 906 °C). Bu nedenle destilasyon sırasında ilk elde edilen fraksiyon içerisinde çinkoya nazaran kadmiyum daha çok bulunur. Destilasyonun tekrar edilmesiyle saf kadmiyum üretimi gerçekleştirilebilir (Demir 2000).

2.1.4. Kadmiyum bileşikleri

Kadmiyumun suda çözünen önemli bileşikleri $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CdCl_2 , CdSO_4 , $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ ve CdS_2O_3 olup suda çözünmeyen bileşikleri ise CdS , CdCO_3 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, ve $\text{Cd}(\text{CN})_2$ ' dir. Kadmiyumun inorganik komplekslerinden $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$, CdI_4^{-2} ve CdCl_4^{-2} en önemlileri arasında sayılır (Demir 2000). Kadmiyumun en önemli bileşikleri oksijenli, halojenli ve kükürtlü bileşiklerdir. Kadmiyum bileşiklerinde +2 ve +1 değerlidir. Kadmiyum +1 değerlikli bileşikleri Cd_2O , Cd_2Cl_2 ve $\text{Cd}_2(\text{OH})_2$ olup çok kararsızdır. Bu nedenle en önemli değeri +2'dir (Sağlam 2002, Tezcan 2007). Kadmiyumun bazı bileşikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kadmiyumun önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi

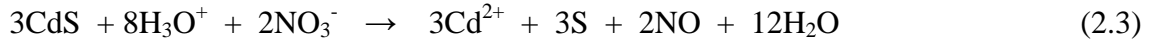
Bileşik Yapısı	Bileşik İsmi	Kabul Edilen İsmi
Oksijenli	CdO	Kadmiyum oksit
	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	Kadmiyum hidroksit
Halojenli	CdF_2	Kadmiyum florür
	CdCl_2	Kadmiyum klorür
	CdBr_2	Kadmiyum bromür
	CdI_2	Kadmiyum iyodür
Kükürtlü	CdS	Kadmiyum sülfür

Kadmiyum hidroksit, sulu amonyak ve alkali siyanür çözeltilerinde çözünerek kompleks $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ ve $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ iyonlarını meydana getirir. Bu komplekslerin yapıları tetrahedral'dir (Tunalı ve Özkar 2009).

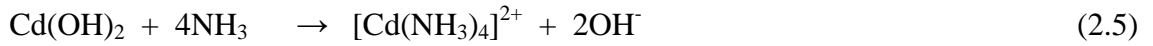
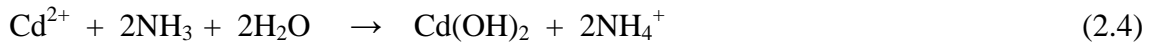
2.1.5. Kadmiyumun kimyasal reaksiyonları

H_2S ile reaksiyonu: Çok kuvvetli olmayan asidik ortamlarda kadmiyum nitrat çözeltisi üzerine sülfür çözeltisi ilave edilirse sarı renkli kadmiyum sülfür çöker. Çökelek çok

küçük tanelidir. Asit çok derişik ise CdS.CdCl₂ çift tuzu çöker. CdS sıcak seyreltik H₂SO₄ ve HNO₃ de çözünür (Gündüz 2008).



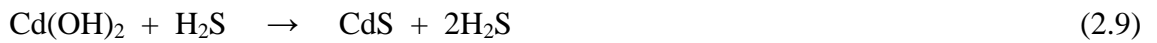
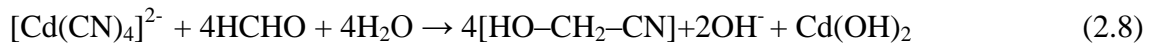
NH₃ ile reaksiyonu: Amonyak çözeltisi önce beyaz kadmiyum hidroksit çökmesine neden olur. Ancak amonyağın fazlasında çökelek çözünür.



KCN ile reaksiyonu: Kadmiyum çözeltisine aşırı miktarda potasyum siyanür çözeltisi ilave edilirse beyaz renkte amorf kompleks oluşur.



Ortama ilave edilen formaldehit bileşigi bozar ve beyaz renkli Cd(OH)₂ çöker. Hidrojen sülfürlü su eklenmesi ile sarı renkli kadmiyum sülfür çöker (Gündüz 2004).



2.1.6. Kadmiyumun kullanım alanları

Kadmiyumun en önemli kullanım alanı kaplamacılıktır. Özellikle demir levhaların kaplanarak havadaki oksijeninin etkisinden korunmasında (paslanmaya karşı) kullanılır. Kadmiyum malgaması (kadmiyumun civa ile yaptığı alaşım) diş dolgularında kullanılır.

Kadmiyum düşük erime noktali Wood alaşımının (%12,5 Cd içerir ve 65,5 °C'de erir) hazırlanmasında kullanılır (Boğa 2007).

Kadmiyum metali, nikel-kadmiyum pillerinde negatif plaka olarak kullanılır. Çok tatlı sarı renge sahip olan kadmiyum sülfür (CdS) resim boyası olarak kullanılır. Bu boyaya kadmiyum sarısı denir (Durkan 2006). Kadmiyum zehirli olmasına rağmen, parlak olması ve bazı özel kullanım alanlarında demirin paslanmaya karşı korunmasında çinkonun yerini alır. Kadmiyum, mil ve yatak alaşımlarında, düşük erime noktali lehimler ve alüminyum lehiminin yapımında, bakırın sertliğini artırmada kullanılır. Nötron tutma yeteneği nedeni ile nükleer reaktörlerde kontrol çubukları ve perdeleyiciler yapımında kullanım alanı bulmuştur. Kadmiyumun bileşiklerinden CdO; katalizör olarak, elektro kaplamacılıkta ve pillerde, CdS; güneş pilleri, pigment ve fotoiletken olarak, CdSO₄; elektro kaplamacılık, standart volta pilleri (weston pili) olarak kullanılır. Kadmiyum ayrıca, plastik sertleştirici üretiminde, akümülatör ve batarya pili üretiminde, televizyon tüpleri üretiminde kullanılmaktadır (Tezcan 2007).

2.1.7. Kadmiyumun evre üzerine etkileri

Kadmiyum elementi ekosistemde en tehlikeli ağır metal kirleticilerinden biri olup canlı organizmalar için toksik etki gösterir. Fosforlu gübrelerin uzun süreli kullanılması nedeniyle dünyanın birçok bölgesindeki tarım toprakları az veya orta düzeyde kadmiyum birikimine maruz kalmaktadır. Kadmiyum toprak-bitki sistemindeki yüksek taşınımı nedeniyle kolaylıkla besin zincirine dhil olabilmekte böylece bitki, hayvan ve insan sağlığı açısından tehlikeli olabilmektedir (Hashemi 1996).

Kadmiyum endüstriyel faaliyetler, fosforlu gübre uygulamaları gibi insan aktiviteleri sonucunda toprağa ulaşmaktadır. İnsan faaliyetleriyle toprağa ulaşan Cd'un %54-58'i fosforlu gübrelerden, %39-41'i atmosferik depolanmadan, %2-5'i ise atık çamur ve çiftlik gübresi uygulamalarından kaynaklanmaktadır (Kaplan vd. 2000). Fosforlu gübre üretiminde kullanılan ham fosfat kayalarında bulunan Cd'un %70-80'i gübre yapımında

kullanılan ürünlere geçmektedir. Bu ürünlerin kullanılmasıyla da Cd direkt olarak fosfor içeren gübrelerle toprağa ulaşır (Saltalı 2004).

Toprakta Cd birikmesinin en önemli nedenlerinden biri de arıtma çamuru kullanımınıdır. Farklı kentsel arıtma çamurlarının domates bitkisinde bitki besin maddeleri ve ağır metal içerikleri üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada uygulamanın topraktaki kadmiyum içeriğini artırdığı, domates bitkisinde ise Cd' un bitkide insan sağlığı için izin verilen sınır değerlerinin üzerinde olduğu ifade edilmiştir (Topçuoğlu vd. 2003).

Endüstriyel faaliyetler sonucu ortaya çıkan atık sular yüksek derişimde metal bulundurmaktadır. Bu sular arıtma işlemine tabi tutulmadan akarsu, göl, baraj veya denizlere bırakılması sonucunda kadmiyum gibi ağır metaller ekolojik dengeyi tehdit edecek miktara ulaşmaktadır. Kadmiyum, bakır, krom, nikel, çinko ve mangan gibi ağır metaller su ortamında eser miktarda bulunmalarına karşılık organizmadaki doğal düzeyleri ve birikimleri farklı olmaktadır. Kadmiyum en zehirli çevresel kirleticilerden biri olup düşük derişimleri bile su canlıları için son derece zararlı etkilere sahiptir. Kadmiyumun özellikle çevre kirliliği görülen denizlerde besin zincirinin önemli bir halkası olan balıklar tarafından alınarak biriktirildiği ve değişik seviyelerde zararlı toksik etkiler meydana getirdiği ifade edilmektedir (Öktüren Asri vd. 2007).

Kadmiyumun balıklarda birikiminin incelendiği bir çalışmada Cd'un en fazla böbrekte biriktiği bunu sırasıyla, karaciğer, dalak, solungaç ve kasların izlediği gözlenmiş ve Cd'un balıklarda hücrel ve moleküler düzeyde yapısal ve işlevsel bozukluklara neden olduğu ifade edilmiştir (Erdem vd. 2005).

2.1.8. Kadmiyumun canlı metabolizmasındaki etkileri

İnsan yaşamını etkileyen en önemli Cd kaynakları sigara dumanı (1 adet sigara 1-2 µg Cd içerir), rafine edilmiş yiyecek maddeleri, su boruları, kahve, çay, kömür yakılması, kabuklu deniz ürünleri, gübre kullanımı ve endüstriyel üretim aşamalarında oluşan baca gazlarıdır (Aydoğdu vd. 2007).

Vücuda alınan kadmiyumun %3-8'i özellikle ciğer ve böbreklerde birikir. Bu miktar Cd' un tüm vücutta bulunan miktarın yaklaşık %50'si kadardır. Kadmiyumun biyolojik yarılanma ömrünün insanlarda uzun olmasından dolayı (19-38 yıl), ciğer ve böbreklerdeki kadmiyum miktarı yaşa bağlı olarak artmaktadır. Bu nedenle fazla Cd'dan kaynaklanan böbrek rahatsızlıkları genellikle elli yaşın üzerindeki insanlarda görülmektedir (Aydın 1996).

Kadmiyum zehirlenmesinin en bariz örneği olarak; Japonya'da itai-itai (ouch-ouch veya çokağrılı) adı verilen epidemik olayın kadmiyumla ilgili olduğu ifade edilmiştir. Çinko, kurşun ve kadmiyum filizlerinin çıkarıldığı maden ocaklarının atıkları Jintzu nehrine akıtılmaktaydı. Nehirden içme suyu ve pirinç üretiminde faydalanan insanlarda biriken kadmiyum şiddetli romatizmal ağrılarla kendini göstermiştir (Vural 1996).

Son yıllarda artan endüstriyel faaliyetler, aşırı ve bilinçsiz yapılan kimyasal gübre, atık suların su kaynaklarına karıştırılması ve sulama suyu olarak kullanılması toprak ve suyun Cd içeriğini artırmaktadır. Toprak ve suda artan Cd bitki bünyesine geçerek birçok metabolik aktiviteyi etkilemektedir. Bu etki nedeniyle verim ve kalite azalmaktadır. Kadmiyum bitkiler aracılığıyla insan ve hayvan besin zincirine ulaşmasının yanı sıra solunum yoluyla vücuda alınır. Kadmiyum insanda sürekli baş ağrıları, baş dönmesi, mide bulantısı, kusma, uykusuzluk, kemik erimesi gibi hastalıklara yol açmaktadır. Özellikle ülkemiz gibi gelişmekte olan ülkeler kalkınmak için sanayiye öncelik vermekte ve bu sanayi tesislerinin çevreye vereceği zarardan çok ülke ekonomisine yapacağı katkı ön plana çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak ağır kirlenmeye maruz kalan deniz, göl ve topraklarımız insan sağlığını tehdit eder hale gelmektedir. Bu nedenle; insan ve çevre sağlığını tehdit edecek uygulamaların önüne geçilmesi için gerekli hukuki düzenlemelerin yapılması ve yaptırımların uygulanması önem arz etmektedir (Öktüren Astri vd. 2007).

Kadmiyum zehirlenmesi sonucunda idrar yollarında iltihaplanma ve idrarda siyahlık görülür. Kadmiyum zehirlenmesi sonucu kalsiyum metabolizması etkilenir. İnsan vücudu yaklaşık 30 mg kadar kadmiyum içerir (Karataş vd. 2005). Kadmiyum

toksitesine karşı tedavi yöntemleri olarak, damar içi EDTA kelatlama reaksiyonu kadmiyumun eliminasyonunun artmasında etkilidir. Bu reaksiyonda sadece yüksek toksik seviyelerde görülebilir. Bir diğeri ise kadmiyuma maruz kalmaktan kurtulmak için yüksek miktarda kalsiyum, selenyum veya çinko alımının kadmiyuma karşı koruyacağı belirtilmektedir (Sağlam 2002).

2.2. Nikel Hakkında Genel Bilgi

Nikel ilk olarak Axel Cronstedt (1751) adlı bir İsveçli mineralojist tarafından, gersdorfit (NiAsS) cevheri araştırılırken bulunmuştur. Nikelin başlı başına bir element olduğu 1775’de Torbern Bergman ve arkadaşları tarafından kanıtlanmış ancak 1804’e kadar herhangi bir üretimi yapılmamıştır (Şener 2010). İlk saf metal üretimi Jeremias Richter (1804) tarafından yapılmıştır. Nikel, yer kabuğunda doğal olarak bulunan 24. elementtir. Nikel, sert, gümüşümsü, ağır bir metaldir. Yer kabuğunun belli başlı elementlerinden olan nikel doğada çoğunlukla demirle birlikte olmak üzere sülfürler, arsenürler ve silikatlar şeklinde bulunur (Demir 1980, Caneb 1986). İlk bulunuşundan sonra uzun bir süre boyunca nikel içeren alaşımlar üretilmiştir. 1830’larda “Alman Gümüşü” olarak bilinen bakır-nikel-çinko alaşımları İngiltere ve Almanya’da büyük miktarlarda üretilmiştir. 1870’de çelik alaşımlarında kullanılan nikel daha sonra elektrolitik kaplama teknolojisinin geliştirilmesiyle geniş bir kullanım alanı bulmuştur (Caneb 1986). Toprakta eser element olarak bulunan nikel, demir ve alüminyum silikatların beraberinde yer almaktadır (Demiralay 2007).

2.2.1. Nikelin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Demirin bazı niteliklerini taşıyan beyaz, parlak madendir. Nikel dövülebilen ve ısıtıldığı zaman kırılmadan uzayabilen bir maden olmakla birlikte kullanılan madenlerin de en sertidir. Seyreltik nitrik asitte kolayca çözünmesine rağmen derişik nitrik asitte pasifleşir ve çözünmez. Sülfürik asit ve hidroklorik asitte yavaş çözünür. Başlıca yükseltgenme basamakları +1, +2, +3 ve +4 tür. Ni⁺² iyonu ve tuzları yeşil renklidir. Ni⁺²/ Ni sistemi (Ni⁺² + 2e⁻ → Ni_(k)) 'nin 25 °C’ de ölçülmüş standart elektrot

potansiyeli $E_0 = -0.25$ Volt'luk bir gerilim gösterir (Gündüz 2008). Nikelin temel özellikleri Çizelge 2.3' de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Nikelin temel özellikleri (Tunalı ve Özkar 2009)

Renk	Gümüşümsü parlak
Atom no	28
Atom ağırlığı (g/mol)	58,69
Erime noktası (°C)	1453
Kaynama noktası (°C)	2732
Yoğunluk (g/cm ³)	8,91
Elektron dizilişi	[₁₈ Ar] 4s ² 3d ⁸
Yükseltgenme Basamakları	+1,+2,+3,+4
Elektronegatifliği(Pauling)	1,8

2.2.2. Nikelin doğada bulunuşu

Nikel, yerkabuğunda toprakta bulunur ve atmosferdeki doğal kaynağının kasırgadan kaynaklanan tozlar ve volkanlardan çıkan tozlar olduğu belirtilmiştir. Her yıl 150.000 tonu doğal kaynaklardan 180.000 tonu insan kaynaklı olarak (nikel bileşikleri ve alaşımlarının imhası, endüstriyel üretim ve kullanım, fosil yakıtlarının tüketiminden kaynaklanan) 330.000 ton nikel doğaya karışmaktadır. Nikel, toprak erozyonu sonucu nehirlerde doğal olarak bulunmaktadır. Yerleşim bölgelerinde asbestteki nikel seviyesi topraktan 4 kat fazladır. Nikel, endüstriyel proseslerde metallerin kullanımı ve atıkların yakılmasından, nikel madenciliğinden ve rafineri işlemlerinden yayılarak atmosfere salınmaktadır. Türkiye'nin bilinen nikel rezervleri toplamı 40 milyon tondur. Bu rezervin 39.5 milyon tonu Manisa-Turgutlu-Çaldağ yatağındadır. Bursa-Yapköydere ve Bitlis-Pancarlı yatakları geri kalan rezerve sahiptir (Caneb 1986).

2.2.3. Nikelin elde ediliŖi

Cevherlerinde nikel oranı genellikle az olduğundan cevher önce yzdzürme yöntemi ile zenginleŖtirilir. ZenginleŖtirilen cevher, önce havada daha sonra yüksek fırında kavrularak metallerin oksitlerine dönüşmesi sağlanır. Elde edilen bu oksitler karbon veya su gazı ile indirgenirse, nikel diğer safsızlıklarla birlikte elde edilir. Saf nikel elde etmek için elektroliz veya Mond yöntemi uygulanır. Mond yönteminde ince toz hâline getirilmiŖ saf olmayan nikel üzerinden karbonmonoksit gazı geçirilir. OluŖan nikel karbonil $Ni(CO)_4$ karbonmonoksit fazlasıyla buhar hâlinde (e.n: 43 °C) tepkime ortamından uzaklaŖtırılır. Geriye diğer metal safsızlıkları kalır. Bu bileŖik 200 °C'ye ısıtılırsa karbonmonoksit ve nikel ayrılır (Demir 2000).



2.2.4. Nikel bileŖikleri

Nikel bileŖiklerinde çoğunlukla +2 değerliktedir. Ancak bazı bileŖiklerinde +1, +3, ve +4 değerlikte de olabilir. Bazı uygun maddeler kullanılarak +2 değerlikli nikel +3 ve +4 değerliğe yükseltgenebilir. $[Ni(CN)_4]^{-2}$ kompleksi sodyum alaŖımıyla indirgenirse $[Ni(CN)_3]^{-2}$ iyonu elde edilir. Ancak bu bileŖik kolayca yükseltgenebilir. Nikelin kırmızı toz K_2NiF_6 ve siyah nikelat K_2NiO_3 gibi +4 değerlikli bileŖikleri bilinmektedir. Nikelin +1, +3 ve +4 değerlikte olan bileŖiklerinden Ni_2O_3 dıŖındakiler önemli değildir. Bu nedenle nikelin en önemli değerliği +2 olarak düşünülebilir (Tunalı ve Özkar 2009). Nikelin bazı bileŖikleri Çizelge 2.4' de verilmiŖtir.

Çizelge 2.4. Nikelin önemli bileşiklerinin isimlendirilmesi

Bileşik Yapısı	Bileşik İsmi	Kabul Edilen İsmi
Oksijenli	NiO	Nikel(II) oksit
	Ni ₂ O ₃	Nikel(III) oksit
	Ni(OH) ₂	Nikel(II) hidroksit
Halojenli	NiCl ₂	Nikel klorür
	NiBr ₂	Nikel bromür
	NiI ₂	Nikel iyodür
Kükürtlü	NiS	Nikel sülfür

Sulu çözeltilerde nikel, yeşil renkte hidrat $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$ veya diğer kompleks hidrat iyonları hâlinde bulunur. Nikel(II) tuzları, sulu çözeltilerde yeşil renkte iken susuz nikel(II) tuzları çoğunlukla sarı renktedir. Bu renk, tuzu oluşturan anyona bağlı olarak değişir. Örneğin; nikel bromür sarı, nikel tiyosiyanat kahverengi, nikel iyodür ise siyah renktedir. Nikelin oksijenli bileşikleri içinde nikel(II) oksit, nikel(II) hidroksit ve nikel(III) oksit olarak bulunmaktadır. Nikel(III) oksit Edison üreteçlerinde kullanılmaktadır. Nikel(II) tuzu çözeltisine baz eklenirse açık yeşil renkte Ni(OH)₂ çöker (Gündüz 2008).



Nikel(II) hidroksidin suyu alınırca siyah renkte nikel(II) oksit oluşur.

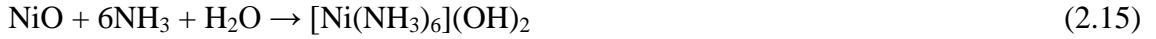


Ni(OH)₂ bazik ortamda hipoklorit [ClO⁻], klor veya hidrojen peroksit gibi kuvvetli bir yükseltgenle yükseltgenirse koyu renkli nikel(IV) oksit, orta kuvvette bir yükseltgenle ise (brom gibi) Ni₂O₃(H₂O) bileşiminde siyah bir katı verir.





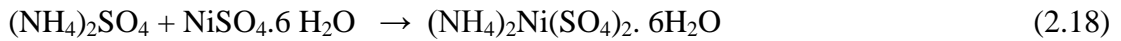
Bu oksitler, çok iyi yükseltgendir. Bu nedenle Edison üreteçlerinde Ni_2O_3 kullanılmaktadır. Nikel(II) oksit, nikel(II) hidroksit amonyak çözeltisinde çözünür ve koyu mavi renkli hegzamin nikel(II) hidroksit kompleksini verir.



Nikel(II) oksit; nikel(II) hidroksit, nikel karbonat veya nikel nitratın ısıtılmasıyla elde edilir. Koyu yeşil renktedir. Seramik, cam ve emaye endüstrisinde boya olarak kullanılır. Nikel bileşikleri genel olarak NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ veya NiCO_3 'ın elde edilecek tuzun asidiyle tepkimesinden elde edilir.

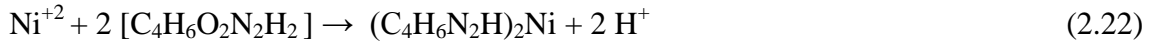


Nikelin halojenür bileşikleri ise halojen asitlerinin yanı sıra doğrudan doğruya metalik nikelin halojenlerle yüksek sıcaklıkta birleşmesiyle de elde edilebilir. Basit nikel tuzlarından en önemlisi nikel(II) sülfattır. Bu tuzun 6 veya 7 mol kristal suyu vardır. Bunlardan 6 mol su bulunduran şekli amonyum sülfatla bir çift tuz yapar. Bu çift tuz nikel kaplamacılıkta elektrolit olarak kullanılır.



Nikelin bazı kompleks bileşikleride önemlidir. Nikel, komplekslerinde 4 yada 6 koordinasyon sayısındadır. Nikel iyonları NH_3 , CN^- , H_2O ve birçok organik moleküllerle kompleksler yapar. Bunlardan en önemlisi nikel dimetil glioksimdir. Bu kompleks nikel katyonunun tanınmasında kullanılır.





2.2.5. Nikelin kimyasal reaksiyonları

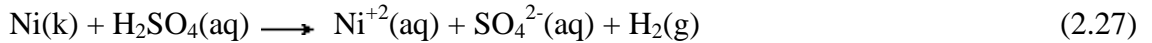
Hava ile reaksiyonu: Nikel metali normal şartlar altında hava ile reaksiyon vermez. Yüksek sıcaklıklarda nikel ile oksijen arasındaki reaksiyon sonucunda nikel(II) oksit oluşturur (Günay 1993, Sürücü 2008).



Halojenler ile reaksiyonu: Nikel metali flor gazı ile çok yavaş reaksiyon verir. Bu nedenle de flor gazını korumak için hazırlanan kapların yapımında kullanılır (URL-4).



Asit ile reaksiyonu: Seyreltik sülfürik asit ile yavaş bir şekilde reaksiyona girerek hidrojen gazı ve sulu Ni(II) çözeltisini oluşturur. Ni(II) iyonu aslında $[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksi halindedir (Habashi 1986, Sürücü 2008).



2.2.6. Nikelin kullanım alanları

Nikel cevheri, daha çok paslanmaz alaşım çeliği üretiminde, demirsiz alaşımlarda ve elektrokaplama da kullanılır. Nikelin uç ürünleri ise uçak, gemi ve kara taşıtlarının korozyona maruz parçalarının üretiminde, kimya sanayiinde, elektrikli aletlerde, petrol

sanayiinde ve mutfak aletleri yapımında kullanılır (Durkan 2006). Saf nikel özellikle sağlamlığı nedeniyle kullanılır. Kimyasal etkenlerden (pas) etkilenmez, hava değişimlerinde bozulmaz. Bu özelliği yüzünden nikel, birçok alaşım türünün yapımında aranan bir elementdir (Demir 1980). Nikel, maden cevherinin zenginleştirilip kavrulmasından sonra, elektrik fırınında ergitilmesiyle elde edilir ve buna ham nikel denir. Son arıtma için genellikle elektroliz denilen kimyasal yõteme başvurulur (Inoue 1984).

Birçok sanayi dalında bir nikel tuzunun elektrolitik ayrışmasıyla madenî parçalar nikel kaplanır. Nikel kaplama yöntemi 1841'de Ruolz tarafından icat edilmiştir. Nikelaj özellikle otomobillerin çelik parçalarının süslenmesinde ve ev âletlerinin yapımında kullanılır. Aşındırıcı ortamlara girecek bütün eşya için, kromajdan önce de genellikle nikelaj işleme başvurulur (Inoue 1984, DPT 2001). Paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında nikel kullanılır (URL-4).

Nikelin kulanıldığı bazı yerler aşağıda verilmiştir.

- Eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında
- Aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde
- Pillerin ve akülerin yapımında
- Cama yeşil renk vermek amacıyla
- Özel çeliklerin yapımında
- Hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak
- Madeni paraların yapımında kullanılır (George 1957, Argekar 1997, Apak 1998).

2.2.7. Nikelin çevre üzerindeki etkileri

Nikel, endüstriyel proseslerde metallerin kullanımı ve atıkların yakılmasından, nikel madenciliğinden ve rafineri işlemlerinden yayılarak atmosfere salınmaktadır. Yağ ve

kömür yakarak elektrik üreten işletmeler ve çöp yakma fırınları tarafından atmosfere nikel salınımı söz konusudur. Endüstriyel bölgelerde ve büyük şehirlerde atmosferik nikel derişimi, fosil yakıtları kullanan elektrik işletmeleri ve otomobillerin eksoz gazından salınan miktarlara bağlıdır ve ortalama 120-170 ng/m³ olarak ölçülmüştür. Bu değer, şehir dışında 6-17 ng/m³'e düşmektedir. Bitkiler, nikeli topraktan, yeraltı sularından, lağım çamurlarından, gübrelere ve hava kirliliğinden, hayvanlar ise hava, su, besin kirliliğinden ve endüstriyel kaynaklardan almaktadırlar (Demiralay 2007).

2.2.8. Nikelin canlı metabolizmasındaki etkileri

Bazı gıdalar ile özellikle de sebzelerle vücuda nikel alımı 1 mg Ni/kg'dır. (Kasprzak, 2003). Nikel iyonu kan dolaşım sistemine girdiğinde vücudun her yerine kolaylıkla dağılır. Biyolojik sistemlerde nikel, adenozin trifosfat, amino asitler, peptitler, proteinler ve deoksiribonükleik asitle kompleks oluşturur (Sunderman vd. 1987). Deri altı, adale içi uygulamadan sonra nikelin yaklaşık % 90'ı 7 gün içerisinde biyolojik yarı ömrünü tamamladıktan sonra böbrekler yoluyla vücuttan atılır. Solunum yoluyla vücuda alınan çözünebilen nikel tuzları vücuttan daha hızlı atılırken, çözünmeyen nikel bileşikleri akciğerde tutulur (Schäfer vd. 1999).

Nikel içeren ürünlerin fazla tüketimi, nikel bileşenlerinin üretimi, kullanımı ve imhasında oluşan çevre kirliliği kaçınılmazdır. İnsanlar nikel, solunum yoluyla, bazı gıdaların tüketimiyle veya sigara içilmesiyle maruz kalabilir. Bu kirlilik, nikel temasla oluşan nikel alerjisi, akciğer kanseri, gırtlak kanseri ve böbrek hastalıkları gibi önemli rahatsızlıklara yol açmaktadır (Durkan 2006).

Nikel karbonil, nikel bileşenleri arasında en toksik olanıdır ve arıtma prosesleri esnasında oluşur. Nikel karbonil vücuda alınmasından sonra, nikel ve karbon monoksit dönüşür. CO' in bir kısmı hemoglobine bağlanır ve serbest kalan nikelin yaklaşık % 50'si kanda dolaşarak parankimal organlarda birikir. Yaklaşık % 30'u kaslarda ve yağda, yaklaşık % 15'i de kemiklerde ve dokularda birikir. Nikel karbonil, vücuda alındıktan sonra birinci saatte solunum yoluyla vücuttan atılır. Nikelin bir kısmı da

böbrekler yoluyla vücuttan atılır (Demiralay 2007). İnsanlarda nikel karbonilin solunum yoluyla alınmasından sonra mide bulantısı, kusma, başağrısı, solunum güçlüğü, başdönmesi, uykusuzluk ve göğüs kafesi ağrısı gibi belirtiler gözlenmiştir. Nikel karbonil toksisitesine karşı dietil ditiyo karbamat en iyi panzehir olarak kabul edilmiştir (Schäfer *et al.* 1999). Çevre koruma ajansı (EPA, U.S. Enviromental Protection Agency) tarafından nikel, 129 önemli kirletici içinde ve zehirli ağır metallere ilk 14'ü arasında sayılmıştır.

2.3. Pil Çeşitleri

Piller , kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren, elektro kimyasal cihazlardır. Tiplerine göre kimyasal bileşimleri farklılık gösteren piller, primer ve sekonder olmak üzere ikiye ayrılırlar. Primer piller şarj edilemeyen pillerdir, sekonder piller ise tekrar şarj edilebilen pillerdir. Pillerin Genel Özellikleri Çizelge 2.5' de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Pillerin genel özellikleri (URL-5)

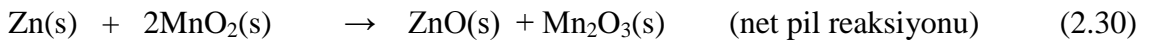
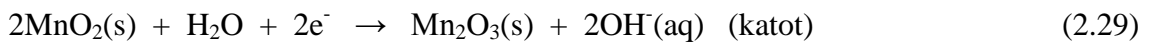
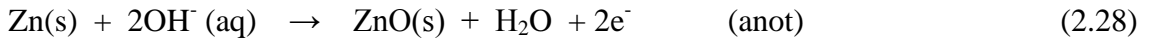
Şarj Edilemez (Primer)	Nominal Gerilim (V)	Yıllık Şarj Kaybı (%)	Çalışma sıcaklığı (°C)
Çinko-Karbon	1,5	10	-10 ile +50
Alkali-Mangan	1,5	2	-20 ile +50
Çinko - Gümüş Oksit	1,55	5	-10 ile +60
Çinko - Hava	1,40	2	-10 ile +50
Çinko-Civaoksit	1,35	2	-10 ile +50
Lityum	3	0,5-1	-50 ile +100
Şarj Edilen (Sekonder)	Nominal Gerilim (V)	Şarj Kaybı (%)	Çalışma Sıcaklığı (°C)
Nikel-Kadmiyum	1,2	25-30(aylık)	-40 ile +60
Nikel-Metalhidrit	1,2	10-15	-20 ile +60
Lityum-İyon	3,6	2-3	-20 ile +60

2.3.1. Çinko karbon piller

Bu tür pillerde eksi kutbu teşkil eden dış gövde çinkodan yapılmıştır. Artı kutup ise, karbon esaslı gözenekli kömür çubuk, mangandioksit ve amonyum klorürden oluşmuştur. Çinko karbon pillerin ucuz, üretim teknolojilerinin nispeten kolay olması ve çevreye daha dost olmaları kullanım alanını genişletmektedir. Çinko karbon pillerin kendiliğinden deşarj oranları düşüktür ve bu nedenle zayıf akım üreten uygulamalarda tercih edilirler. Bu piller -10 °C sıcaklığın altında ve +50 °C sıcaklığın üzerinde çalışma verimleri düşer. Uygun koşullarda 5 yıla kadar depolanabilirler (Yalçın 2010).

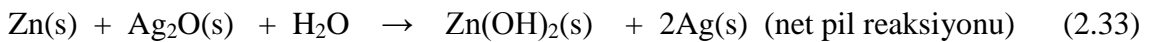
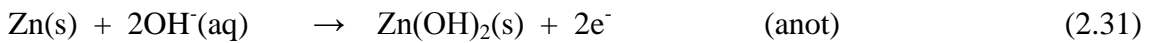
2.3.2. Alkali mangan piller

Dış kabı çelik ve bu suretle ağız kısmında tam sızdırmazlık sağlanan alkali mangan pillerde elektrolit olarak KOH çözeltisi kullanılmaktadır. Artı uç olarak çelik bir çubuk kullanılır. Çinko artı, mangandioksit eksi ucu oluşturur. Alkali pillerin ortalama gerilimleri çinko karbon piller ile aynıdır. Ancak enerji yoğunluklarının yüksek olması nedeniyle daha uzun süreli yüksek enerji sağlarlar. Alkali piller çinko pillere göre düşük sıcaklıklarda daha dayanıklıdır (Senese and Brady 2003).



2.3.3. Çinko gümüş oksit piller

Nominal gerilimleri 1,55 volt ve ortalama deşarj gerilimleri 1,2 volttur. Yalnız düğme pil biçiminde üretilirler. -10 °C ile +60 °C sıcaklık aralığında çalışırlar (Senese and Brady 2003).



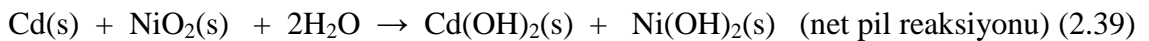
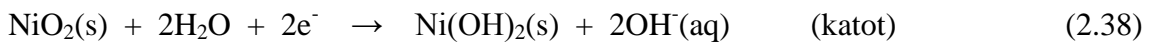
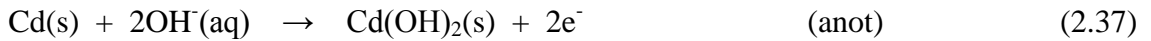
2.3.4. Lityum pilleri

Nominal gerilimleri 1,7 ile 3,6 volt arasında değişebilen lityum pillerin 50' den fazla çeşidi bulunmaktadır. Lityum pillerin en büyük avantajı 3,0 voltu aşan yüksek bir gerilime sahip olmalarıdır. Enerji yoğunlukları çok yüksektir. -50 °C ile +100 °C sıcaklık aralığında görev yapabilirler. Bu nedenle uzay araştırmaları ve askeri amaçlı uygulamalarda tercih edilirler. (URL-5).



2.3.5. Nikel kadmiyum piller

Nikel kadmiyum piller bilinen en eski sekonder pillerdir. Ni-Cd pilin dış kabı çeliktir. Silindirik biçimde olanları içerisinde bir bobin şeklinde sarılmış artı ve eksi yüklü çelik bantlar elektrot görevini yaparlar. Bu bantların üstü çok deliklidir ve pozitif elektrot üzerine nikel tozu ve negatif elektroda kadmiyum hidroksit maddesi tatbik edilerek, çok gözenekli ve geniş aktif yüzeyler elde edilir. Pozitif ve negatif elektrotlar arasında kısa devreyi önleyen, ancak iyon geçişine her iki yönde müsaade eden elyaf esaslı ayırıcılar bulunur. Elektrolit malzemesi olarak genellikle potasyumhidroksit çözeltisi kullanılır. Pil bünyesinde kullanılan her türlü çelik bağlantı malzemeleri nikel kaplıdır ve bu suretle hem korozyon önlenir hem de iletkenlik arttırılır (Senese and Brady 2003).

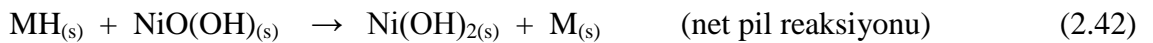
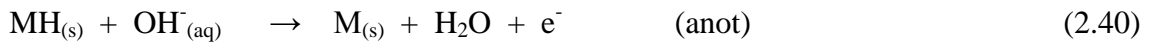


Ni-Cd pillerin en büyük avantajı; enerji yoğunluklarının düşük ve başlangıç maliyetlerinin yüksek olmasına rağmen, yüzlerce kez şarj edilebildiklerinden uzun vadede çok ekonomik olmalarıdır. Uzun ömürlü ve özellikle güvenilir olmaları

nedeniyle askeri amaçlı kullanımlarda her zaman tercih edilirler Ni-Cd pillerin dezavantajı ise, zehirli kadmiyum maddesini içermeleridir. Bu nedenle 1990 yılından itibaren kadmiyum maddesi yerine hidrojenin bir alaşımı kullanılarak nikel metalhidrit piller geliştirilmiştir. Ni-Cd pillerin bünyesindeki kadmiyumdan dolayı bu pillerin üretim tesislerinde hava ve su arıtma sistemlerinin kullanılması ve atıkların sürekli kontrol altında tutulması zorunlu olduğundan maliyet oldukça fazladır. Çevre bilincinin artmasıyla birlikte Ni-Cd pillerin üretim ve kullanımını büyük ölçüde azaltılmıştır (URL-5).

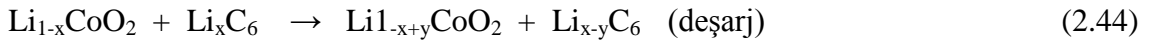
2.3.6. Nikel metalhidrit piller

Ni-Cd pillere nazaran daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşarak performans verimlerini 2-3 kat arttırmaları ve daha çevre dostu olmaları kullanım alanlarını genişletmiştir. Silindirik Ni-Mh piller, yapı olarak Ni-Cd piller ile hemen hemen aynıdır. Negatif elektrot olarak kadmiyum yerine hidrit alaşımından elektrot kullanılmıştır. Silindirik ve düğme tiplerine ilaveten cep telefonları, bilgisayarlar ve taşınabilir ses ve görüntü cihazları için yassı biçimleri de bulunmaktadır. En büyük dezavantajları diğer pillere nazaran daha pahalı olmaları ve düşük sıcaklıklarda verimlerinin azalmasıdır. Ni- Cd pillerin kullanımı yani deşarjı esnasında piller sürekli olarak tam boşaltılmazlarsa, ve diğer bir deyişle nihai gerilimlerine ulaşılmadan tekrar şarja alınırlarsa hafıza etkeni denen bir olay ortaya çıkar. Ni-Mh piller ise bu hafıza etkeni olayından çok daha az etkilendikleri için önemli bir avantaja sahiptirler (Senese and Brady 2003).



2.3.7. Lityum iyon piller

Lityum metali en hafif metal olma özelliğine karşın, çok yüksek bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmasından dolayı tek başına sekonder pil sistemlerinde kullanılamaz. Sekonder pillerde lityum metali yerine lityumun iyon durumunda yer aldığı kimyasallar kullanılmaktadır. Lityum iyon pillerde önceleri negatif elektrot olarak karbon esaslı kok kullanılmış, daha sonraları grafit kullanılarak enerji miktarı arttırılmıştır. Pozitif elektrot olarak ise kobalt veya daha çevreci manganez kullanılmaktadır. Ni-Cd ve Ni-Mh pillere nazaran daha çevreci olan Lityum iyon pillerin üretim maliyetleri daha yüksektir. Lityum iyon pillerde, gerilim ve sıcaklık artışları, ısı sensörleri ve devre kesicileri şeklindeki harici koruma düzenekleri vasıtasıyla sürekli kontrol altında tutulur. Bu da pilin maliyetini arttıran en önemli faktörlerden biridir. Lityum iyon piller yüksek akım çekişi gerektiren matkap, kalp şok aleti, sivil amaçlı telsizler ve pil sisteminin zaman zaman devreye alındığı cihazlarda kullanılmaz (Senese and Brady 2003).



2.3.8. Lityum polimer piller

LiP tasarımının diğer pil sistemlerinden farkı katı halde elektrolit kullanılmasıdır. Plastik film şeklindeki bir polimer elektrot çift taraflı iyon transferine müsaade eder, ancak iletkenliği yoktur. Bu tür pillerde sıvı veya jel halinde elektrolitin kullanılmaması alevlenme ve yanma riskini ortadan kaldırdığından, sistem çok daha güvenlidir. LiP pillerin ince olması, hafifliği, elektrolit sızıntısının olmaması ve aşırı şarja karşı sağlanan mukavemeti bu pillerin avantajlarıdır. LiP pillerin dezavantajı ise iletkenliğin ancak 60 °C' den sonra olabilmesidir. Ancak taşınabilir cihazların bu sıcaklıklarda kullanılması imkânsızdır (URL-5).

2.3.9. Lityum iyon polimer piller

Lityum polimer ve Lityum iyon pillerin birleştirilerek ve katı haldeki elektrolit maddesine bir miktar jel elektrolit ilave edilerek iletkenliği artırılan ikiz sistemlerdir. Li pillere nazaran çok daha düşük yoğunluğa sahip olması ve çevrim ömrünün kısalığı önemli dezavantajlarıdır. Maliyetleri yüksektir. Metal bir dış kapları bulunması nedeniyle harici basınçlara, darbeye ve kıvrımlara da çok hassastırlar (URL-5).

2.4. Membran Prosesleri

Membran kullanılarak gerçekleştirilen ayırma işlemi, membran ayırma prosesi olarak tanımlanabilir. Bütün membran proseslerinin temelinde ayırma aracı olarak bir membran kullanılır. Kullanılan membranın kalınlığı mikron seviyesinden birkaç milimetreye kadar değişebilir. Membran, iki faz arasındaki yarı geçirgen yapıya verilen isimdir (Mulder 1998). Membranların belirli maddeler için seçicilik göstermesi, diğerlerini reddetmesi yüzyıllardır bilim adamlarının ilgisini çekmiştir (Toppi *et al.* 1999). Bilim ve teknolojinin getirdiği avantajlar nedeniyle membran sistemlerin kullanımı artmıştır. Membranlar; iki farklı ortam arasında bulunan ve çözülmüş maddelerin seçici bir şekilde taşınımını sağlayan, genellikle ince yapıda olan malzemelerdir. Membran üzerinden kütle akışını sağlayan yürütücü kuvvetler; basınç, konsantrasyon, sıcaklık ve elektriksel potansiyel farkıdır (Altın vd. 2004). Membran prosesleri basınç, konsantrasyon, elektriksel potansiyel ve sıcaklık farkı yürütücü kuvvetlerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Nath 2008).

1. Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri

- Ters osmoz
- Nanofiltrasyon
- Ultrafiltrasyon
- Mikrofiltrasyon
- Pervaporasyon
- Gaz ayırma

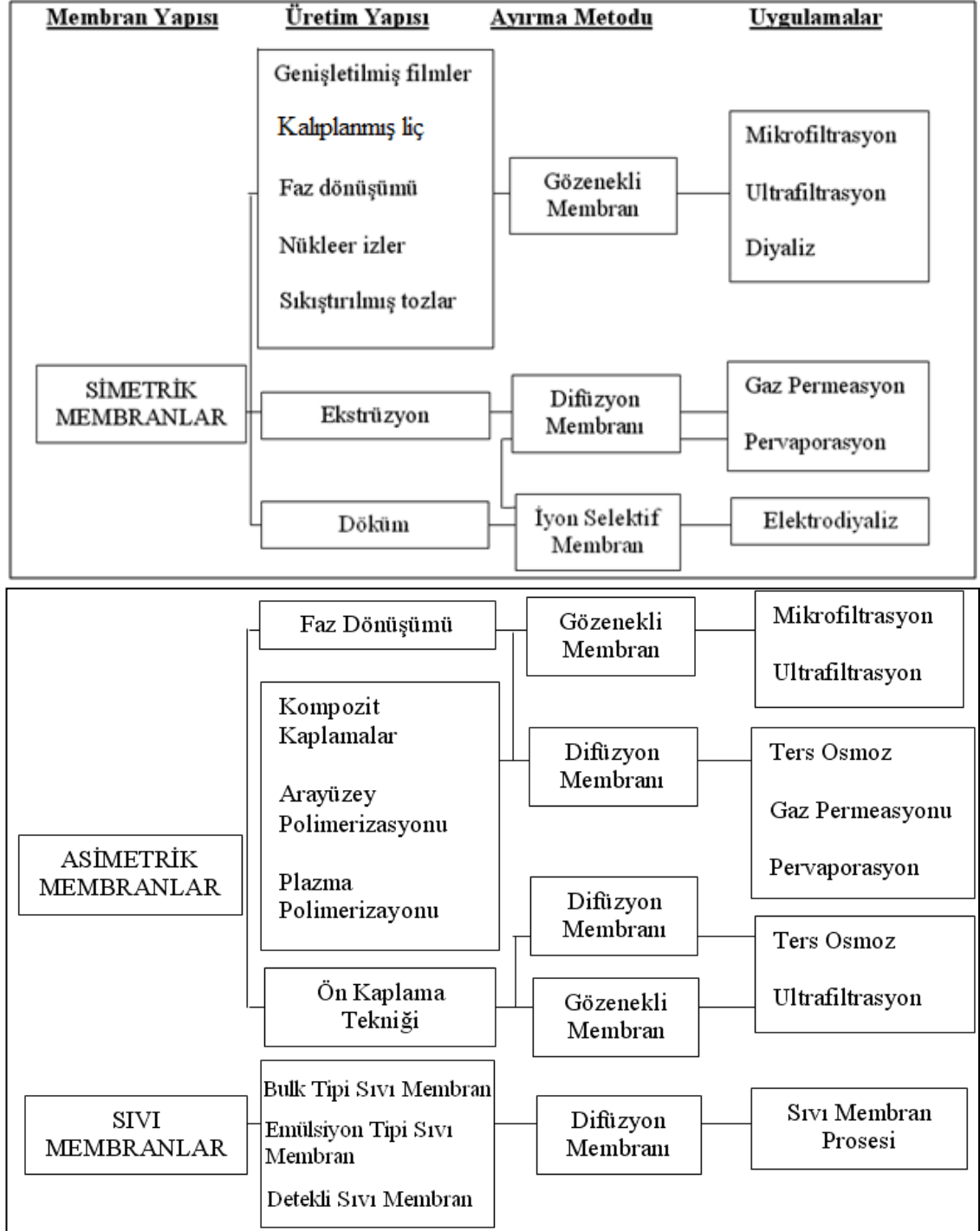
2. Konsantrasyon farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
 - Diyaliz
 - Sıvı membran
3. Elektriksel potansiyel farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
 - Elektrodializ
4. Sıcaklık farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri
 - Membran destilasyonu

Basınç farkının yürütücü kuvvet olduğu membran prosesleri çözünmüş türlerin zorlanarak membrandan szldğu sistemlerdir. Bu sistemlerde ayrılan taneciklerin byklğu birbirinden farklıdır. İki farklı fazı birbirinden ayıran yarı geçirgen membranlar katı ve sıvı Şeklinde olabilir. Membranlar sıvı- sıvı, gaz ve sıvı- katı gibi karışımların ayrılmasında ve hatta kimyasal reaksiyonların katalizlenmesinde kullanılabilirler (Günay 1993). Klasik ayırma yöntem ve işlemleri çok büyük tesis, insan gücü, zaman ve sermaye gerektirmektedir. Membran prosesleri klasik ayırma yöntemlerine alternatif bir proses getirmektedir. Membran proseslerinin gelişmesi ve yeni membranların üretilmesiyle bir çok yönden tasarruf sağlanacaktır (Izatt *et al.* 1984). Çizelge 2.6'da önemli membran prosesleri, bunların ana kullanım alanları ve tercihen geçen bileşen için itici kuvvetin nasıl olduğunu göstermektedir.

Çizelge 2.6. Ayırma potansiyeli bakımından membran prosesleri (Izatt *et al.* 1984, Dutta 2007)

Membran Prosesi	Ayırma Potansiyeli	İtici Kuvvet	Tercihen geçen bileşen
Ters Osmoz	Sulu düşük M_w 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 M_w 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 2.1.'de membran yapısı, membranların üretim ve ayırma metodu ile uygulamaları verilmiştir. Buna göre simetrik, asimetric ve sıvı membranların hangi yöntemlerle imal edildiği ayırma metodunda kullanılan membranın cinsi ve hangi membran prosesinde uygulanabilirliğinin olduğu görülmektedir.



Şekil 2.1. Membran çeşitleri ve ayırma yöntemleri (Izatt *et al.* 1984, Dutta 2007)

Çizelge 2.7 'de membran proseslerinde kullanılan membran tipleri ve ayırmadaki rolü görülmektedir (Nath 2008, Saf 2010).

Çizelge 2.7. Membran tipine göre membran proseslerinin rolü (Nath 2008, Saf 2010)

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
Nanofilrasyon	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 ayrışması, 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

Çizelge 2.8’de çeşitli membranların elde edilme yöntemleri, kullanılan temel maddeleri oluşturan yapıları ve uygulamaları görülmektedir.

Çizelge 2.8. Sentetik membranların teknik özellikleri (Izatt *et al.* 1986, Dutta 2007)

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	Politetrafloroetilen, polietilen, polipropilen	Presleme tozların sinterlenmesi	0.1 - 50 µm çaplı gözenekler	Havanın temizlenmesi agresif ortamların filtrasyonu
Gerilmiş membranlar	Politetrafloroetilen, polietilen, polipropilen	Kristalleri yönlendirmek 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, poliproplon	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

2.4.1. Sıvı membran prosesleri

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar Nernst ve Riesevelt tarafından 1902 yılında yayınlanmıştır. Onlardan önce Rosano sıvı membranlar üzerinde iyon aktarımını araştırmıştır. 1968'de Li, LMP (sıvı membran prosesi)'ni kalitatif olarak formüle etmiştir (Aslaner 1979).

Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen iki sıvının (besleme: (d) ve sıyırma: (a) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (m) oluşturur (Loiacono *et al.* 1986).

Birkaç farklı durum dışında sıyırma ve besleme fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda besleme fazla organik faz arasında bir ara yüzey (d/m) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler besleme fazından membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve sıyırma fazı ara yüzeyi (m/a) oluşur. Bu ara yüzeyde ise ilk taşınımın tersi olmaktadır. Yani d/m ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen bileşenin, m/a ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır (Li 1968).

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (besleme ve sıyırma faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşınımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar (Li 1968). Membran olarak kullanılan organik sıvı; çözünmeyen, bozunmayan, zararsız ve kolay elde edilebilir olmalıdır.

Sıvı membran sistemleri özellikle; hidrokarbonların ayrılmasında, alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin tutulmasında, değerli

metallerin kazanılmasında, toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir (Aslaner 1979).

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinden yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesiyle taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinden geçebileceği bilinmektedir (Loiacono *et al.* 1986).

Karışımındaki bileşenler birbirlerinden çok farklı olmadıkça polimer membran sistemlerinde genellikle seçicilik düşük olmaktadır. Bu sebeple yüksek performansa sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden membran malzemesi olarak sıvıların kullanılması ve bir bileşenin membran boyunca transferini kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak için membran sıvısına ilave maddelerin katılmasıyla seçicilik önemli oranda arttırılabilir (Gefvert 1989). Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir (Wright and Roffman 1976).

- Yüksek ayırma faktörleri
- Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları
- Çok yüksek seçicilik
- Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme
- Yüksek besleme/çözücü hacim oranları
- Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi
- Ölçeklendirme kolaylığı
- Düşük sermaye ve işletme maliyeti (Gefvert 1989).

Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, çözünebilir sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membrandan geçecek olan bir madde bu membranda çözünür, çözünen madde difüzlenerak diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir

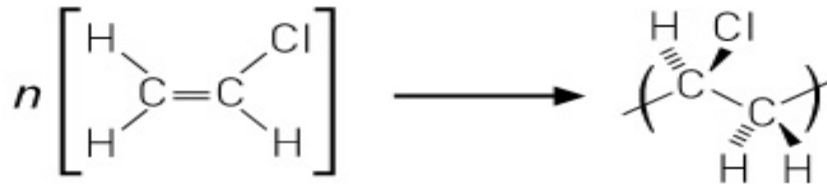
proses ile ayırma işlemi tamamlanır (Greenwood 1963). Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar dört kısma ayrılabilirler.

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

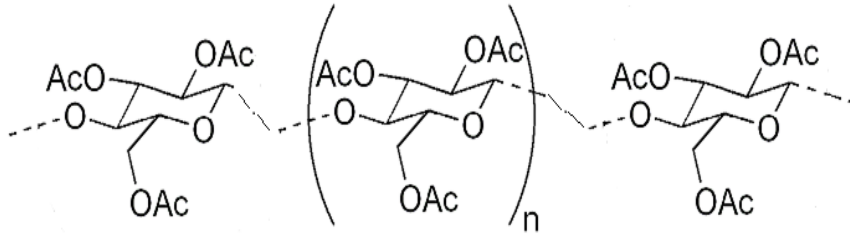
2.5. PİM Bileşenleri ve Özellikleri

2.5.1. Polimer matriksler

Temel polimerler membrana mekanik dayanım sağlamada hayati bir rol oynarlar. Çok miktarda polimerler mühendislik amacıyla kullanılmasına rağmen, polivinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA)'nın bugüne kadar PİM'ler için keşfedilen yegane polimer olmaları sürprizdir. Selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz tributirat (CTB) gibi birçok selüloz türevlerinin PİM'ler için temel polimer olarak kullanılmasına rağmen, halen PİM'lerde kullanılacak çok sayıda polimer vardır. Bu doğrultuda, PVC ve CTA polimerleri uygun bir organik çözücüde çözülerek ince film membran haline getirilebilirler (Nghiem *et al.* 2006). PVC ve CTA'nın moleküler yapısı moleküler yapısı Şekil 2.2 ve 2.3' de verilmiştir.



Şekil 2.2. PVC'nin moleküler yapısı



Şekil 2.3. CTA'nın moleküler yapısı

PİM iskeletini oluşturan polimerler termoplastiklerdir (Zenk 1996). Polimerler doğrusal zincirlerden oluşmaktadırlar ve zincirler arasında çapraz bağlanmalar gözlenmemektedir. Uygun bir çözücü içerisinde çözündürüldüklerinde polimer zincirleri ayrılmaktadır. Bir termoplastik membranın mekanik direnci, polimer ve diğer moleküller arasındaki kuvvetlerin kombinasyonu ile belirlenir. Ancak kullanılan molekülün molekül ağırlığı (M_w), bu polimerin kritik bağlanma molekül ağırlığından (M_{w_c}) büyük olması çok önemlidir. M_{w_c} değeri, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığıyla (T_m) birlikte PİM karakteristikleri bazı polimerler için Çizelge 2.9.'da verilmiştir. Çizelgede dikkat edilmesi gereken önemli bir durum ise, PİM için kullanılan temel polimerin M_w 'sinin M_{w_c} 'sinden çok büyük olmasıdır. Ancak M_w ve M_{w_c} değerlerinin mekanik direnç ve performans üzerindeki etkisinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu deneysel olarak ispatlanmıştır (Emre 2000).

Çizelge 2.9. PİM'de kullanılan polimerlerin fiziksel özellikler (Rais 1997, Nghiem 2006)

Polymer	Polimerin M_w (kDa)	M_{w_c} (kDa)	T_g (°C)	T_m (°C)	Polimer Karakteristikleri
Polivinil klorür (PVC)	90–180	12.7	80	285	Zayıf kristalin, çoğunlukla amorf
Selüloz triasetat (CTA)	72–74	17.3	-	302	Yüksek derecede kristal, mükemmel dayanım
Selüloz tri bütirat (CTB)	120	47.4	-	207	Yüksek derecede kristal, mükemmel dayanım

PVC ve CTA PİM membran hazırlamak için yaygınca kullanılmalarına rağmen, bu polimerlerin özelliklerinin PİM'ler üzerindeki etkisi hakkındaki bilgimiz hala sınırlıdır. CTA bünyesinde barındırdığı çok sayıda hidroksil ve asetil grupları nedeniyle polar ve moleküller arası hidrojen bağı yapmaya yatkın bir polimerdir. Buna karşın, PVC'nin hidrojen bağı oluşturma kapasitesi yoktur. PVC; C-CI fonksiyonel grubuna sahiptir ve kısmen polardır. PVC düşük derecede kristallenme içeren amorf bir polimerdir. Oysa ki, CTA sıklıkla yüksek miktarda kristallenir (Durkan 2006). Üstelik, CTA çok az hidrate olurken, PVC hiç hidrate olmaz CTA ve diğer selüloz türevlerinin bu hidrasyon özelliği, özellikle asidik olanlarının yassı bir hal almalarına neden olur (Gherrou *et al.* 2004). CTA polimerlerinin kristal ve polar doğaları, bunları uyumsuz olan apolar hidrofobik ekstraktantların yüksek konsantrasyonları ile birlikte bile karıştırılmalarına olanak sağlarlar.

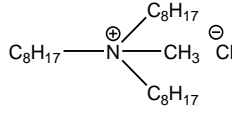
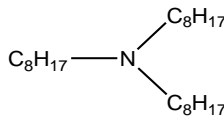
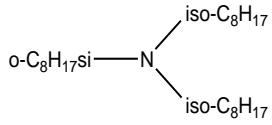
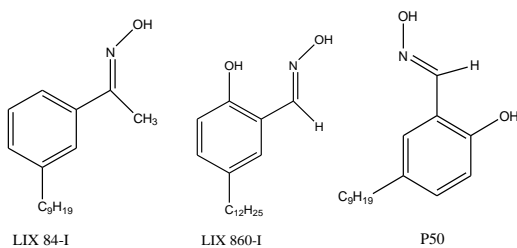
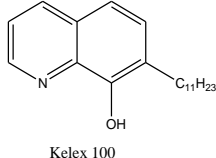
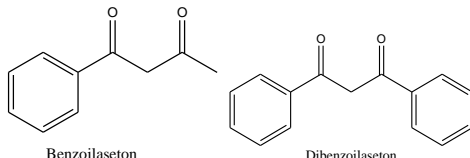
Metal iyonu taşınımı yüksek ekstraktant konsantrasyonunda etkisiz olur (Ritcey and Ashbrook 1979). Lakin, CTA'nın en iyi mekanik direnci kristal bölgelerde sergilediği dikkat çekicidir. Buna ek olarak, selüloz temelli polimerlerinin yüksek kaynaşmazlık özellikleri bunları PİM uygulamalarında kullanmak için oldukça kullanışlı hale getirmektedir (Durkan 2006).

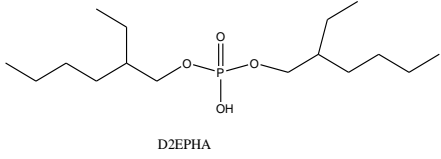
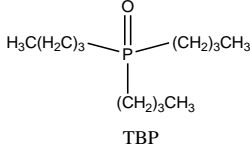
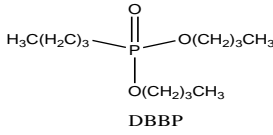
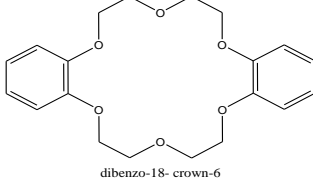
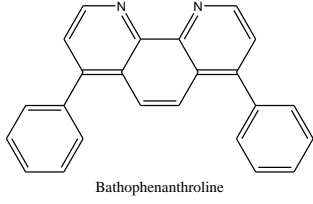
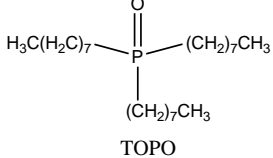
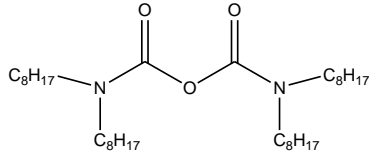
Temel polimer membrana mekanik olarak destek sağlamasına karşın, membran içerisinde metal iyonu taşınımında yığın özelliklerinin de önemli bir faktör olduğu bilinmektedir. Günümüze kadar, polimer maddenin yığın özelliklerini kesin bir şekilde, tahmin etmek mümkün değildi. Ancak, amorf polimerler için camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya kristal polimerler için erime noktası (T_m) mikroyapı karakteristikleri ve çapraşık polimer esnekliği özelliklerini karakterize etmek için sık sık kullanılır. Kristal ve amorf alanlar her termoplastik polimerde gözlenmektedir. Camsı geçiş sıcaklığı yükseldikçe membran daha katı, camsı ve her bir polimer zincirinin konformasyonunu değiştirmeye yatkınlığı o ölçüde azalmaktadır. Bu durumun membran içerisinden metal iyonu geçişini azaltacağı düşünüldüğünden dolayı PİM'ler yapılırken içerisine plastikleştirici madde ilave edilir. Plastikleştirici camsı geçiş sıcaklığını azalttığından dolayı daha esnek membranlar yapılmasına olanak sağlar. Aslında, plastikleştirici olmadan saf bir polimerin T_g ve T_m değerleri genellikle çok yüksektir.

2.5.2. Ekstraktantlar

PİM'ler içerisinde taşınım; bir kompleksleştirici ajan veya iyon değıştirici molekül olan ekstraktant (taşıyıcı) denilen kimyasallarla gerçekleştirilir. Metal iyonu ile ekstraktant molekül arasında oluşan kompleks veya iyon çifti membran faz içerisinde çözündürülür ve metal iyonunun membran boyunca taşınımı kolaylaştırılır. En çok kullanılan solvent ekstraktant sınıfları; bazik, asidik, şelatlaştırıcı, nötral veya solvasyon, makrosiklik ve makromoleküler olarak isimlendirilmektedir. Literatürde yeni sentezlenen ekstraktantlar kullanmasına rağmen, daha çok PİM'lerde solvent ekstraksiyonda kullanılan ekstraktantlar kullanılmaktadır. PİM'lerde kullanılan, ekstraksiyon ve sıyırma çözeltilerinde oluşan hedef kompleks veya iyon çiftleri solvent ekstraksiyonda gözlenenlerle uyum içerisinde dir. Ancak iki sistem arasındaki temel farklılık oluşan hedef molekülün membran içerisindeki taşınımıyla ilgilidir ve PİM'ler üzerine yapılan çalışmaların çoğunluğu da bu noktaya odaklanmıştır. 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. Birçok araştırma bu faktörler ve membran geçirgenliği ile seçiciliği arasındaki karmaşık ilişkiye açıklık getirilmesini amaçlamaktadır (Nghiem *et al.* 2006). Literatürde PİM ve DSM' de kullanılan ekstraktantlar ve hedef metal iyonları Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Literatürde DSM ve PİM'lerde kullanılan ekstraktantlar ve hedef maddeleri (Van de Voorde 2008, Nghiem *et al.* 2006)

Ekstraktant	Örnek Ekstraktantlar	Hedef Madde
Kuaterner amin	 <p>Aliquat 336</p>	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), sakkaritler, Amino asitler, laktik asit
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)
Piridin türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Hidroksimler	<p>Oksim türevleri</p>  <p>LIX 84-I LIX 860-I P50</p>	Cu(II)
Hidroksi kinolin	 <p>Kelex 100</p>	Cd(II), Pb(II)
Diketonlar	<p>Benzoilaseton, dibenzoilaseton, Benzoiltrifloraseton</p>  <p>Benzoilaseton Dibenzoilaseton</p>	Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III), Sm(III), Tb(III), Er(III), Lu(III)

Alkil fosforik asidi türevleri	 <p style="text-align: center;">D2EPHA</p>	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Karboksilik asitler	Lauric acid, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Fosforik asit esterleri	TBP  <p style="text-align: center;">TBP</p>	U(VI)
	 <p style="text-align: center;">DBBP</p>	As(V)
Krown eter ve Kaliksarenler	DC18C6, BuDC18C6  <p style="text-align: center;">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), picrate
Diğerleri	Batofenantrolin, batokuproin  <p style="text-align: center;">Bathophenanthroline</p>	Lantanitler
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO,  <p style="text-align: center;">TOPO</p>  <p style="text-align: center;">N,N,N,N-tetra(n-octyl)diglycolamide TODGA</p>	Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)

Makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, iyi bir ayırma sağladıklarından dolayı PİM’de kullanılır. Ancak, bu moleküllerin çok pahalı olması dezavantajdır. Ayrıca, makrosiklik ve makromoleküler bileşikler, alkali metallerin ayrılmasında kolaylık sağlar. Membran seçiciliğine ek olarak, taşınım verimi PİM’ler için diğer kritik bir konudur. Ekstraktantın moleküler yapısının, membran içerisinde hedef molekülün taşınımını belirgin biçimde etkileyeceği belirtilmektedir (Kendrick *et al.* 1992). Literatürde verilen ekstraktantların büyük bir kısmını bu grup bileşikler oluşturmaktadır.

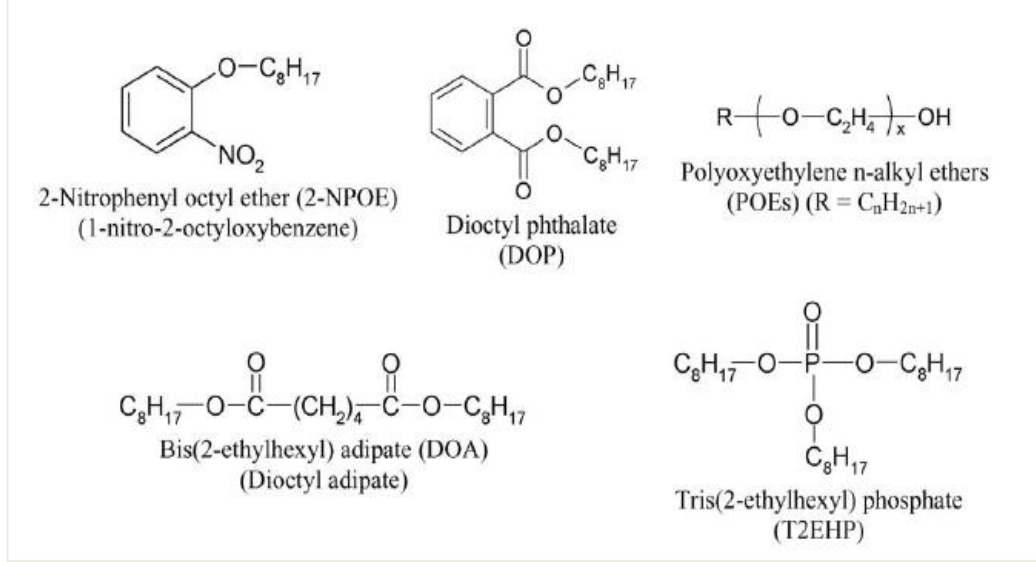
2.5.3. Plastikleştiriciler

- **Plastikleştiricinin rolü**

PİM’de polimer zincirlerinin her biri farklı çekici kuvvetlerin bir bileşimi tarafından bir arada tutulurlar. Bunların içerisinde, Van Der Waals kuvvetleri en yaygın olanıdır. Ancak, bu kuvvetler çok zayıf ve belirgin değildir, polar etkileşimler ise çok güçlüdür, fakat molekülün yalnızca polar merkezleri arasında oluşur. Yapılan son çalışmalarda genellikle bir katı, esnek olmayan ince filmin kendi polimer matriksi içerisindeki üç boyutlu yapısı incelenmiştir. Polimer matriks içerisindeki bu üç boyutlu yapının katılığı hedef molekülün taşınımını olumsuz yönde etkiler. Sonuç olarak, plastikleştiriciler PİM’nin yumuşaklığı ve esnekliğinin artırılması yanında metal türlerin membran içerisindeki taşınımında kütle akısını artırmak için kullanılır. Bir plastikleştiricinin rolü polimer zincirlerinin arasına girmek ve zincirdeki polar grupları nötralize etmek veya bunlar arasındaki uzaklığı artırarak birbirleriyle olan etkileşimlerini azaltmaktır (Toppi 1999).

Ticari olarak ulaşılabilecek birçok plastikleştirici olmasına karşın, bunların çok azı PİM uygulamaları için kullanılmıştır. Bunların içerisinde 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ve 2-nitrofenil pentil eter (ONPPE) PİM çalışmalarında başarılı bir şekilde kullanılanlardır. PİM çalışmalarında kullanılan plastikleştiricilerin moleküler yapısı Şekil 2.4’de verilmiştir. Bu plastikleştiricilerin bir çoğu, endüstriyel uygulamalar için

düşük fiyatlarından ve ticari olarak rahat ulaşılabilirliklerinden ve ayrıca iyon seçici membran (ISM) sistemlerinde de kullanılmalarından dolayı seçilmişlerdir.



Şekil 2.4. Çeşitli plastikleştiricilerin molekül yapıları (Sugiura 1992)

Şekil 2.4.'den görüldüğü gibi plastikleştiriciler hidrofobik alkil iskelete bağlı bir veya birden fazla yüksek solvasyon etkisi olan polar gruplar içeren organik bileşiklerdir. Plastikleştiricinin polimer ile uyumluluğunu belirleyen ana unsur temel polimerin polar grupları ile plastikleştirici arasındaki etkileşimdir. Bu yüzden plastikleştirici polimer yapıyı nötralize eder. Plastikleştirici molekülün polar ve polar olmayan grupları arasındaki oran Sugiura (URL-6) tarafından en önemli faktör olarak belirtilmektedir. Bu çalışmada, Lantanit iyonu akısı, farklı sayıda oksijen grubu ve farklı alkil zincir uzunluklarındaki polioksietilen ile birlikte üretilen membranlar değerlendirilmiş ve alkil zinciri içerisindeki optimum karbon atom sayısı 12 ve bu zincirdeki homolog serilerde polar grup sayısının 2 veya 3 olduğu belirtilmektedir. Alkil zincirlerinin uzunluğunda bir artış olması plastikleştiricinin daha hidrofobik ve viskoz olması anlamına gelmektedir. Bunun aksine, polar grup sayısındaki bir artış plastikleştiricinin viskozitesini düşürür ve hidrofiliğini artırır.

- **Plastikleştirici konsantrasyonu**

Düşük plastikleştirici konsantrasyonlarında çalışmak, membranın daha sert ve kırılğan bir yapıya sahip olmasına sebep olduğundan dolayı tercih edilmez (Sears and Darby 1982). Plastikleştirici konsantrasyonu oranları yaygın olarak temel polimer madde ve plastikleştiriciye bağlıdır. PVC için, bu konsantrasyon %20 (w/w) ye kadardır. (Izatt *et al.* 1986). Bu çalışmalara göre polimer iskeletindeki tüm polar grupları nötralize etmek için kullanılması gerekli olan plastikleştirici miktarı belirlenmiştir. Sonrasında bunun için plastik endüstrisinde sıklıkla kullanılan phr_{min} (polimer kütlesinin her bir 100 birimini plastikleştiren bölüm) olarak ifade edilen parametre belirlenmiştir. Bu phr_{min} terimi molekül kütlesine (M_w), plastikleştirici ve polimerin bir heliks biriminin molekül ağırlığına bağlıdır. PVC için, her bir heliks biriminin molekül ağırlığı 875 g/mol'dür. Buna göre phr_{min} aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$phr_{min} = \frac{Plastikleştirici_{M_w}}{875} \times 100 \quad (2.44)$$

Eşitlik 2.44, temel polimer olarak PVC kullanıldığında ISE membran yapmak için kullanılan, oldukça kullanışlı bir denklemdir. Plastikleştirilmiş PVC elektrot membranların mekanik özellikleri ve dielektrik karakteristikleri sistematik olarak incelenmiştir. Plastikleştirici konsantrasyonu phr_{min} değerine yaklaştıkça membranın performansının arttığı belirtilmektedir. Bu ampirik olarak hesap edilen (1 birim polimer, 2 birim plastikleştirici) miktar genellikle iyon seçici elektrot (ISE) membranlarda kullanılır (Tutkun 1996). Aşırı plastikleştirici konsantrasyonu, plastikleştiricinin membran/su arayüzeyine sızması sonucunda membran yüzeyinde oluşan ve membran içerisinde metal iyonunun taşınmasına engel teşkil eden bir film halini alması nedeniyle problem teşkil etmektedir. Sızma, plastikleştirici ile temel polimer arasındaki uyumluluğa bağlıdır ve PİM'ler için çok ciddi öneme haizdir. Buna ek olarak, aşırı plastikleştirici ince filmin mekanik direncini belirgin biçimde azaltır. Birçok çalışma plastikleştirici oranı arttığında metal iyonu taşınımının da arttığını rapor etmektedir (Loiacono 1986, Gefvert 1989). Plastikleştirici konsantrasyonu ile metal taşınımı ilişkisinin incelendiği çalışmalarda, plastikleştirici konsantrasyonu ile önce

taşınımın arttığı daha sonra azaldığı belirtilmektedir (Srivastav *et al.* 1994). Yapılan çalışmalar neticesinde, plastikleştiricisiz üretilen membranların aksine, plastikleştirici kullanılarak üretilen membranlarda T_g 'nin düştüğü ve böylece daha düşük viskozitelere bir membran çözeltisinin elde edildiği gözlenmiştir.

- **Plastikleştirici viskozitesi**

PİM içerisinde metal iyonunun akısını belirlemede plastikleştirici viskozitesi önemli bir faktördür. PİM içerisinde metal iyonu taşınımı Stokes-Einstein ilişkisine göre difüzyon prosesi ile gerçekleşir (Wright and Roffman 1976). Bu eşitlikte difüzyon katsayısı viskozite ile ters orantılı olarak değişmektedir. Artan ekstraktant konsantrasyonu viskoziteyi artıracığından, difüzyon katsayısı, buna bağlı olarak azalır (Saf 2010) Walkowiak ve Kozlowski CTA ve PVC membran içerisinde tri-n-oktilaminin ekstraktant olarak kullanıldığı krom iyonunun ekstraksiyon deneylerinde, krom iyonu akısı ile plastikleştirici viskozitesi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu rapor etmişlerdir. Bazı plastikleştiricilerin viskoziteleri Çizelge 2.11' de verilmiştir.

Çizelge 2.11. Bazı plastikleştiricilerin viskoziteleri (Cox and Schneider 1992)

Plastikleştirici	Viskozite ($\times 10^{-3}$ Pa (cP))
Diocil ftalat (DOP)	78
2-nitrofenil pentil eter (ONPPE)	7,58
Bis(2-etilhekzil) adipat (DOA)	13,7
Tricresyl fosfat (TCF)	58
Tri(2-etilhekzil) fosfat (TOF)	12
Dibutil sebakat (DBS)	9,5
Tri (2-etilhekzil)fosfat (TEHP)	11
2-Nitrofenil oktil eter (2NPOE)	12,8

Benzer sonuçlar diğer araştırmacılar tarafından da belirtilmektedir. Scindia ve arkadaşları krom taşınımının plastikleştirici viskozitesinin bir fonksiyonu olduğunu

belirtmişlerdir (Wright and Roffman 1976). Sugiura ve Kikkawa'nın yirmi farklı plastikleştirici ile yaptığı çalışmalarında yukarıda bahsedilen çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak aynı viskozite değerlerine sahip plastikleştiriciler kullanılmasına rağmen metal iyonu akısında farklılıklar olduğu belirtilmektedir. Bu duruma Stokes-Einstein eşitliği yönünden bakıldığında beklenmedik bir durum olduğu görülmektedir. Ancak bu plastikleştiricilerin dielektrik sabitlerine bakıldığında, dikkate değer bir farklılığın var olduğu görülmektedir. TEHP ve 2-NPOE için dielektrik sabitleri sırasıyla; 4,8 ve 23,1'dir. Bu durum Mohapatra tarafından yapılan bağımsız bir çalışma tarafından desteklenmiştir (Gefvert 1989). Mohapatra bu iki plastikleştiricinin dielektrik sabitlerinin metal akısı üzerine olan etkisini Sr(II) için CTA membran ile çalışmıştır.

2.6. Membranlarda Taşınım Olayı

Membran ayırma metotları ayırma karakteristiklerine göre çeşitli sınıflara ayrılırlar. Bunlar temel olarak; (i) süzme ile ayırma, (ii) afinite veya difüzlenebilirlik farkıyla ayırma, (iii) molekül veya atomların yük farklılıklarına göre ayırma, (iv) taşıyıcı ile kolaylaştırılmış ayırma, (v) zaman kontrollü difüzyon ile ayırmadır (Van den Berg and Smolders 1992). Sıvı membranlarda gerçekleşen taşınım mekanizmaları basit taşınım, kolaylaştırılmış taşınım, eşleşmiş taşınım ve aktif taşınım olarak dört grupta incelenmektedir (Kislik 2010)

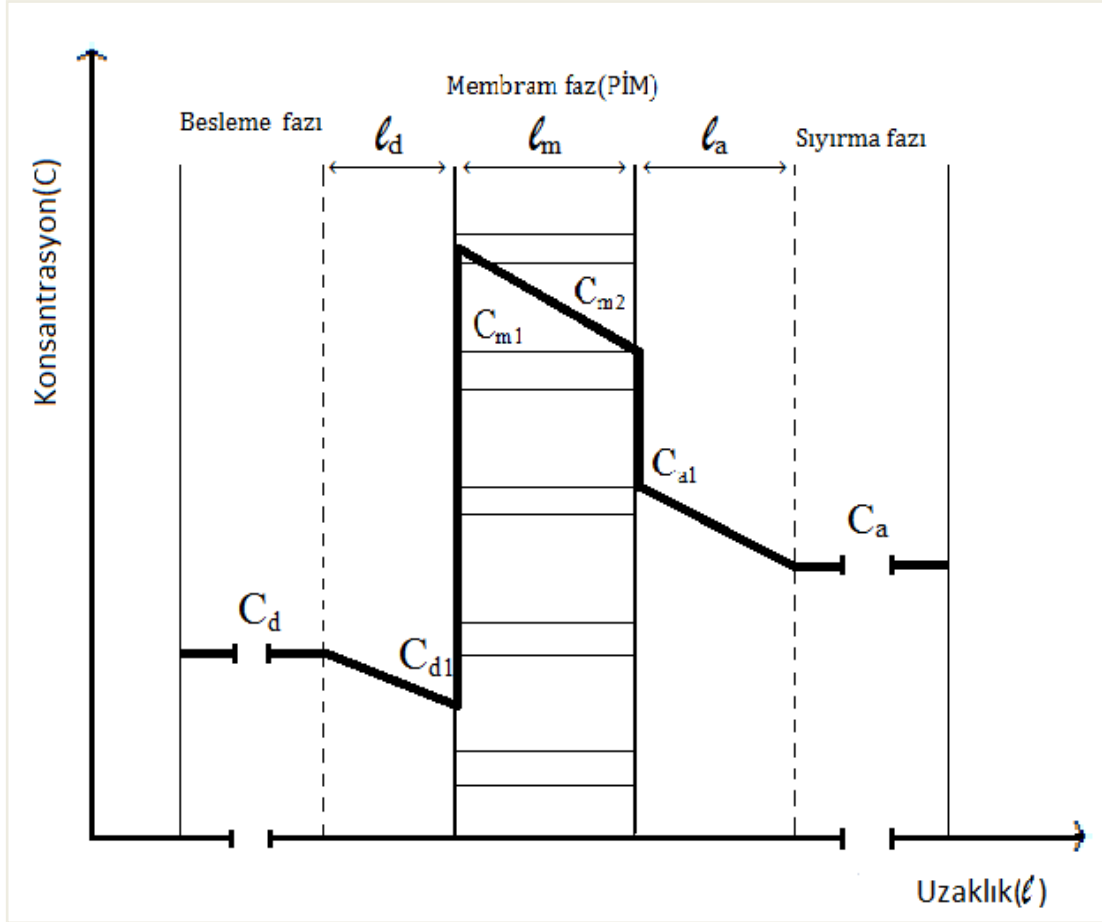
Membran aracılığıyla bir maddenin taşınımı, iki farklı difüzyon ile gerçekleşmektedir. Bunlar; atlamalı difüzyon ve taşıyıcı/kompleks difüzyonudur. Birinci difüzyon türünde, yani taşıyıcıların polimer destek maddesine bağlandığı sabitlenmiş taşıyıcı membranlarda, taşıyıcılar membran içerisine sabitlenmiş ve taşıyıcılar arasındaki mesafe yeterince yakın olduğundan taşınacak tür bir taşıyıcıdan diğer taşıyıcıya atlayarak taşınır. Taşıyıcı/kompleks difüzyonunun olduğu ikinci mekanizmada, taşıyıcının ve kompleksin membran çözücüsünde serbest olarak hareket edebildiği varsayılmıştır. Bu mekanizma çoğunlukla DSM'ler için kullanılmış olmasına rağmen birçok araştırmacı tarafından DSM'ye benzerliği nedeniyle PİM içinde kullanılmıştır (Saf 2010). PİM'deki taşıyıcı/kompleks difüzyon mekanizması taşıyıcıya kıyasla

membranın yüksek miktarda çözücü içermesinden, taşıyıcının ve iyon-taşıyıcı kompleksin kolayca hareketine imkan vermesinden dolayı kabul görmektedir. Sıvı membranlarla ilgili çalışmaların çoğunda farklılıkların ortaya konması için kullanılan yöntemlere farklı isimler verilmiştir. Sıvı membran sistemleri besleme ve sıyırma çözeltileri ile bu çözeltilerle karışmayan bir membran çözeltisini içerir. Bu sistemler membranın hazırlanmasına göre değişik modellerle ifade edilirler (ESM, BSM, DSM vb.). Bu modellerde besleme fazındaki taşınacak tür (M) d/m arayüzeyine termodinamik şartların sonucu olarak difüzenir ve besleme fazından membran faza ekstrakte olur. Bu ekstraksiyon M'nin membranda çözünürlüğü veya membrandaki taşıyıcıyla (L) çeşitli şekillerde etkileşmesiyle gerçekleşebilir. M'nin L ile etkileşmesi sonucunda oluşan ML m/a arayüzeyine farklı termodinamik şartların sonucu olarak difüzenir ve ML'nin bozunmasıyla M sıyırma fazına bırakılır. Sıvı membran modellerinde taşınımın bu basit görünümüne rağmen taşınım kinetiğini tanımlamada genel bir model mevcut değildir. Gerçek bir membran prosesinin tanımlanmasında özel arayüzey prosesleri göz önünde bulundurulur. Sıvı membran taşınımını modellemek için diferansiyel ve integral yaklaşımlar kullanılmaktadır. Diferansiyel yaklaşımda besleme ve sıyırma fazında meydana gelen (difüzyon, kimyasal reaksiyon vs.) bütün olaylar göz ardı edilir. Transfer akısının ölçümü membranda veya membranın yüzeylerinde meydana gelen olaylara bağlıdır (Saf 2010).

İntegral yaklaşımda ise üçlü sıvı faz sistemi göz önünde bulundurulur. Yani madde giriş ve çıkışlarının olmadığı fakat diğer değişimlerin olduğu bir sistemdir. Bu yüzden sıvı fazların tamamındaki değişimler değerlendirilir. İntegral yaklaşım faz etkileşimlerinin birçok muhtemel tiplerini varsaydığı için çok karmaşıktır. Sıvı membranda taşınım kinetiği hem sistemde meydana gelen çeşitli kimyasal reaksiyonların kinetiği hemde çeşitli türlerin difüzyon hızının fonksiyonudur. DSM ve PİM'de taşınımın genel olarak Şekil 2.7'ye göre aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği ifade edilmektedir (Kislik 2010).

- 1- M'nin besleme fazdan durgun sınır tabakaya (ℓ_d) geçerek difüzyonu
- 2- Termodinamik şartların sonucunda M'nin d/m arayüzeyinde L ile etkileşimi
- 3- ML oluşumu ve bunun destek maddesi porlarındaki organik faz içerisinde dağılması

- 4- ML'nin destek maddesinin porlarındaki organik faz içerisinde (besleme faz tarafından sınırlı faz tarafına) l_m boyunca difüzyonu
- 5- Farklı termodinamik şartların sonucunda ML'nin m/a arayüzeyinde bozunması
- 6- M ve L'nin ayrılması ve M'nin sınırlı arafazda dağılması
- 7- M'nin durgun sınır tabakadan (l_a) difüzlenerak sınırlı faza geçmesi



Şekil.2.5. M türünün PİM'deki taşınımı için konsantrasyon profili (Kislik 2010)

PİM ile taşınım çalışmaları için çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanı basit kararlı hal taşınım modelidir. Bu model aşağıdaki varsayımlar üzerine geliştirilmiştir (Nghiem *et al.* 2006).

- i) Arayüzey ve sıvı faz reaksiyonlarının çok hızlı olması, sistemin çalışmaya başlamasıyla kimyasal dengenin eş zamanlı olarak kurulmasına neden olur.

- ii) Organik membran fazdaki L'nin konsantrasyonu M türünün konsantrasyonundan çok fazla ($[M] \ll [L]$) ise M'nin membran fazdaki konsantrasyonu taşıyıcı konsantrasyonu yanında edildiğinden membrandaki L konsantrasyonu sabit olarak kabul edilebilir.
- iii) Besleme fazdaki M konsantrasyonu sıfıra çok yakın bir değerde ise ML'nin m/a arayüzeyindeki konsantrasyonu d/m arayüzeyindeki konsantrasyonu yanında ihmal edilebilir.
- iv) Membran içerisine kütle taşınımı sadece Fick difüzyon yasasının sonucunda olur ve membran içerisinde ML'nin konsantrasyon gradyanı doğrusaldır.
- v) ML'nin d/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 türün (M) membrandan geçişi Danesi (1984) tarafından bildirilen metot ile hesaplanmıştır. İlk olarak, membranın besleme faz tarafındaki d/m arayüzeyine ve membranın kendisine Fick difüzyon yasası uygulanmıştır. Arayüzeyle ilgili difüzyon akısı, arayüzey kinetikleri olarak ifade edilmiştir. Akıyı tanımlayan üç eşitlik vardır. (Saf 2010)

1. d/m arayüzeyindeki akıyla ilgili olan eşitlik,

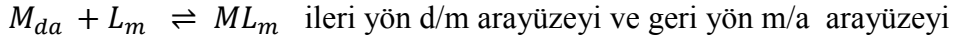
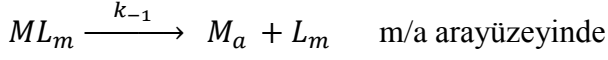
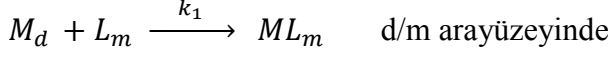
$$J_a = -D_a \frac{dC_M}{dx} \quad (2.45)$$

2. Arayüzeylerde gerçekleşen reaksiyonlara göre arayüzeysel akı eşitliği.

$$J_b = k_1 C_M - k_{-1} C_{ML} \quad (2.46)$$

Burada; varsayım (ii)'ye göre k_1 ve k_{-1} arayüzey reaksiyonlarının yalancı birinci mertebeden hız sabitleri, C_M d/m arayüzeyinin besleme fazı tarafındaki metal iyonları konsantrasyonunu, C_{ML} d/m arayüzeyinin membran tarafındaki metal türlerinin

konsantrasyonunu göstermektedir. Arayüzeylerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



3. m/a arayüzeyindeki akıyla ilgili olan eşitlik,

$$J_c = -D_c \frac{dC_{ML}}{dx} \quad (2.47)$$

D_c : ML'nin membrandaki difüzyon katsayısı.

Kararlı halde $J_a=J_b=J_c$ 'dir ve doğrusal konsantrasyon gradyanı varsayılmasıyla, membran akısı (J) için:

$$J = -D \frac{dC_M}{dx} \quad (2.48)$$

yazılabilir. Bu eşitliğin sınırlı integrali alınırsa,

$$J = -D \frac{\Delta C_M}{\Delta x} \quad (2.49)$$

elde edilir. Şekil 2.47'deki sistem için, kararlı halde membran içerisindeki ML konsantrasyonu sabit olduğundan membranın besleme tarafından ($x=0$) sınırlı tarafına ($x=\ell_m$) M türünün akısı için:

$$J = -D \frac{C_{m2} - C_{m1}}{\ell_m} \quad (2.50)$$

yazılabilir. M türünün d/m ve m/a arayüzeyindeki dağılma sabitleri konsantrasyondan bağımsız ve sabit olduğu kabul edilirse denge ifadesi:

$$K_M = \frac{C_{m1}}{C_{d1}} \text{ veya } K_M = \frac{C_{m2}}{C_{a1}} \quad (2.51)$$

yazılabilir. Eşitlik 2.51'den C_{m1} ve C_{m2} çekilerek eşitlik 2.50'de yerlerine yazılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa akı için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$J = \frac{DK_M}{\ell_m} (C_{d1} - C_{a1}) \quad (2.52)$$

Şekil 2.7'deki ℓ_d ve ℓ_a sınır tabakalarında difüzyon direnci yoksa $C_{d1}=C_d$ ve $C_{a1}=C_a$ alınabilir. Ayrıca $C_a \ll C_d$ olması durumunda son eşitlik;

$$J = \frac{DK_M}{\ell_m} C_d \quad (2.53)$$

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

$$J = PC_d \quad (2.54)$$

Akının membran yüzey alanına (A), besleme fazı hacmine (V) ve besleme fazdaki türlerinin konsantrasyonuna bağlılığını gösteren eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$J = -\frac{dC}{dt} \times \frac{V}{A} \quad (2.55)$$

Bu eşitlikte akı yerine Eşitlik 2.54'den eşiti yazılır ve integrali alınır;

$$\ln \frac{C}{C_0} = - \frac{A}{V} P t \quad (2.56)$$

organik membranın geçirgenliğinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik elde edilmiş olur. Bu eşitliğe göre zamanla $\ln(C/C_0)$ arasında çizilen doğrunun eğiminden geçirgenlik hesaplanabilir. Ayrıca taşınım kinetiği birinci mertebeden eşitliklere uyduğu için aşağıdaki eşitlikler de yazılabilir.

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (2.57)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (2.58)$$

Eşitlik 2.56 ve 2.58 karşılaştırılırsa geçirgenlikle hız sabiti arasındaki ilişkinin;

$$P = \frac{V}{A} k \quad (2.59)$$

şeklinde olduğu görülebilir. Eşitlik 2.56 veya 2.59'a göre hesaplanan geçirgenlikten faydalanılarak eşitlik 2.54'den akı hesaplanabilir.

2.7. Literatür Taraması

Wang ve ark. (2000), Aliquat 336 içeren PVC destekli membran kullanarak hidroklorik asitli sulu ortamdan Cu(II) ve Cd(II)'nin ekstraksiyonunu çalışmışlardır. Ekstraksiyon üzerine membran kalınlığının, bileşiminin ve membran yüzeyinin etkisini incelemiştir. Asidik ortamda Cd(II)'nin $CdCl_3^-$, Cu(II)'nin $CuCl_3^-$ şeklinde bulunduğunu söyleyerek, miktarca fazla olan Cd(II)'nin Cu(II)'den daha hızlı taşındığını ifade etmişlerdir.

Walkowiak ve ark. (2000), Cr(VI)'nin asidik sulu ortamdan uzaklaştırmasını araştırmışlar, TOA içeren PİM ile 30 saatlik taşınım sonunda 1ppm olan Cr(VI) miktarını 0,01ppm'e indirmeyi başarmışlardır. PİM ve DSM ile asidik sulu ortamdan Cr(VI) ve Cr(III) arasındaki rekabetçi taşınımı incelemişler ve TOA içeren PİM ile Cr(VI)/Cr(III) ayırma oranını 4800 bulmuşlardır. Aynı zamanda sulu asidik ortamda bulunan Zn(II), Cd(II) ve Cr(VI) arasındaki rekabetçi taşınımı TOA içeren PİM ile araştırmışlardır. Metal iyon taşınımı için seçicilik sırasının $\text{HCrO}_4^- > \text{CdCl}_4^{2-} + \text{CdCl}_3^- > \text{ZnCl}_4^{2-} + \text{ZnCl}_3^-$ şeklinde olduğunu söylemişlerdir.

Aguilar ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada ticari olarak satılan Kelex 100'ü PİM ve DSM sistemlerinde taşıyıcı olarak kullanarak Cd(II) ve Pb(II)'nin taşınımını çalışmışlardır. Her iki membran sisteminin performansını karşılaştırarak ortamın pH'sının, membran kalınlığının ve taşıyıcı konsantrasyonunun geçirgenlik üzerine etkisini incelemişlerdir. Pb(II) iyonlarının PİM ile oldukça iyi taşındığını belirtmişlerdir. Ayrıca membrandaki ayırma için uygun deneysel şartları belirlemek amacıyla çözücü ekstraksiyon çalışması yapmışlardır. Deneyledeki verileri kullanarak DSM ve PİM sistemlerindeki Cd(II) ve Pb(II)'nin taşınımı için bir matematiksel model geliştirmişlerdir.

Kozłowski ve ark. (2002), radyoaktif olan ^{137}Cs , ^{90}Sr ve ^{60}Co 'ın atık sulardan uzaklaştırılmasının yanı sıra Cr(VI), Cd(II) ve Zn(II) gibi toksik metal iyonlarının asidik klorlu sulu ortamdan PİM ile taşınımını çalışmışlardır. Destek maddesi olarak CTA ve plastikleştirici olarak o-nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanan PİM'de anyonik metal türleri kompleksi için taşıyıcı olarak tri-n-oktilamin, katyonik metal türleri içinse dibenzo-21-crown-7, tersiyer bütül-dibenzo-21-crown-7 ve dinonilnaftalen sülfonik asid'i kullanmışlardır. Cr(VI)'nin çinko ve kadmiyum klorür iyonlarına göre daha seçici olarak uzaklaştırıldığını bulmuşlardır. Taşıyıcı olarak dinonilnaftalen sülfonik asit ve dibenzo-21-crown-7 karışımını kullandıklarında seçiciliği $\text{Cs(I)} > \text{Sr(II)} > \text{Co(II)}$ olarak elde etmişlerdir.

Kozłowski ve Walkowiak (2002), PİM ile sulu asidik ortamdan Cr(VI)'nin seçimli olarak ayrılmasını çalışmışlardır. Optimum PİM bileşimini, destek maddesi olarak %41 CTA, taşıyıcı olarak %23 TOA ve plastikleştirici olarak %36 ONPE olarak belirlemişlerdir. Çalışmada geçirgenlik katsayısı ve başlangıç akı değerlerinin besleme fazın pH'ın artmasıyla doğrusal bir azalma gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca başlangıç akısının Cr(VI) konsantrasyonu ile arttığını gözlemlemişler ve d/m arayüzeyindeki TOA ile Cr(VI)'nin etkileşiminin birinci dereceden reaksiyonlara göre hesaplayarak belirtmişlerdir. Cr(VI), Cd(II), Zn(II) ve Fe(III)'ün bulunduğu sulu asidik ortamda Cr(VI) ve Cd(II)'nin %99 oranında seçimli olarak ayırmayı başarmışlardır.

Gardner ve ark. (2004), farklı selüloz türevi içeren destek maddeleri ile farklı PİM'ler hazırlamış ve bunların özelliklerini CTA'dan yapılmış membran ile kıyaslamışlardır. Çalışmada taşıyıcı olarak bis-tert-butilsikloheksan-18-crown-6 ve destek maddesi olarak selüloz türevleri olan CAP, CAB ve CTB'yi kullanarak PİM ile K⁺ iyonunun taşınımını incelemişlerdir. K⁺ iyonunun taşınımının destek maddesindeki zincir sayısının artışı ile azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca elde edilen PİM'in asidik ortamda hidroliz olup olmadığını incelemiş, kullanılan destek maddesinin türüne ve ortamın pH'sına bağlı olarak membran kararlılığının etkilendiğini ifade etmişlerdir.

Mohapatra ve ark. (2004), NPOE, crown eter, ve CTA'dan oluşan PİM elde ederek Sr(II) iyonlarının sulu nitratlı ortamdan taşınımını çalışmıştır. Taşınım üzerine membran kalınlığının etkisini, plastikleştirici türünün ve konsantrasyonunun etkisini ve besleme fazın pH'sının etkisini incelemişlerdir. Sr(II) için seçicilik çalışması yapılarak UO²⁺, Zr⁴⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Ru³⁺, Pd²⁺, Ba²⁺ ve Cs⁺ metallerin içerisinde Sr(II) iyonu 24 saatte yaklaşık olarak %70'in seçimli olarak uzaklaştırılabildiğini bulmuşlardır.

Kozłowski ve Walkowiak (2005), tersiyer amin ve kuarterner amonyum tuzu içeren PİM ve DSM ile Cr(VI)'nin asidik ortamdan bazik ortama taşınımını çalışmışlardır. Cr(VI)'nin başlangıç akı değerinin farklı zincir uzunluğuna sahip tersiyer aminlerin oktanol-su sistemindeki dağılma katsayısının logaritması ile doğrusal olarak azaldığını bulmuşlardır. Destek maddesi olarak CTA yerine PVC kullanıldığında kromat

iyonlarının daha düşük bir hızda taşındığını, farklı plastikleştiricinin kullanılmasıyla da Cr(VI)'nın başlangıç akılarındaki azalmanın o-nitrofenil pentil eter > bis(2-etilheksil)adipat > dibütil ftalat şeklinde olduğunu belirlemişlerdir. Cr(VI)'nın taşınım çalışmaları PİM, DSM ve BLM gibi farklı membran türleri ile gerçekleştirilmiş, en yüksek geçirgenlik katsayısı değerinin DSM'de olduğunu bulmuşlardır. PİM ve DSM ile tekrarladıkları deneylerde PİM'in DSM'den daha kararlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Nghiem ve ark. (2006), yazdıkları derlemede; membran proseslerinden, sıvı membranlardan ve çeşitlerinden, PİM ile gerçekleştirilen küçük organik maddelerin ve çeşitli metal iyonlarının ekstraksiyonundan ve taşınımından kapsamlı bir şekilde bahsetmişlerdir. PİM'in kararlılığına, seçiciliğine ve taşınım hızına etki eden faktörleri belirlemişlerdir. Bu faktörlerden; polimer destek maddesinin etkisi, plastikleştiricinin türü, konsantrasyonu, viskozitesi ve dielektrik sabitinin etkisi, asidik, bazik, nötral, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcıların etkisini ayrıntılı bir şekilde açıklamışlardır. Devamında farklı deneysel şartlardaki taşınım çalışmalarına örnekler vermişlerdir. Ayrıca PİM'de gerçekleşen taşınım için matematiksel modellemeler yapıldığını ve bunun oldukça kompleks matematiksel işlemler içerdiğini yazmışlardır.

Kozłowska ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada taşıyıcı olarak D2EHPA, Cyanex®272, 301 ve 302 kullanmışlardır. Bu taşıyıcıların katyonların seçicilik ve taşınım etkinliği üzerine etkilerini araştırmışlar, Cyanex®301 ve 302'nin Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) için seçiciliklerinin Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) şeklinde olduğunu belirtmişler. Ayrıca PİM ile Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) iyonlarının taşınımına plastikleştirici türünün etkisini incelemişlerdir. Metal iyonlarının başlangıç kütle akısındaki hızın kullanılan plastikleştirici türüne göre ONPOE> TOF >DOA şeklinde olduğunu göstermişlerdir. Aynı zamanda plastikleştiricilerin viskozitelerinin de taşınım için önemli olduğunu söylemişlerdir. PİM ile teknolojik çamurdan Pb(II)'nin %92'sini, Cd(II)'nin ise %96'sını uzaklaştırmışlardır.

Fontas ve ark. (2007), PİM ile metal iyonlarının kolaylaştırılmış taşınım mekanizmasını, akı ölçümlerini temel alarak ve molekül içi etkileşimler ile difüzyona duyarlı yeni bir

teknikle incelemiştir. Bunun için taşıyıcı olarak Aliquat 336 ve Lasalocid A içeren aynı bileşimdeki DSM ve PİM'lerin metal iyonlarını taşıyabilme yeteneklerini kıyaslamışlardır. Akı ve FCS ölçümleriyle tüm PİM sistemlerinde akının oluşabilmesi için membrandaki ekstraktantın belirli bir eşik derişim değerine sahip olması gerektiğini ve plastikleştiricinin kimyasal yapısının metal iyonunun akısı üzerine etkili olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen deneysel verilere göre PİM'in bileşenleri arasında kimyasal bir etkileşimin olduğunu ifade ederek, akının plastikleştirici viskozitesi ve dielektrik sabitine bağlı olduğunu söylemişlerdir.

Pospiech ve Walkowiak (2007), polimer içerikli membran ile klorür içeren çözeltiden Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin uzaklaştırılmasını incelemiştir. Membranda taşıyıcı olarak TOA ve TIOA kullanmışlardır. Çalışmada öncelikli olarak farklı amin türleri için Co(II) ve Cu(II)'nin geçirgenlik ve akı değerlerini hesaplamışlar ve en yüksek akı değerini TIOA'da elde etmişlerdir. Ayrıca metal iyonlarının taşınımına ve seçiciliğine asit konsantrasyonunun etkisini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda Co(II) ve Cu(II)'nin uygun şartlarda besleyici fazdan sıyırma fazına taşınımını olduğunu, Ni(II)'nin ise aynı şartlarda taşınmadığını görmüşlerdir. Ayrıca Co(II) ve Cu(II)'nin taşınımının besleme fazındaki HCl konsantrasyonunun artmasıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

Pont ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada, PİM ile Cd iyonlarının taşınımını çalışmışlardır. Membran destek maddesi olarak CTA, plastikleştirici olarak NPOE ve taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanmışlardır. Cd iyonunun taşınımına taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve miktarı gibi membran bileşiminin etkisi incelemiştir. Diğer taraftan Cd'un taşınımına Ni, Cu ve Pd gibi metallerin etkisini araştırmışlardır. Sonuç olarak besleme fazında Cl⁻ iyonlarının bulunmasının Cd'un ekstraksiyonu için gerekli olduğunu, ancak metal iyonlarının taşınımı için hem NaCl'nin hemde HCl'nin ortamda bulunması gerektiği sonucuna varmışlardır.

Kolev ve ark. (2009), taşıyıcı olarak PVC membran içerisine konulmuş olan %45 D2EHPA içeren PİM yaparak Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Fe(II)'nin bulunduğu sulu ortamdan Zn(II)'nin seçimli olarak uzaklaştırılmasını çalışmışlardır. Taşınım hücresi ile

gerçekleştirilen çalışmalarda Zn(II) akısının DSM'dekine benzer olduğunu sonucuna varmışlardır. Özellikle D2EHPA'nın PVC destekli membranlarda plastikleştirici gibi davrandığı sonucuna varmışlardır.

Kozłowski ve Kozłowska (2009), taşıyıcı olarak PNP lariat eter ve türevleri, plastikleştirici olarak ONPPE ve destek maddesi olarak CTA kullanarak hazırladıkları PİM ile nitratlı ortamdan Pb(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının taşınımını çalışmışlardır. Taşınım üzerine fosfaza-16-crown-6 eter (PNP-lariat eter) molekülündeki moleküler grupların etkisini, sıvı faz bileşenlerinin ve membran faz bileşenlerinin etkisini incelemiştir. Farklı moleküler gruba sahip PNP lariat eterlerdeki seçicilik Pb(II)>Cd(II)>Zn(II) şeklinde iken, bir diğer farklı grupları içeren lariat eterler için seçiciliğin Zn(II)>Cd(II)>Pb(II) şeklinde olduğunu bulmuşlardır. Sonuç olarak PİM'in etkinliğinin ve seçiciliğinin sadece destek maddesinin çeşidine ve plastikleştiriciye bağlı olmadığını aynı zamanda kullanılan makrosiklik yapıların durumuna da bağlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Ulewicz ve ark. (2009), tarafından yapılan çalışmada imidazol azatiazakrown eter bileşiğinin ekstraktant olarak kullanımı ile Zn(II), Cd(II), Pb(II) iyonlarının sulu nitrat çözeltilerinden ekstraksiyonu çalışılmıştır. Çalışmada polimer içerikli membran çözeltilisine 18 karbonlu azatiazakrown eter bileşiği doplanmıştır. Çalışmadaki seçicilik Pb(II)>Zn(II)>Cd(II) sıralaması ile elde edilmiş ve maksimum kütle akısı değeri 1,265mmol/m²s olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hidrofilik ve lipofilik balans (HLB) çerçevesinde incelenmiştir. Pb(II) ve Zn(II)'ye ait başlangıç kütle akısı azatiazakrown etere bağlı HLB değeri arttıkça arttığı gözlenmiştir.

Guo ve ark. (2012), tarafından gerçekleştirilen çalışmada bifonksiyonel iyonik sıvıların ekstraktant olarak kullanıldığı Poli(viniliden florin-co-tetrafloroethilen) temelli PİM'ler kullanılarak Cr(VI)'nin ekstraksiyonu incelenmiştir. Ekstraktant olarak (Bif-ILE) [trialkylmetilammonium][bis(2,4,4-trimetilfenil)-fosfinat] ([A336] [C272]), [trialkylmetilamonyum] [di-2-ethylheksilfosfinat] ([A336] [P204]) veya [trialkylmetilamonyum][di-(2-ethylheksil)orthofosfinat] ([A336][P507]), iyonik

plastikleştirici olarak 1-oktil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat veya tetrafloroborat ([C(8)mim][PF₆] veya [BF₄]) ve baz polimer olarak poly(vinylidene floride-co-tetrafluoroethilen) (PVDF) kullanılmıştır. Besleme ve sıyırma fazlarında kullanılan çözelti derişimlerinin ve pH'larının taşınım parametrelerini doğrudan etkilediği gözlenmiştir. Maksimum başlangıç kütle akısı 40,08 mmol/m²s olarak elde edilmiştir. Cyphos IL104 kullanılarak yapılan taşınım çalışmalarında elde edilen P ve J₀ değerlerinin diğer ekstraktantlardan daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Kaya ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada Cr(VI) iyonlarının polimer içerikli membranlar kullanılarak ekstraksiyonu 5,17-di-tert-butil-11-piperidinometil-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene bileşikleri ekstraktant olarak kullanımı ile gerçekleştirilmiştir. CTA içeren membranların yapımında 2-NPOE plastikleştirici olarak kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar FT-IR spektroskopisi ile moleküler karakterizasyonu ve AFM mikroskopi ile morfolojik özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimum taşınım koşullarını belirlemek için taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici konsantrasyonu, membran kalınlığı, besleme ve sıyırma fazının pH'ı gibi parametreler incelenmiştir. Çalışma neticesinde optimum kinetik parametreler tespit edilmiş ve P ve J₀ değerleri hesaplanmıştır. Sonuç olarak 6 saat içerisinde Cr(VI)'nın % 99,38 oranında taşınımı gerçekleştirilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler Merck, Fluka ve Acros firmalarından temin edilmiştir. Çalışmada Cd(II) ve Ni(II) kaynağı olarak kullanılan 200 ppm lik standart çözelti, 18 M H₂SO₄ (Sülfürik asit) ve 2 M KI (Potasyum iyodür) çözeltileri besleme fazı olarak kullanılmıştır. Sıyırma fazı olarak 0,5 M NH₃ (Amonyak) çözeltisi kullanılmıştır. PİM hazırlanmasında destek maddesi olarak PVC (Polivinil klorür), çözücü olarak THF (Tetrahidrofur), ekstraktant olarak TIOA (Tri izooktil amin), plastikleştirici olarak ONPPE(2-nitrofenil pentil eter), TEHP (tri (2- etilheksil)fosfat), 2-NPOE(2-nitrofenil oktil eter) kullanılmıştır. Membranın protonlanması için membranın 24 saat bekletildiği 0,1 M HCl çözeltisi kullanılmıştır.

3.2. PİM'lerin Hazırlanması

25 ml'lik ağzı kapaklı bir tüp içerisine 0,20 gram PVC konuldu, üzerine 20 ml THF eklendi ve manyetik karıştırıcı üzerinde 1200 dev/dk karıştırma hızında PVC tamamen çözünene kadar 1 saat karıştırıldı. Daha sonra belirlenen miktarda plastikleştirici (ONPPE, ONPPE, TEHP) eklenerek yarım saat karıştırıldı. PVC ve plastikleştiricinin iyice birbirleri ile karıştığından emin olduktan sonra belirlenen miktarda ekstraktant madde (TIOA) polimer çözeltisi ortamına eklendi ve çözelti yarım saat daha karıştırıldı. Elde edilen homojen polimer çözeltisi 20 cm çaplı petri kabına döküldü üzeri süzgeç kağıdı ile kapatılarak 30 °C'ye ayarlanan etüvde THF'in tamamen uzaklaşması için 24 saat bekletildi. 24 saat sonunda etüvden alınan membran soğuk ultra saf su ile petri kabından alındı. Birkaç kere ultra saf su ile yıkanarak safsızlıklardan arındırılan membran daha sonra 0,1 M HCl çözeltisi içerisinde 24 saat bekletildi. Böylece membran yapısında bulunan tersiyer aminin protonlanması ve ekstraksiyon yapabilir hale getirilmesi sağlanmış oldu.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

3.3.1. Besleme çözeltisi

200 ppm' lik standart Cd/Ni çözeltisinden 50 ml, molekül ağırlığı 166g/mol olan KI' den 83 g, 18 M sülfürik asitten 27,7 ml alınarak 1 litrelik balon jøjeye konuldu üzeri ultra saf suyla 1000 ml' ye tamamlandı. Böylece elde edilen çözeltide Cd/Ni derişimi 10 ppm, KI derişimi 0,5M, sülfürik asit derişimi 0,5 Molar olan besleme çözeltisi hazırlandı.

3.3.2. Sıyırma çözeltisi

13,38 M NH₃ çözeltisinden 37,36 mL alınarak 1 litrelik balon jøjeye konuldu. Üzeri ultra saf suyla 1000 mL' ye tamamlandı. Böylece sıyırma için kullanılacak 0,5 M NH₃ çözeltisi hazırlanmış oldu.

3.3.3. Membran yıkama çözeltisi

12,06 M HCl çözeltisinden 8,3 mL alınarak 1 litrelik balon jøjeye konuldu. Daha sonra üzeri ultra saf suyla 1000 mL' ye tamamlandı. Böylece membranı 24 saat süreyle bekleteceğimiz 0,1 Molarlık HCl çözeltisi hazırlandı.

3.4. Deneysel Yöntem

Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan ve bir gece boyunca 0,1 M HCl içerisinde bekletilen PİM difüzyon tipi ekstraksiyon hücresinin iki yarı hücrenin arasına itinalı bir şekilde yerleştirildi. Uygun konsantrasyonlarda hazırlanan besleme ve sıyırma çözeltileri, ilgili bölmelere konularak manyetik karıştırıcı üzerine Şekil 4.1'deki gibi konuldu. Her iki saatte bir her iki bölmeden 250 µL örnek alındı ve 25 mL'ye seyreltildi. Numune alma işlemine her iki saatte bir 8 saat boyunca devam edildi. Çalışma sonunda karıştırıcı durdurularak, çözeltiler boşaltıldı ve düzenek suyla iyice

çalkalanarak, daha sonra nitrik asit banyosunda bir gece bekletildi. Test hücresi, bir sonraki işlemde kullanılmak üzere tekrar musluk suyu ve ardından saf suyla iyice yıkandı ve kurutuldu. Alınan numuneler Agilent 7700 model indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS)' de analiz edilerek Cd(II) ve Ni(II) miktarları ppb cinsinden tayin edildi.



Şekil 4.1. Destekli sıvı membran hücresi

3.5. PİM Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey karakterizasyonu çalışmaları optimum membran bileşiminde hazırlanan PİM ile gerçekleştirilmiştir. Membranı oluşturan PVC, plastikleştirici ve taşıyıcının birbiri içerisindeki dağılımları hem homojen membran elde etmede hem de membranın taşınımının belirlenmesinde oldukça önemlidir. Bundan dolayı çalışmalarda kullanılan membranın yapısal olarak aydınlatılması çok önemlidir. Membranın yapısının aydınlatılması için membran kalınlığı MİTUTOYO marka mikrometre ile ölçülmüş ve membranın yüzeysel resmi Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ile çekilmiştir.

4. BULGULAR

Çalışmada Cd(II) iyonunun seçici ekstraksiyonu, simüle edilen Cd(II) ve Ni(II) içeren pil atıkları çözeltilerinden polimer içerikli membranlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membranın fiziksel özellikleri ve yüzey morfolojisini etkileyen plastikleştirici türü ve miktarı, ekstraktant miktarı, membran kalınlığı ve besleme fazındaki I konsantrasyonunun Cd(II) taşınımı üzerine etkisi incelenmiştir. Bu değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişken özellikleri sabit tutulmuş ve seçilen değişkenin Cd(II) taşınımı üzerine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Bütün çalışmalar oda sıcaklığında, besleme ve sıyırma fazlarının karıştırma hızları dijital olarak ayarlanabilen manyetik karıştırıcı vasıtasıyla 1200 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan membran yüzey morfolojisi ve kalınlık yönünden karakterize edilmiştir.

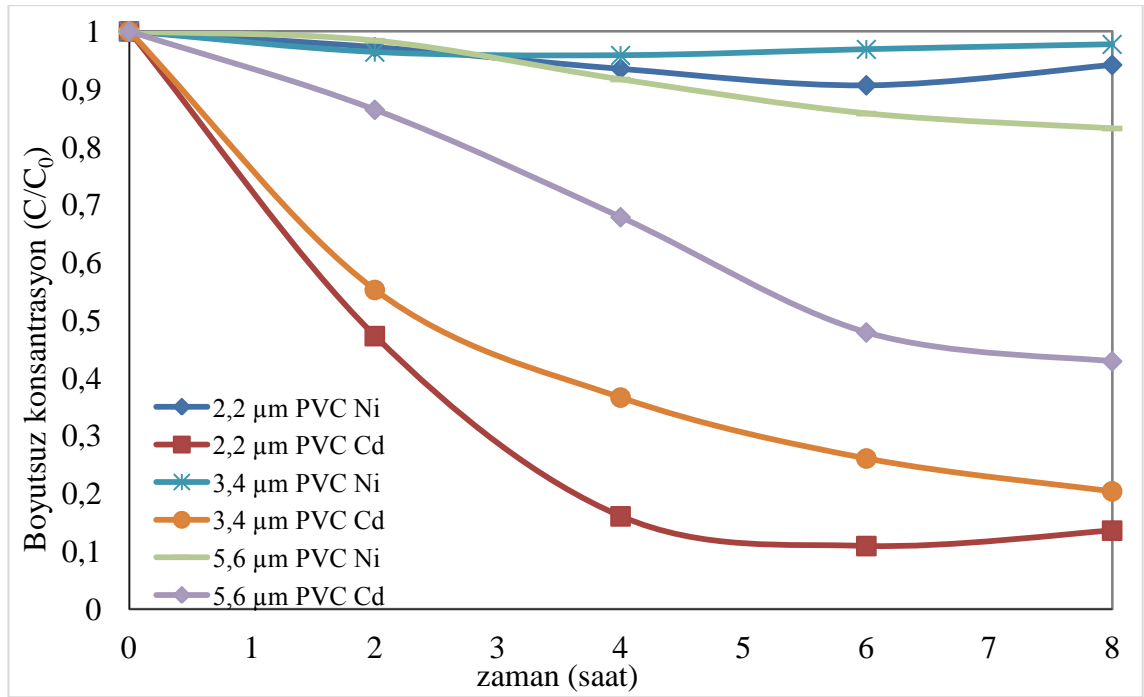
4.1. PİM Kalınlığı

Optimum membran kalınlığını bulmak için diğer PİM bileşenleri miktarı sabit tutularak PVC miktarı değiştirilmiştir. Böylece farklı kalınlıklarda PİM'ler elde edilmiş ve bu membranların simüle edilmiş pil çözeltilerinden Cd(II)'nin seçici ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Deney süresince elde edilen ekstraksiyon verimi yüzdesi ve geçirgenlik katsayısı ve başlangıç kütle akısı değerleri sırasıyla Şekil 4.1., Şekil 4.2., Şekil 4.3.,'de verilmiştir. Elde edilen veriler ışığında görülmüştür ki membran kalınlığı arttıkça Cd(II) ekstraksiyon verimi azalmaktadır. Buna mukabil Cd(II) iyonunun taşınımına ait geçirgenlik katsayısı ve başlangıç kütle akısına ait en yüksek değerler 150 mg PVC kullanılarak elde edilen ve kalınlığı (2,2 µm) olan membran ile elde edilmiştir. Elde edilen P ve J₀ değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Eşitlik 2.53'e göre membran kalınlığı ile başlangıç kütle akısı (J₀) arasında ters orantılı bir ilişki mevcuttur. Yapılan çalışmada 2,2, 3,4 ve 5,6 µm kalınlığında membranlar elde edilmiştir ve bu membranlardan en yüksek J₀ değerine sahip olan 2,2 µm kalınlığındaki, 150 mg PVC kullanılarak elde edilen PİM optimum membran olarak belirlenmiştir. Membran kalınlığını daha düşük seviyelere çekmek için 100 mg PVC içeren bir PİM'de parametrenin incelenmesi esnasında hazırlanmıştır. Ancak hazırlanan membranın fiziksel dayanımı çok düşük

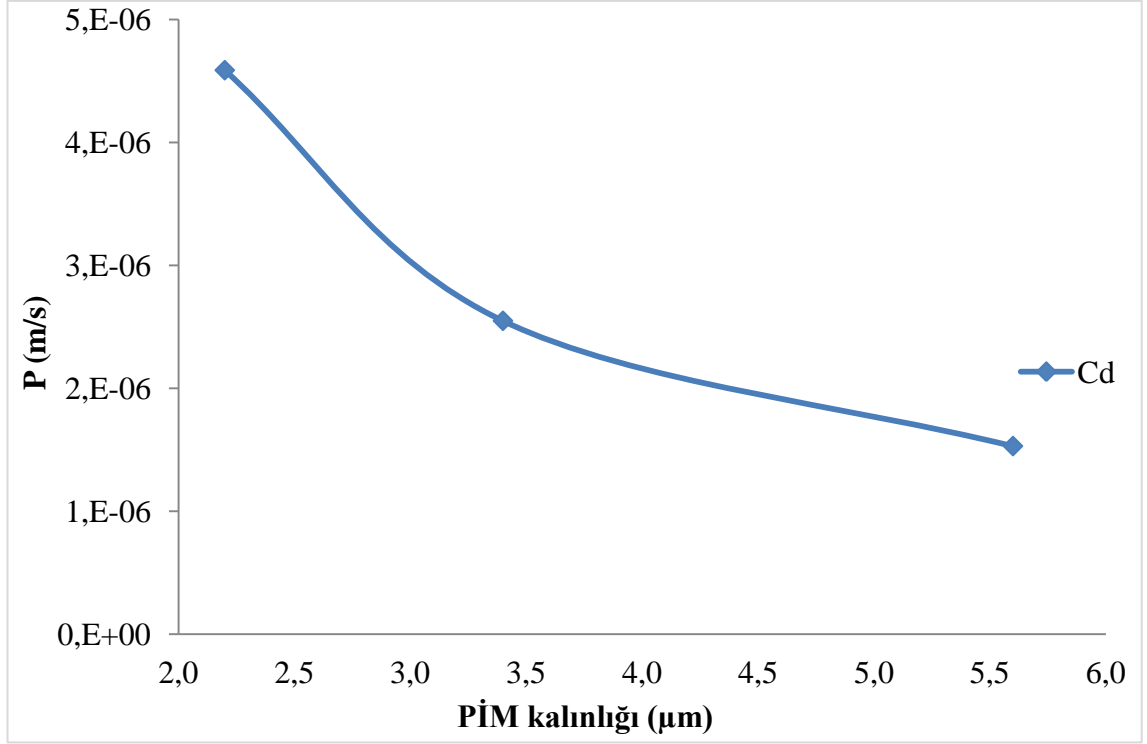
olduğundan dolayı taşınım deneylerinde kullanılmamıştır. Optimum membran kalınlığı ile ilgili elde edilen sonuçlar literatürde (Paugam and Buffle 1998), (Schow *et al.* 1996) ve (Saf 2010) tarafından yapılan deney değerleriyle karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1. PİM kalınlığının Cd(II) taşımına etkisi P ve J_0 değerleri.

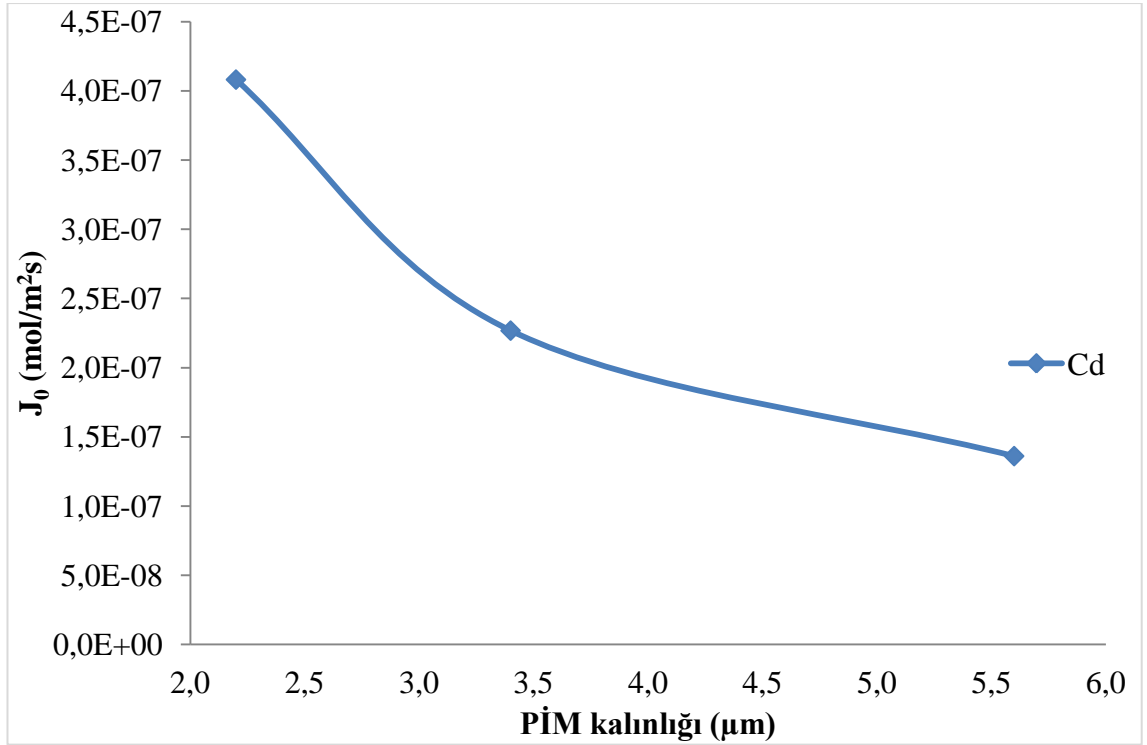
Parametre	150 mg PVC	200 mg PVC	300 mg PVC
Membran kalınlığı (μm)	2,2±0,45	3,4±0,55	5,6±0,55
P (m/s)	4,59x10 ⁻⁶	2,55x10 ⁻⁶	1,53x10 ⁻⁶
J (mol/sm ²)	4,08 x10 ⁻⁷	2,27 x10 ⁻⁷	1,36 x10 ⁻⁷



Şekil.4.2. Cd(II) ekstraksiyon verimine PİM kalınlığının etkisi



Şekil.4.3. Cd(II) geçirgenliğine (P) PİM kalınlığının etkisi



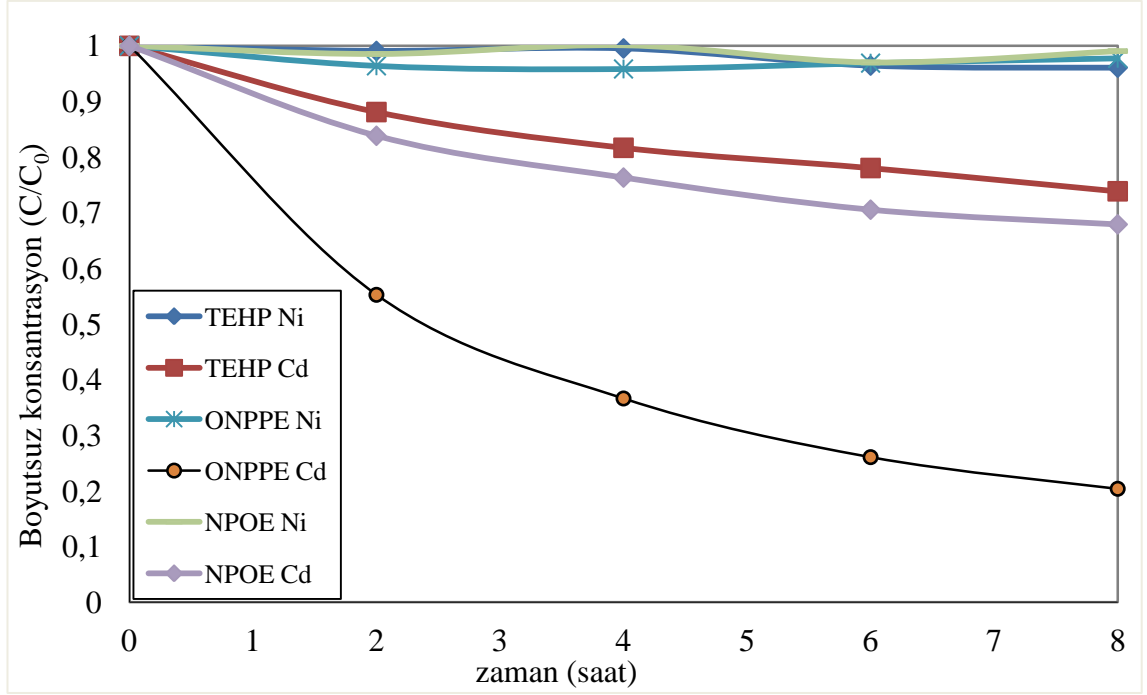
Şekil.4.4. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) PİM kalınlığının etkisi

4.2. Plastikleştirici Türü

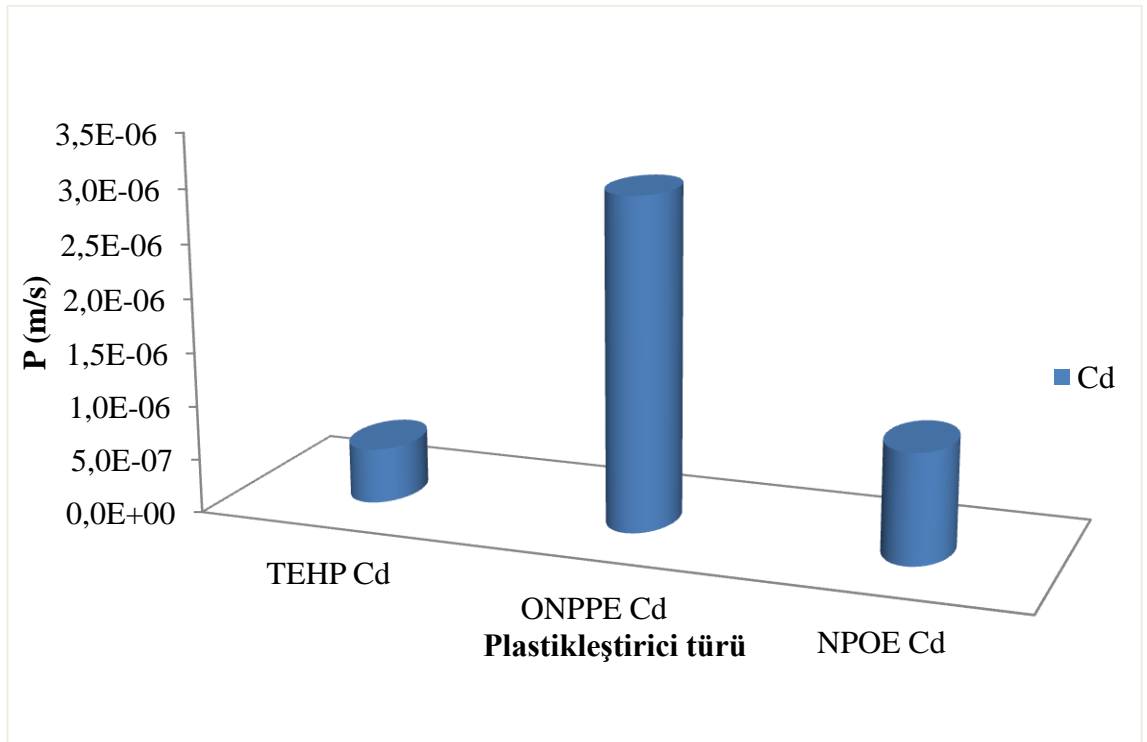
Optimum Cd(II) taşınımını sağlayacak PİM'i elde etmek için membran bileşimindeki plastikleştirici türü diğer PİM bileşenleri miktarı sabit tutularak değiştirilmiştir. Böylece farklı plastikleştiriciler ile üretilen PİM'ler elde edilmiş ve bu PİM'lerin pil çözeltilerinden Cd(II)'nin seçici ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Deney süresince elde edilen ekstraksiyon verimi yüzdesi ve P ile J_0 değerleri sırasıyla Şekil 4.4., Şekil 4.5. ve Şekil 4.6.,'da verilmiştir. Eter türevi olan ONPPE ve 2NPOE türü plastikleştiriciler çalışma şartlarımızda yüksek taşınım değerleri elde etmemizi sağlamışlardır. Buna mukabil tri(2-etilheksil) fosfat (THEP) kullanıldığında Cd(II) taşınımının çok yüksek olmadığı gözlenmiştir. PİM'de polimer zincirlerinin her biri moleküller arası kuvvetlerin çeşitli tiplerinin bir kombinasyonu tarafından bir arada tutulurlar. Bunların içerisinde, Van Der Waals kuvvetleri en yaygın olanıdır. Ancak bu kuvvetler çok zayıf ve belirgin değildir, polar etkileşimler ise çok güçlüdür ve molekülün yalnızca polar merkezleri arasında oluşur (Sears and Darby 1982). Yapılan son çalışmalarda; bir katı, esnek olmayan ince filmin kendi polimer matriksi içerisindeki üç boyutlu yapısı incelenmiştir. Polimer matriks içerisindeki bu üç boyutlu yapının katılığı hedef molekülün taşınımını olumsuz yönde etkiler (Flory 1953). Plastikleştiriciler PİM'nin yumuşaklığı ve esnekliğinin artırılması yanında metal türlerin membran içerisindeki taşınımlarında kütle akısını artırmak için kullanılır. Ayrıca Cd(II) iyonunun taşınımına ait P ve J_0 değerleri en yüksek ONPPE kullanılarak elde edilen ve kalınlığı (2,2 μm) olan membran ile elde edilmiştir. Elde edilen P ve J_0 değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Plastikleştirici türünün Cd(II) taşınımına etkisi P ve J_0 değerleri

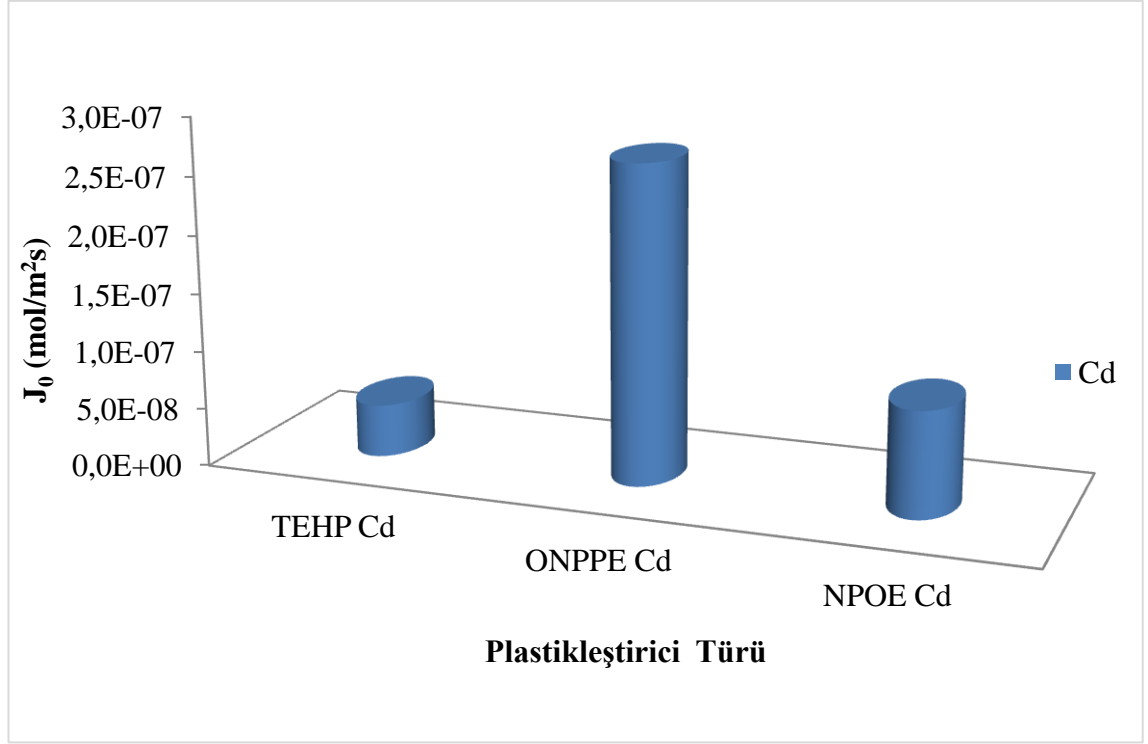
Parametre	TEHP	ONPPE	NPOE
P (m/s)	$5,10 \times 10^{-7}$	$3,06 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-6}$
J (mol/sm ²)	$4,53 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$9,07 \times 10^{-8}$



Şekil.4.5. Cd(II) ekstraksiyon verimine plastikleştirici türü etkisi



Şekil.4.6. Cd(II) geçirgenliğine (P) plastikleştirici türü etkisi



Şekil.4.7. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J_0) plastikleştirici türü etkisi

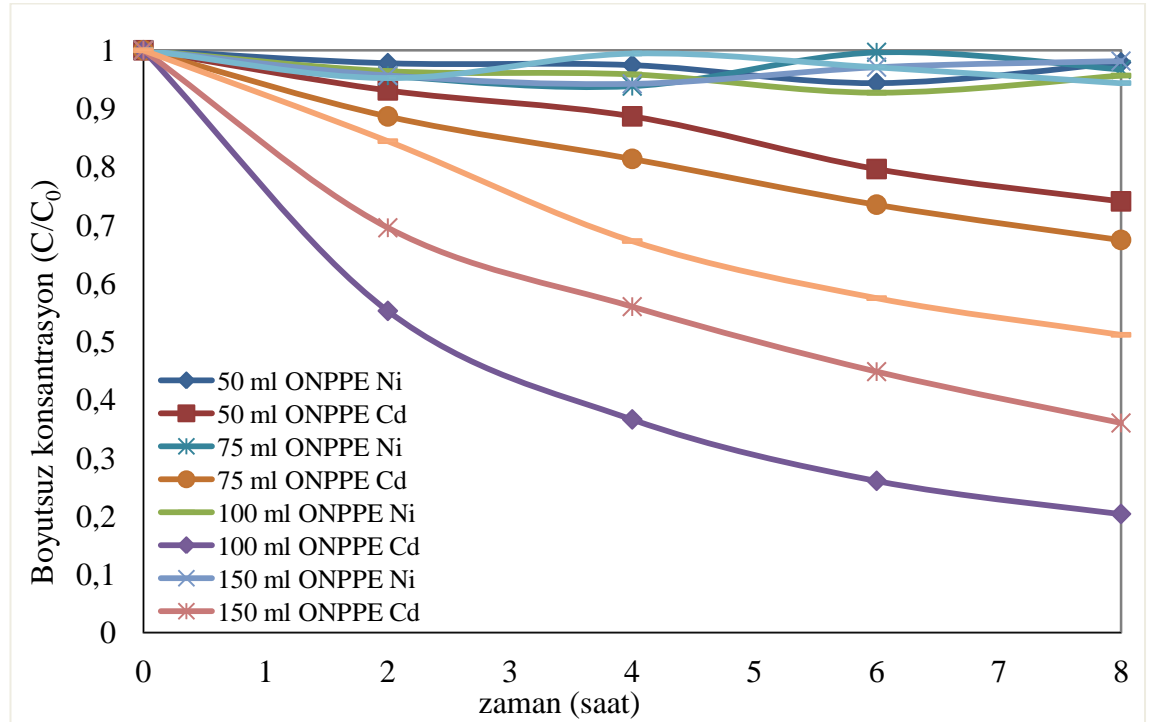
4.3. Plastikleştirici Miktarı

Membrana ilave edilen plastikleştirici miktarının etkisi optimum membran bileşimi ve optimum deney şartları altında araştırılmıştır. Bunun için diğer bileşenler sabit tutulup farklı miktarda plastikleştirici (ONPPE) içeren membranlar hazırlanarak Cd(II) taşınım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında yapılan hesaplamalarla geçirgenlik katsayısı, başlangıç kütle akısı değerleri ve 8 saat sonunda besleme fazından sıyırma fazına Cd(II) ekstraksiyonuna ait verimler Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.,'da verilmiştir. Plastikleştirici miktarının artışıyla membranda oluşan kompleksin hareketliliği artmaktadır ki, bu da Cd(II) iyonunun taşınım hızının artmasına sebep olmaktadır. Şekil 4.9'da görüldüğü gibi başlangıç kütle akısı değeri başlangıçta ONPPE miktarının artışıyla artmakta, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Azalmanın PİM yapısında oluşan aşırı jelleşmeye bağlı olduğu düşünülebilir. Bu durumun artan ONPPE miktarıyla birlikte taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen azalmadan ve membran kalınlığındaki değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir (Mohapatra *et al.* 2009, Saf 2010).

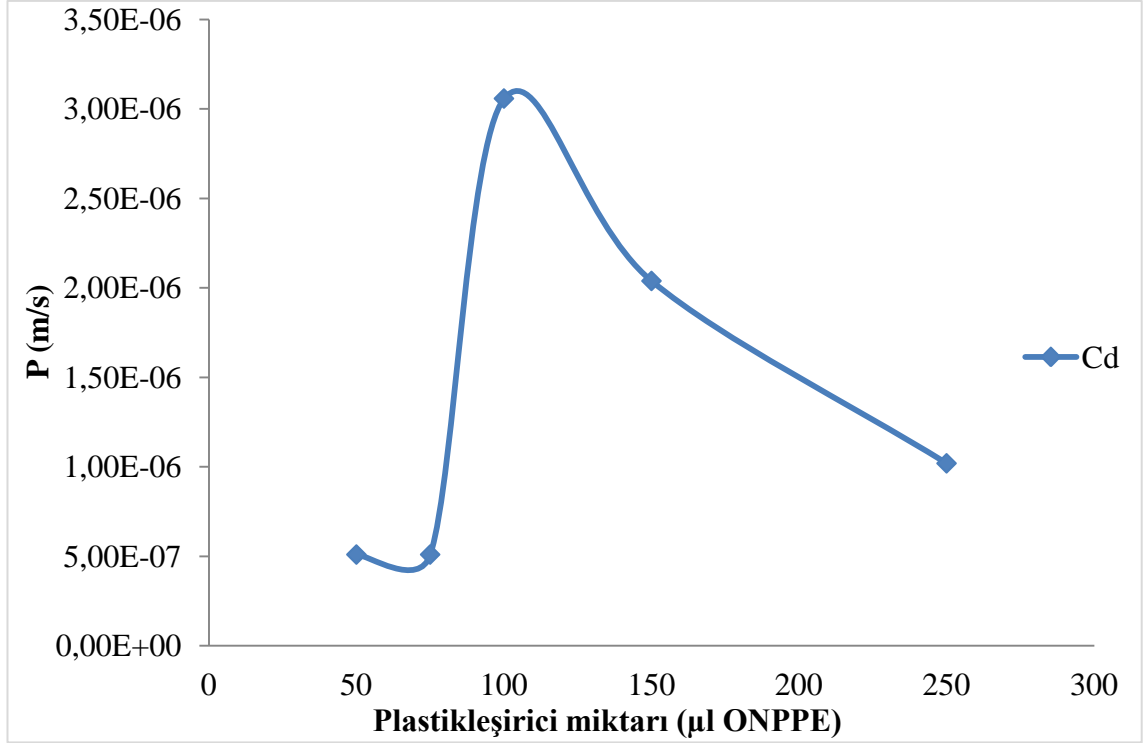
Ayrıca artan plastikleştirici miktarı ile birlikte plastikleştiricinin membrandan uzaklaşarak membran kararlılığını bozacağı ve taşımının azalacağı düşünülmektedir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar, Sugiura (1992) tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen verilerle uyum içerisindedir. Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde PİM bileşiminde 100 µL ONPPE kullanılarak üretilen membran optimum taşınım değerine sahip membran olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Plastikleştirici miktarının Cd(II) taşımına etkisi P ve J_0 değerleri

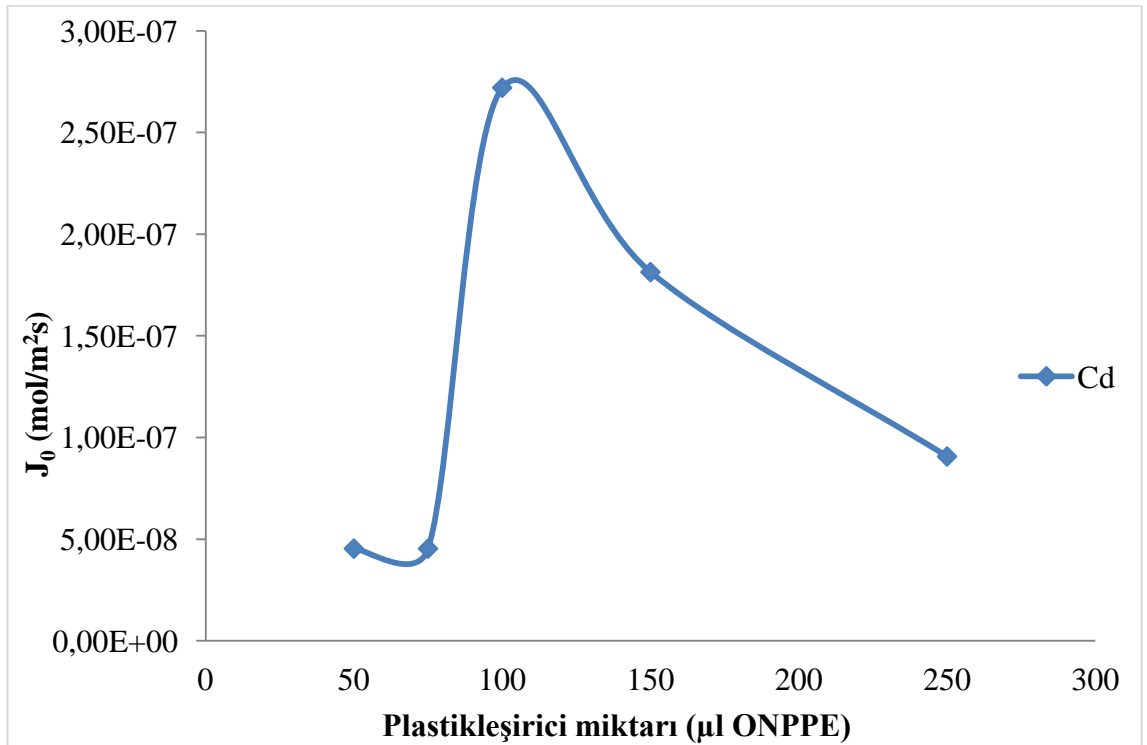
Parametre	50 ml ONPPE	75 ml ONPPE	100 ml ONPPE	150 ml ONPPE	250 ml ONPPE
P (m/s)	$5,10 \times 10^{-7}$	$5,10 \times 10^{-7}$	$3,06 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
J (mol/sm ²)	$4,53 \times 10^{-8}$	$4,53 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$1,81 \times 10^{-7}$	$9,07 \times 10^{-8}$



Şekil.4.8. Cd(II) ekstraksiyon verimine plastikleştirici miktarının etkisi



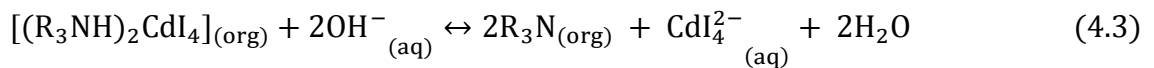
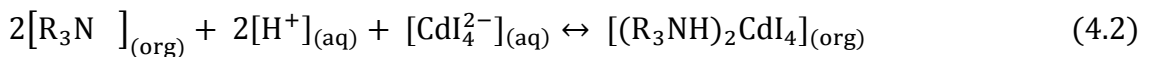
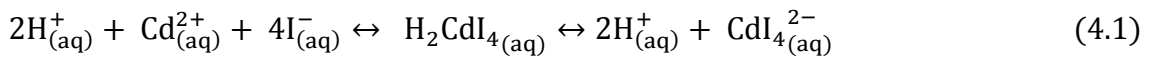
Şekil.4.9. Cd(II) geçirgenliğine (P) plastikleştirici miktarının etkisi



Şekil.4.10. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J₀) plastikleştirici miktarının etkisi

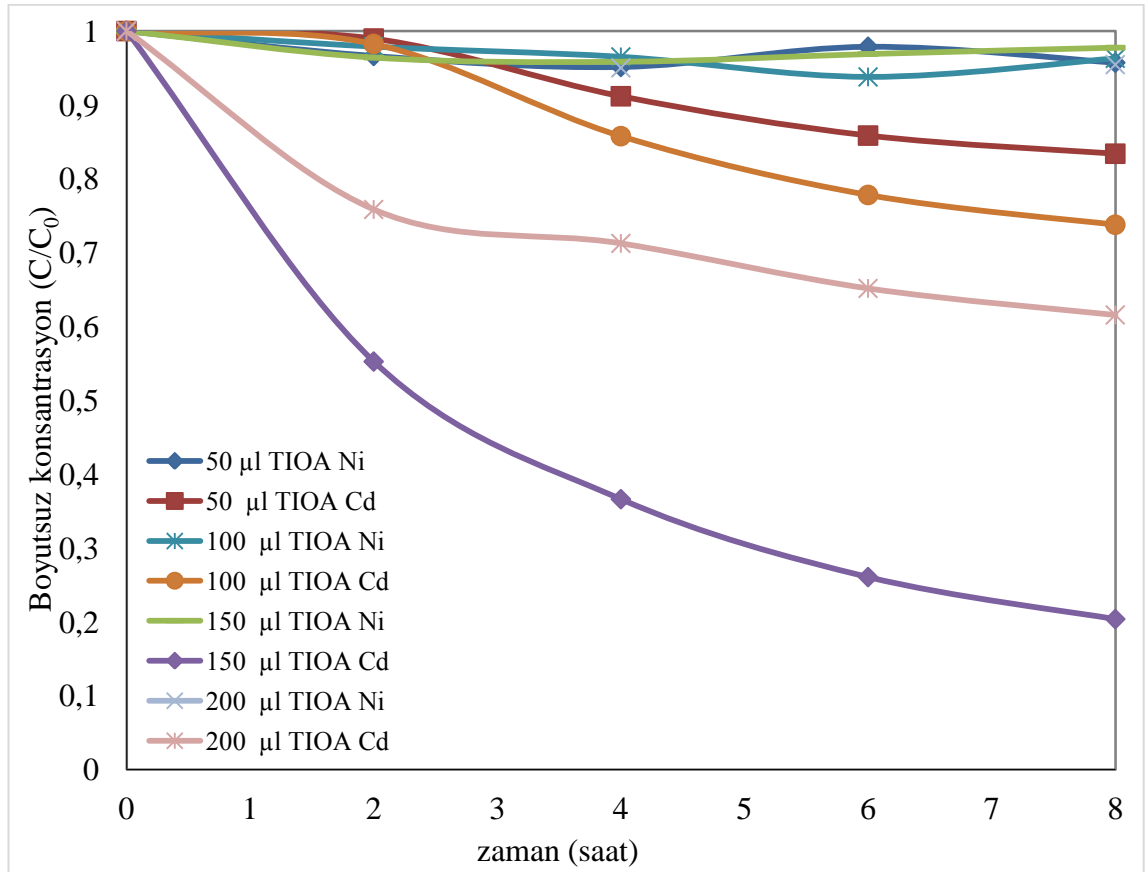
4.4. Ekstraktant Miktarı

Yapılan çalışmada triizooktil amin (TIOA) kadmiyumun iyotlu çözeltilerden ekstraksiyonunu sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Asidik ortamda Cd ve iyodür arasında oluşan anyonik kompleksler CdI_4^{2-} , CdI_3^- ’dür (Sönmez 2012). Sulu fazda oluşan anyonik kompleksler ile TIOA arasında gerçekleşecek ekstraksiyon reaksiyonları eşitlik 4.1, 4.2 ve 4.3’de verilmiştir. Optimum Cd (II) taşınımını sağlayacak PİM’i elde etmek için membran bileşimindeki ekstraktant (TIOA) miktarı değiştirilmiş diğer PİM bileşenleri miktarı sabit tutulmuştur. Böylece farklı miktarda TIOA içeren PİM’ler üretilmiş ve bu PİM’lerin simüle edilmiş pil çözeltilerinden Cd(II)’nin seçici ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Deney süresince elde edilen ekstraksiyon ve sıyırma verimi yüzdeleri, geçirgenlik katsayısı ve başlangıç kütle akısı değerleri sırasıyla Şekil 4.10., Şekil 4.11., Şekil 4.12.’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında görülmüştür ki membran bileşimindeki ekstraktant miktarının artması (4.2)’ye göre Cd(II) ekstraksiyonunu artırmaktadır. 150 µL TIOA kullanılarak elde edilen membranda en yüksek taşınım değerlerine ulaşıldığı Şekil 4.11 ve şekil 4.12’de görülmektedir. Ancak TIOA miktarı bu optimum değer üzerine çıktığında taşınım değerlerinin yeniden azaldığı gözlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar ışığında uzun zincirli alkil grupları içeren tersiyer aminlerin yüksek hidrofobisiteleri nedeniyle aşırı miktarda kullanımlarının sulu faz-PİM arayüzey kalınlığını optimum değerden saptırdığı rapor edilmiştir (Pospiech and Walkowiak 2007, Sönmez 2012). Değişen ara yüzey kalınlıklarının membran özelliklerine olumlu veya olumsuz etkisi Cd(II) taşınımının artması veya azalmasından anlaşılabilir. Bu neticeler doğrultusunda PİM’de kullanılacak optimum ekstraktant miktarı 150 µL TIOA olarak belirlenmiştir.

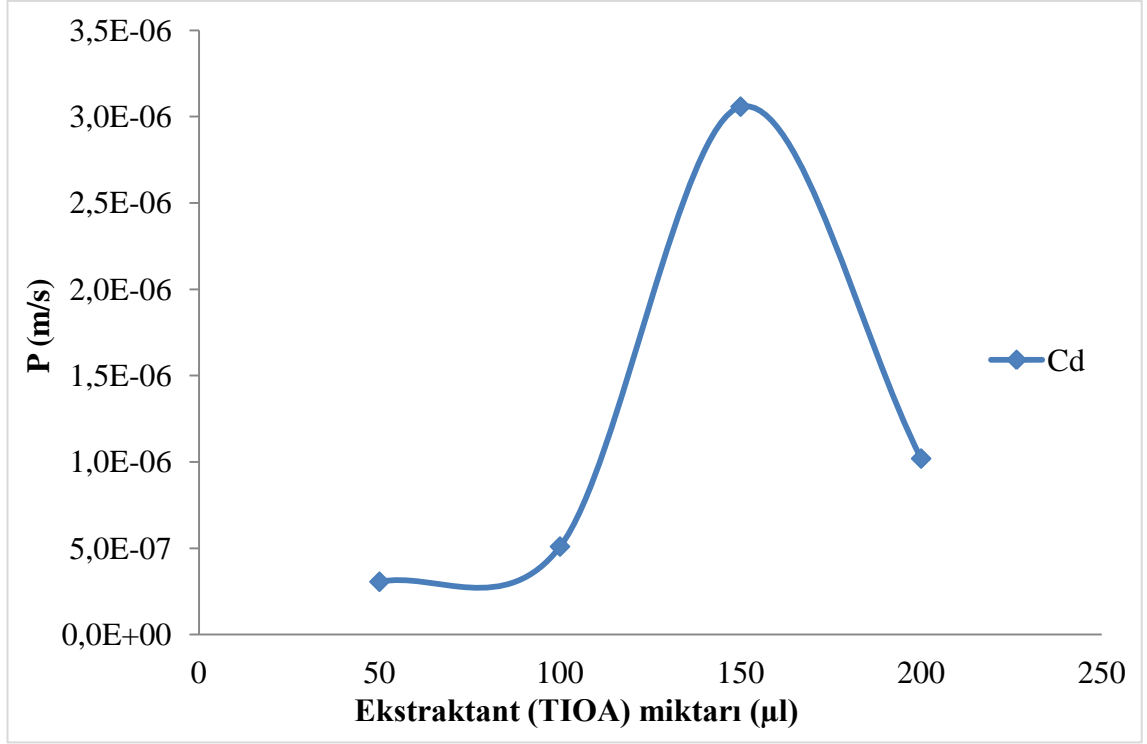


Çizelge 4.4. Ekstraktant miktarının Cd(II) taşınımına etkisi P ve J₀ değerleri

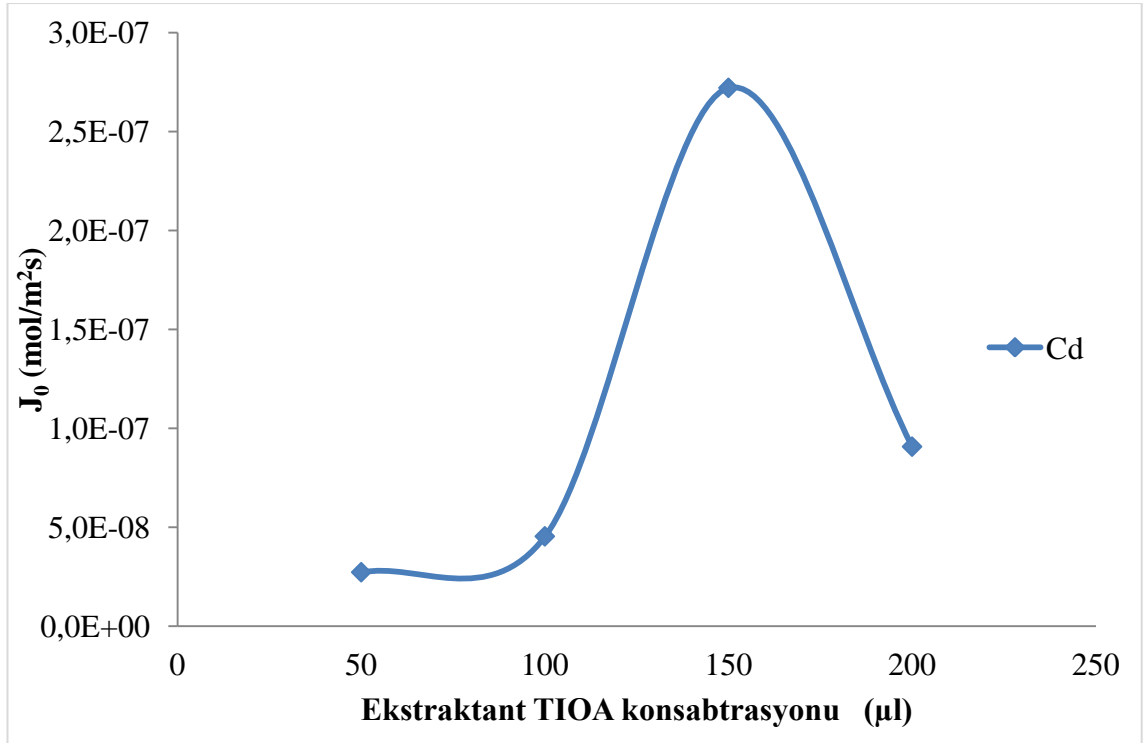
Parametre	50 ml TIOA	100ml TIOA	150 ml TIOA	200 ml TIOA
P (m/s)	$3,06 \times 10^{-7}$	$5,10 \times 10^{-7}$	$3,06 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$
J (mol/sm ²)	$2,72 \times 10^{-8}$	$4,53 \times 10^{-8}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$9,07 \times 10^{-8}$



Şekil.4.11. Cd(II) ekstraksiyon verimine ekstraktant miktarının etkisi



Şekil.4.12. Cd(II) geçirgenliğine (P) ekstraktant miktarının etkisi



Şekil.4.13. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J₀) ekstraktant miktarı etkisi

4.5. Optimum PİM Özelliklerinin Belirlenmesi

Elde edilen deneysel bulgular neticesinde optimum Cd(II) taşıma kapasitesine sahip PİM'nin temel bileşen miktarları ve türleri Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PİM 'nin temel bileşenleri

Parametre	Miktar veya Tür
Baz polimer Türü	PVC (yüksek molekül ağırlıklı)
Membran kalınlığı (µm)	2,2
Plastikleştirici türü	ONPPE
Plastikleştirici miktarı (µL)	100
Ekstraktant (TIOA) miktarı (µL)	150

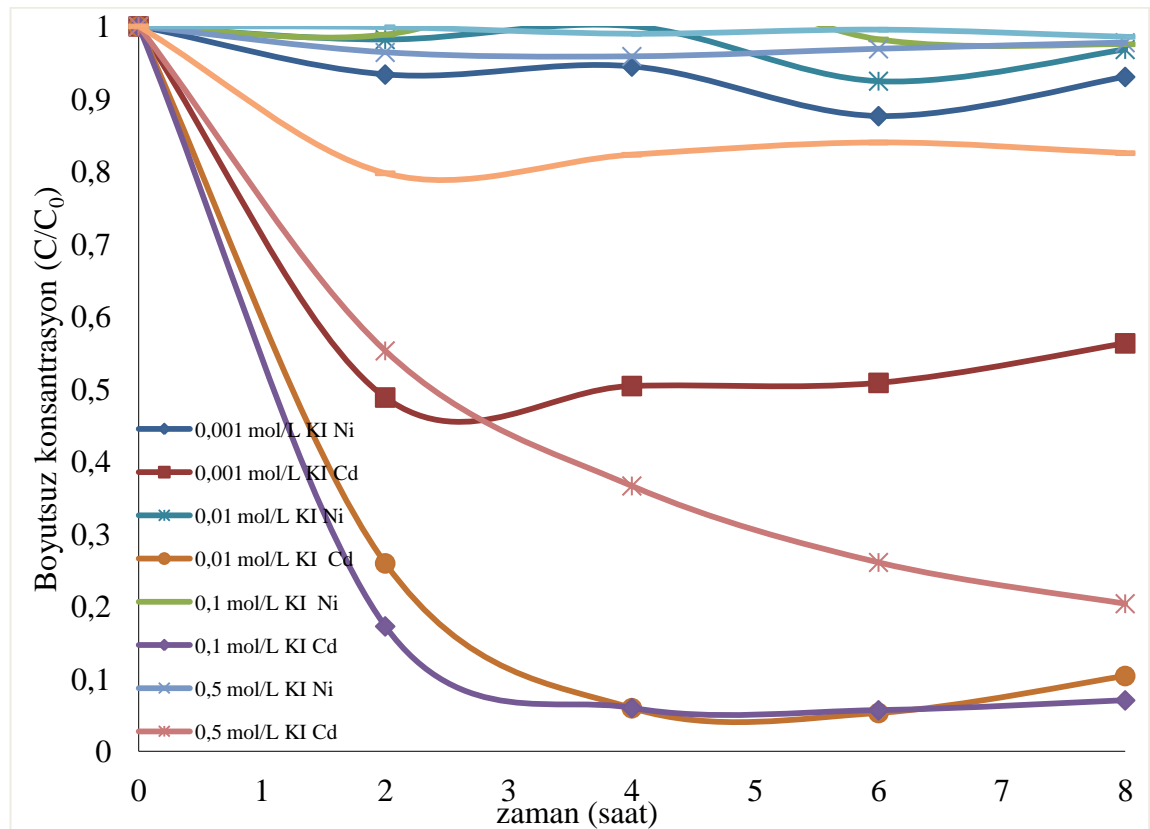
4.6. Besleme Çözeltisi KI Konsantrasyonu

Optimum membran parametreleri kullanılarak üretilen PİM ile optimum Cd(II) taşınımını sağlayabilmek için besleme fazındaki KI konsantrasyonu diğer besleme fazı özellikleri sabit tutularak bileşenleri değiştirilmiştir. Böylece farklı KI konsantrasyonlarında simüle edilmiş pil çözeltileri ile optimize edilmiş PİM kullanılarak Cd(II)'nin seçici ekstraksiyonu incelenmiştir. Deney süresince elde edilen ekstraksiyon verimi yüzdesi, geçirgenlik katsayısı ve başlangıç kütle akısı değerleri sırasıyla Şekil 4.13., Şekil 4.14., Şekil 4.15.,'de verilmiştir. Optimum membran koşullarında Cd(II) iyonunun taşınımını daha da artırabilmek için asidik sulu çözeltiye kompleksleştirici olarak eklenen KI konsantrasyonu deneysel olarak incelenmiştir. Diğer sulu çözelti özellikleri Sönmez ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışma doğrultusunda belirlenmiş ve taşınım üzerinde aşırı bir etkisinin olmayacağı düşünüldüğünden incelenmemiştir. Sulu çözeltideki I⁻'nin çözeltideki Cd(II) iyonları ile sitokiyometrik oranda CdI₄²⁻, CdI₃⁻ kompleksleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiği Eşitlik 4.1' de görülmektedir. Ancak ortamda reaksiyona girmeden kalan I⁻'nin de sanki

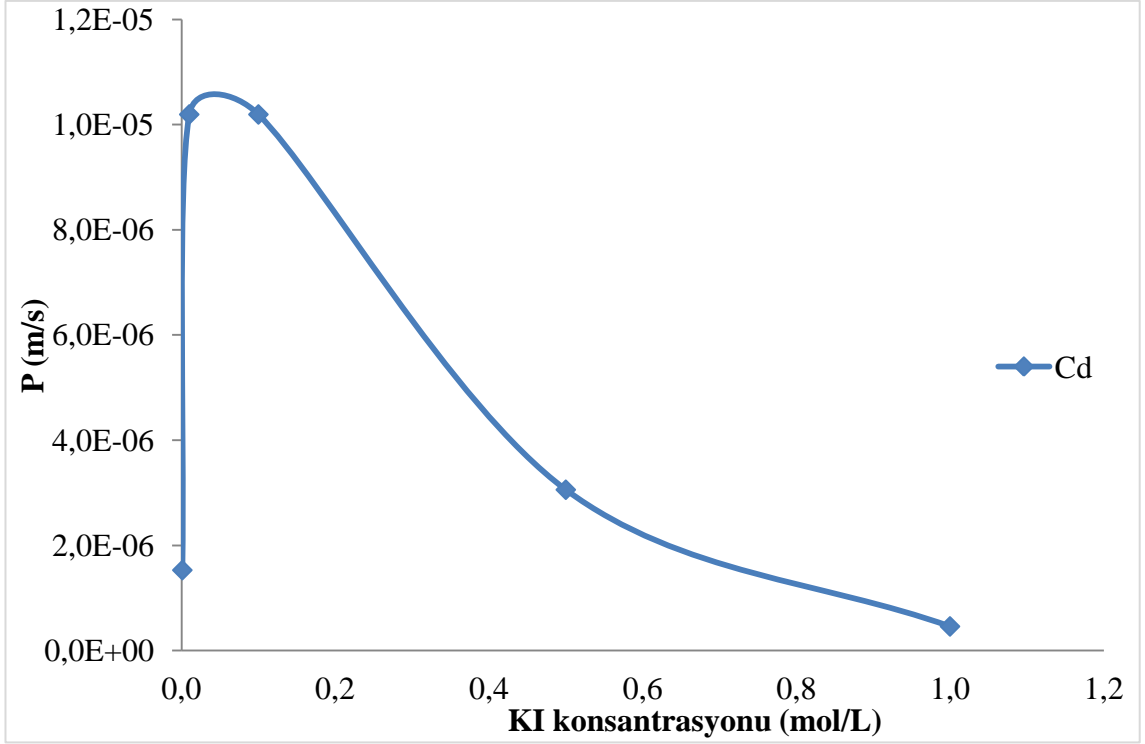
CdI_4^{2-} , CdI_3^- kompleksleri gibi R_3NH^+ ile reaksiyona gireceği aşıkardır. Bu nedenle ortamda anyonik kadmiyum-iyot komplekslerine dönüşmeden kalan iyot miktarının en az olduğu I^- konsantrasyonunun optimum $Cd(II)$ taşınımını sağlayacağı açıktır. Serbest I^- miktarının yüksek olduğu KI konsantrasyonlarında I^- ile CdI_4^{2-} , CdI_3^- kompleksleri R_3NH^+ ile yarışmalı olarak reaksiyona girmeye çalışacaklardır. Bu durum Eşitlik 4.2'de organik fazda oluşan $[(R_3NH)_2CdI_4]_{(org)}$ kompleksin oluşma yüzdesini ve oluşum olasılığını azaltacağından dolayı taşınım değerlerini düşürmüştür.

Çizelge 4.6. KI konsantrasyonunun $Cd(II)$ taşınımına etkisi P ve J_0 değerleri

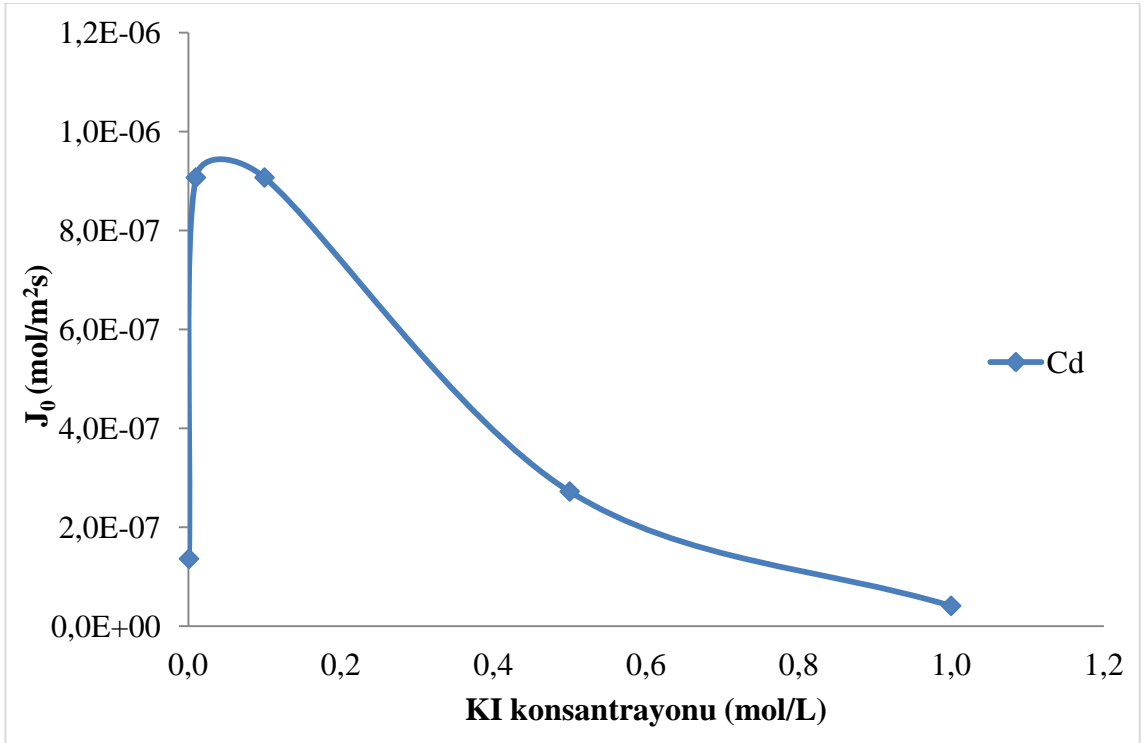
Parametre	0,001 mol/L	0,01 mol/L	0,1 mol/L	0,5 mol/L	1,0 mol/L
P (m/s)	$1,53 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-5}$	$3,1 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^{-7}$
J (mol/sm ²)	$1,36 \times 10^{-7}$	$9,07 \times 10^{-7}$	$9,07 \times 10^{-7}$	$2,72 \times 10^{-7}$	$4,08 \times 10^{-8}$



Şekil.4.14. $Cd(II)$ ekstraksiyon verimine KI konsantrasyonu etkisi



Şekil.4.15. Cd(II) geçirgenliğine (P) KI konsantrasyonu etkisi

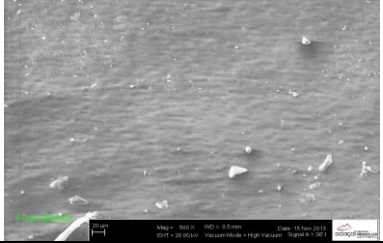
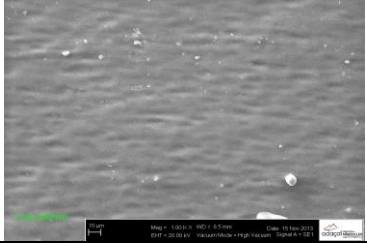
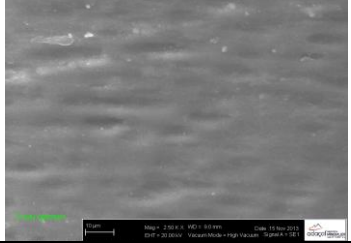

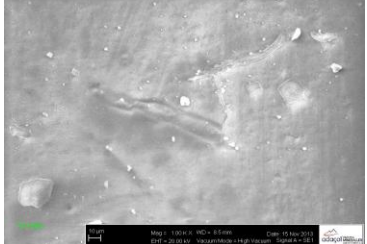
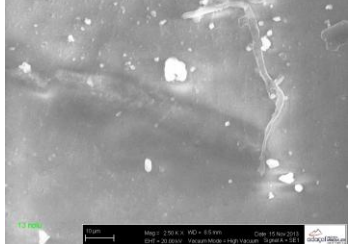
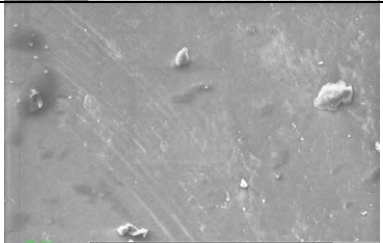
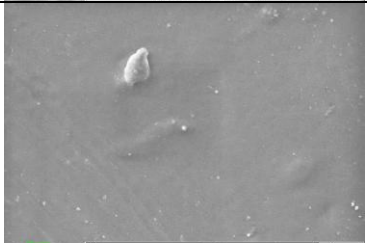
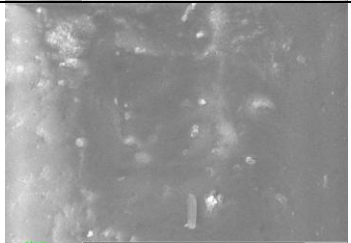


Şekil 4.16. Cd(II)'nin başlangıç kütle akısına (J₀) KI konsantrasyonu etkisi

4.7. PİM'lerin SEM ile yüzey karakterizasyonu

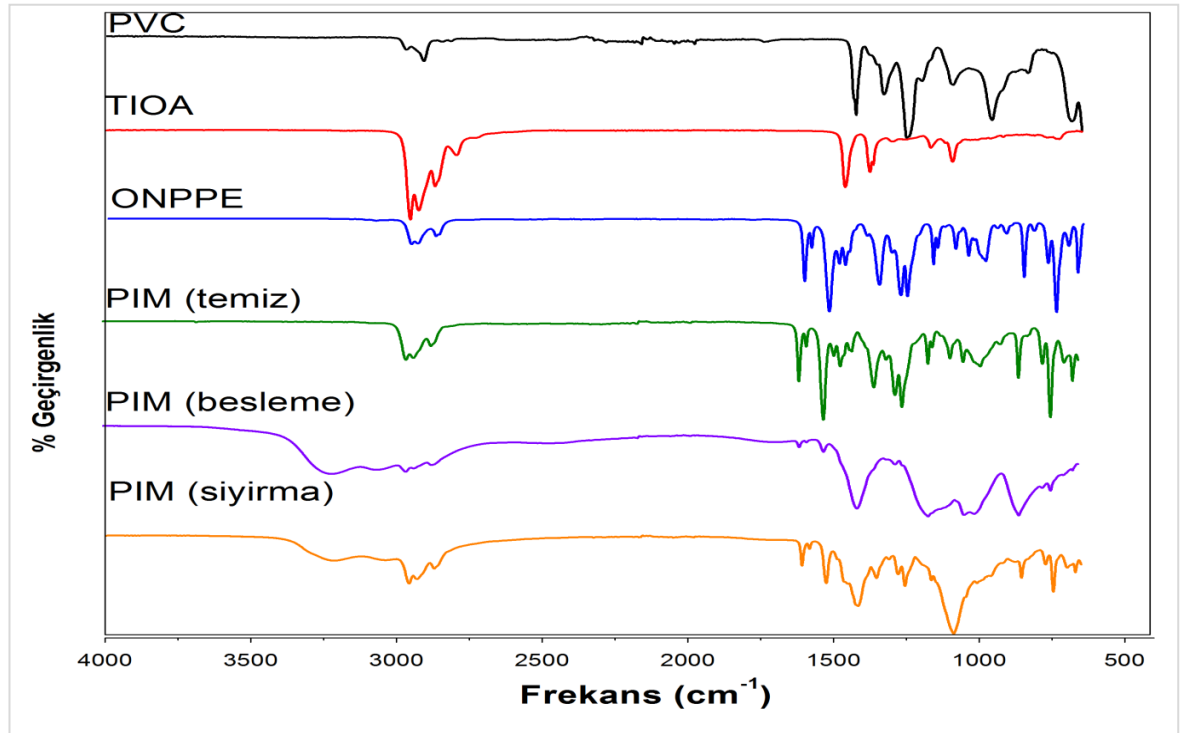
Yapılan çalışma neticesinde üretilen PİM'lerin yüzey analizleri taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir. Farklı plastikleştiriciler kullanılarak üretilen membranların yüzey görüntülerine bakıldığında ONPPE'nin plastikleştirici olarak kullanıldığı PİM'in yüzeyinin daha homojen bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. Buna mukabil ONPOE ve TEHP'nin plastikleştirici olarak kullanıldığı PİM'lerde ise yüzey morfolojisinin hem heterojen hem de daha pürüzsüz bir yapıya sahip olmasından ötürü yüzey alanının daha düşük olduğu anlaşılmaktadır. Bilindiği üzere membranlarda taşınım süreci arayüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Dolayısı ile yüzey alanı ne kadar geniş olursa taşınım olayı o nispette artar (Kozlowski ve Kozlowska, 2009). Yapılan taşınım çalışmaları neticesinde elde edilen sonuçlar göstermiştir ki optimum taşınım ONPPE kullanılarak üretilen membran ile sağlanmıştır.

Çizelge 4.7. Farklı plastikleştiricilerle hazırlanan PİM'lere ait SEM görüntüleri

	BÜYÜTME ORANI		
	500x	1000x	2400x
ONPPE			
ONPOE			
TEHP			

4.8. PİM'lerin ATR-FTIR ile Moleküler Karakterizasyonu

Yapılan çalışmada kullanılan PİM'lerin moleküler karakterizasyonu ATR-FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100) spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu amaçla PİM'i oluşturan baz polimer (PVC), plastikleştirici (ONPPE) ve ekstraktant (TIOA)'ya ve taşınım işleminde kullanılmadan önce ve taşınım işleminde kullanıldıktan sonraki PİM'lerin titreşim spektrumları incelenmiştir. Buna göre PİM'lerde görülebilecek fonksiyonel gruplara ait pik değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Buna göre PİM bileşenlerinin (PVC, ONPPE ve TIOA) membran oluşturulmadan önceki piklerinin PİM içerisinde de gözlemlendiği, ancak zayıf kovalent bağlar ve Van Der Waals etkileşimlerinden dolayı özellikle 800 cm^{-1} de gözlenen C-Cl pikinin membran içerisinde nispeten daha düşük frekans değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte $1180\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ de gözlemlenen C-N pikinin de nispeten yüksek frekans değerlerine kaydığı gözlemlenmiştir. Kadmiyum taşınımı için kullanılan membranın kullanım sonrasında hem besleme hem de sıyırma yüzeyinden çekilen ATR-FTIR spektrumları alınmıştır. Buna göre mevcut fonksiyonel grup piklerinin birçoğunun özellikle TIOA'ya ait piklerin CdI_4^{2-} ile oluşturduğu iyon çifti sonucunda besleme tarafında ortadan kalktığı ve özellikle 1070 cm^{-1} de gözlemlenen C-N pikinin yarıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum bize PİM-besleme fazı ara yüzünde TIOA ile CdI_4^{2-} arasında ekstraksiyon reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı zamanda kullanılmış PİM'lerin her ikisinde de hidroksit'e ait pikin $3100\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ değerlerinde gözlenmesi, fazlar arasında OH^- ve H^+ taşınımının olduğunu kanıtlamaktadır. Buna karşın sıyırma tarafından alınan spektrumda 1070 cm^{-1} de gözlemlenen C-N pikinin yarılmadığı açıkça görülmektedir. Sonuç olarak PİM-sıyırma fazı ara yüzünde $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{CdI}_4$ kompleksinin sıyırma tarafındaki OH^- ile reaksiyonu sonucunda bozunduğu ve TIOA'nın kadmiyumca serbest kaldığı görülmektedir. Şekil 4.16' da PİM'lerin karakterizasyonunda kullanılan ATR-FTIR spektrumları, Çizelge 4.8' de PİM ve bileşenlerine ait karakteristik IR pikleri ve frekans değerleri verilmiştir.



Şekil 4.17. PİM'lerin karakterizasyonunda kullanılan ATR-FTIR spektrumları

Çizelge 4.8. PİM ve bileşenlerine ait karakteristik IR pikleri ve frekans değerleri

PVC	TIOA	ONPPE	PİM _{ilk}	PİM _{son} (Besleme)	PİM _{son} (Siyırma)
800 C-Cl	1070 C-N	690-900 C-H (aromatik)	690-900 C-H (aromatik)	800 C-Cl	800 C-Cl
2850-2970 C-H (alifatik)	1380 C-H (alifatik)	720 -CH ₂ -	720 -CH ₂ -	1380 C-H (alifatik)	1070 C-N
	1450 C-H (alifatik)	730-765 C-H	730-765 C-H	1450 C-H (alifatik)	1351 C-N (NO ₂)
	2810-2960 C-H	1127 C-O-C (Eter)	820-1050 C-Cl	950-1250 C-N	1500-1600 C=C (aromatik)
		1232 R-O-C	1070 C-N	1351 C-N (NO ₂)	2850-2970 C-H (alifatik)
		1351 C-N (NO ₂)	1351 C-N (NO ₂)	1500-1600 C=C (aromatik)	3010-3100 C-H (aromatik)
		1500-1600 C=C (aromatik)	1500-1600 C=C (aromatik)	2850-2970 C-H (alifatik)	3100-3300 OH
		2850-2970 C-H (alifatik)	2850-2970 C-H (alifatik)	3010-3100 C-H (aromatik)	
		3010-3100 C-H (aromatik)	3010-3100 C-H (aromatik)	3100-3300 OH	

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan çalışmada canlı hayata ve çevreye karşı oldukça yüksek toksik etkileri olduğu bilinen Cd(II) iyonlarının simüle edilen Cd(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren pil atıkları liç çözeltilerinden PİM sistemiyle ayrılması ve uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Öncelikli hedef olarak sabit sulu faz özelliklerine karşı PİM özelliklerinin değiştirilmesi ile Cd(II) iyonunun taşınımı amaçlanmıştır.

Taşınım deneyleri imal edilen iki bölmeli cam hücrede gerçekleştirildi. Karıştırma işlemi için çoklu manyetik karıştırıcı kullanıldı. Hazırlanan PİM çözeltisinin kuruması için 30 °C' deki etüv kullanıldı. Destek maddesi olarak PVC, taşıyıcı olarak TIOA, polimer çözücüsü olarak THF kullanıldı ve plastikleştirici olarak ONPPE kullanıldı. Yapılan bütün çalışmalarda sıyırma çözeltisi olarak 0,5 Molarlık NH₃ kullanılmıştır. Besleme çözeltisindeki H₂SO₄ derişimi de 0,5 Molar olarak ayarlanmış ve yapılan bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Daha sonra yapılan çalışmada 100 - 300 mg PVC kullanılarak hazırlanan farklı kalınlıklardaki PİM'lerden en kullanışlı olanın en yüksek J₀ değerlerine sahip (Şekil 4.3) 150 mg PVC ile hazırlanan 2,2µm kalınlığındaki membran olduğu belirlenmiştir. PİM kalınlığını daha düşük seviyelere çekmek için 100 mg PVC ile hazırlanan membranın fiziksel dayanımı çok düşük olduğundan dolayı taşınım deneylerinde kullanılamamıştır.

PİM hazırlanmasında kullanılan plastikleştirici (ONPPE) miktarı, diğer bileşenler sabit tutularak 50, 75, 100, 150 ve 250 µL içeren membranlar hazırlanarak taşınım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Plastikleştirici miktarının membranın fiziksel yapısı üzerinde ve taşınım süreci üzerinde doğrudan etkili olduğu Bölüm 2.5.3' de detaylı olarak ele alınmıştır. Plastikleştirici miktarının artışıyla PİM-besleme fazı arayüzünde oluşan kompleksin PİM içerisindeki hareketliliği artmaktadır. Bu durum taşınım hızının artmasına sebep olmaktadır. Başlangıç kütle akısı (J₀) değeri ONPPE miktarının artışıyla artmakta, belirli bir değerden sonra azalmaktadır. Bu durum yüksek miktarda

plastikleştirici kullanımında PİM’de oluşan aşırı jelleşmeye bağlı olduğu düşünülebilir. Plastikleştiricinin az kullanıldığı durumlarda ise yine başlangıç kütle akısının azaldığı gözlenmiştir. Düşük miktarda plastikleştirici kullanımı PİM’nin daha rijit ve kırılğan bir yapı sergilemesine neden olmaktadır. Bu forma sahip PİM-besleme fazı arayüzünde oluşan organometalik kompleksin PİM-sıyırma fazı arayüzeyine kadar difüzlenmesi daha zordur. Bu durum yapılan deneylerde başlangıç kütle akısındaki düşüş ile kendisini göstermektedir. Yapılan çalışma sonucunda en iyi kütle akısı 100 µL plastikleştirici kullanılarak hazırlanan PİM ile elde edilmiştir (Şekil 4.9).

PİM hazırlanmasında kullanılan plastikleştirici türünde taşınım etkisine araştırıldı. Plastikleştirici bileşiklerin ve baz polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (dielektrik sabiti, polarite, viskozite vs.) bu iki ana bileşenin birbiri ile uyumlu olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır. Genel olarak polimer zincirleri çapraz bağlar veya moleküller arası etkileşimler ile bir arada tutulmaktadır. Plastikleştiriciler bir nevi hava yastığı görevi görerek bu tür etkileşimlerden kaynaklanan rijitliği engellerler. Plastikleştiricilerin bu özelliklerinin taşınım üzerinde etkin rol üstlendikleri yapılan çalışmalardan bilinmektedir (Gardner *et al.* 2006). Plastikleştiricinin sahip olduğu dielektrik sabiti değeri iyonların taşıyıcı tarafından tutulmasını (ekstraksiyon) ve serbest bırakılmasını (sıyırma) etkilemektedir (Fontas *et al.* 2005). Kozłowski ve Walkowiak (2005) de yaptıkları bir çalışmada taşıyıcı olarak farklı amin türevleri içeren PİM’ler ile Cr(VI) taşınımında benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Hatta bu araştırmacılar sadece yüksek polariteye sahip plastikleştiricilerin PİM çalışmalarında tercih edilmesinin uygun olacağını ifade etmişlerdir. Yapılan çalışmada da bu sonuçlara benzer taşınım değerleri elde edilmiş ve benzer plastikleştiricilerin (ONPOE ve ONPPE) yüksek taşınım değerlerine sahip oldukları görülmüştür.

Sıvı membran ile yapılan metal taşınım çalışmalarının mekanizmaları ile solvent ekstraksiyondaki hakim taşınım mekanizmaları benzerdir. TIOA asidik ortamda protonlanır ve katyonik bir ekstraktant olarak davranır. Dolayısı ile çözelti içerisindeki anyonik türlerin seçici ekstraksiyonu gerçekleştirilebilir. Ekstraktant konsantrasyonu arttıkça genellikle membran içerisindeki taşınım artmaktadır. Membran taşınım olayları birinci derece kinetiğe uyduğundan, birim zamanda birim arayüzeyde gerçekleşen

kompleksleşme reaksiyonunun hızı taşınım hızını doğrudan etkiler. Gerçekleştirilen deneylerde de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

PİM'nin yapısal olarak optimizasyonu tamamlandıktan sonra besleme çözeltisindeki KI derişimleri değiştirilerek (0,5 - 0,001 M) Cd(II) taşınımı optimize edilmeye çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar neticesinde en iyi verim 0,1 ve 0,01 M KI içeren çözeltiler ile elde edilmiştir. TIOA'nın katyonik bir ekstraktant olması çözeltideki anyonik türleri ekstrakte etmesi anlamına gelir. Cd²⁺'nin KI içerisinde oluşan anyonik türleri CdI₄²⁻ ve CdI₃⁻ dir. Aşırı miktarda I⁻'nin bulunduğu çözelti ortamında oluşan Cd-I komplekslerinin yanı sıra sulu çözelti ortamında reaksiyona girmeyen bir miktar I⁻ bulunacaktır. TIOA ile hem Cd-I kompleksleri hemde reaksiyona girmeden kalan I⁻ reaksiyona gireceğinden bu türler birlikte sıyırma fazına taşınacaktır. Ortamda reaksiyona girmeden kalan I⁻ miktarı ne kadar az olursa Cd türlerinin taşınımı da fazla olacaktır. Bu gerçeklik elde ettiğimiz deneysel sonuçlar ile de örtüşmektedir. Düşük konsantrasyonlardaki I⁻ içeren çözeltilerin başlangıç kütle akıları daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak gerçekleştirilen tez çalışmasında membranın taşınımına etki eden membran kalınlığı, plastikleştirici türü ve miktarı, ekstraktant miktarı ve sulu faz iyot konsantrasyonu gibi parametreler optimize edilerek en yüksek Cd taşınım değerine ulaşılmıştır. Optimum bileşen oranlarında hazırlanan membran ile yapılan deneyler neticesinde en yüksek başlangıç kütle akısı ve geçirgenlik değerleri 9,07x10⁻⁷ mol/m²s ve 1,02x10⁻⁵ m/s olarak tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Aguilar, J.C., Miguel, E.R.d.S., Gyves, J.D., Bartsch, R.A. and Kim, M. 2001. Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb^{2+} extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes. *Journal of Membrane Science*, Talanta, 54 (6); 1195-1204.
- Altın, S. ve Peker, İ. 2004. Sıvı membran sistemlerinin genel özellikleri ve çevre mühendisliğindeki yeri. 1. Ulusal çevre kongresi bildiri kitabı. 247-255, Sivas.
- Apak, R. 1998. 1. Ege analitik kimya günleri. Ege Üniversitesi Basımevi, 245.
- Argekar, A.P. and Shetty A.K. 1997. Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime. *Analytical Sciences*, 13; 131-135.
- Aslaner, M. 1979. Nikel yatakları ve Türkiye nikel olanaklarına toplu ve yeni bir bakış. K.T.Ü. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 8; 25-35, Trabzon.
- Aydın, H. 1996. Tiyosiyanat ve kadmiyum uygulanan sıçanlarda dokularda iz element değişimi. Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi biyokimya anabilim dalı uzmanlık tezi, 30-40, İzmir.
- Aydoğdu, N., Erbaş, H. ve Kaymak, K. 2007. Taurin, melatonin ve n-asetilsisteinin kadmiyuma bağlı akciğer hasarındaki antioksidan etkileri. *Trakya Üni. Tıp Fak. Dergisi*, 24 (1); 43-48.
- Boğa, A. 2007. Ağır metallerin özellikleri ve etki yolları. Çukurova Üniversitesi Tıp Fakültesi, Fizyoloji Anabilim Dalı, 16; 218-223, Adana.
- Caneb, G. 1986. Nikel, madencilik, MTA, 9 (5); 46-47, Ankara.
- Cox, B. and Schneider, H. 1992. Coordination and transport properties of macrocyclic compounds in solution. Elsevier, Tokyo.
- Danesi, P.R. 1984, Separation of metal species by supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 19 (11-1); 857- 894.
- Demir, M. 2000. Analitik kimya uygulaması. Ankara, 107-109, Türkiye
- Demir, M., Demirci, Ş. ve Usanmaz, A. 1980. Anorganik kimya ve uygulaması. Devlet Kitapları, 383-388, İstanbul.
- Demiralay, Ç.E., 2007. Nikel baskılanmış monolitik kolonlar. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora tezi. 112, Isparta.
- DPT VIII. 2001. Beş yıllık kalkınma planı, özel ihtisas komisyonu raporu, DPT: 2622-ÖİK: 633, Ankara.
- Durkan, N. 2006. Yukarı Büyükenderes nehri havzasındaki makrofunguslarda ağır metal içeriklerinin araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora tezi, 6-7, Isparta.
- Dutta, B.K. 2007. Principles of mass transfer and separation processes. Private Limited, 477-500 and 729-801, Gentice- Hall of India.
- Emre, M. 2000. Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek lisans tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erdem. C., Cicik. B., Karayakar.S., Karayakar.F. ve Karaytuğ.S. 2005. *Clarias gariepinus* (burchell, 1822)'da kadmiyum'un solungaç, karaciğer, böbrek, dalak ve kas dokularındaki birikim ve arıtımı. Süleyman Demirel Üniversitesi Eğirdir Su Ürünleri Fakültesi Dergisi, 1 (2); 18-26.

- Fontas, C., Tayeb, R., Tingry, S., Hidalgo, M. and Seta, P. 2005. Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM). *Journal of Membrane Science*, 263 (1-2); 96-102.
- Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., Thominet, F., Roy, R., Steeneste, K., Fontaine-Aupart, M.P., Tingry, S., Tronel-Peyroz, E. and Seta, P., 2007, Polymer inclusion membranes: the concept of fixed site membranes revised. *Journal of Membrane Science*, 290; 62-72.
- Gardner, J.S., Walker, J.O. and Lamb, J.D. 2004. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 229 (1-2); 87-93.
- Gardner, J.S., Peterson, Q.P., Walker, J.O., Jensen, B.D., Adhikary, B., Harrison, R.G. and Lamb, J.D. 2006. Anion transport through polymer inclusion membranes facilitated by transition metal containing carriers,. *Journal of Membrane Science*, 277 (1-2), 165-176.
- Gefvert, D.L. 1989. Dioxime kinetic enhancer for solvent extraction of gallium from basic aqueous solutions there of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8,
- George, H. M. and Henry, F. 1957. solvent extraction in analytical chemistry. John Wiley& Sons inc,3.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Seta, P. 2004. 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.
- Guo, L., Zhang, J.P., Zhang, D.L., Liu, Y.H., Deng, Y.F. and Chen, J. 2012. *Industrial & engineering chemisry research*. 51 (6); 2714-2722.
- Greenwood, N.N. 1963. The chemistry of gallium in advanced in inorganic chemistry and radiochemistry. 5; 91-134. New York.
- Günay, V. 1993. Seramik malzemelerin sol-jel yöntemi ile üretimi. 5. Denizli malzeme sempozyumu, 312-318, Denizli.
- Gündüz, T. 2004. Yarı-mikro kalitatif analiz laboratuvar kitabı. 84-87, Ankara.
- Gündüz, T. 2008. Kantitatif analiz labaratuvar kitabı. 224-258, Ankara.
- Habashi, F. ve Canbazoğlu, M. 1986. *Hidrometalurji, madencilik*, 25(1); 39-51.
- Hashemi, A.G. 1996. Fosforlu gübrelemenin arpa ve marul bitkilerinin kadmiyum alımları üzerine etkisi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora tezi, 3-5. Ankara.
- Inoue, K. and Tsunomachi, H. 1984. Solvent extraction of copper and nickel with SME 529. *Hydrrometallurgy*, 13; 73.
- Izatt, R.M., Haws, R.M., Lamb, J.D., Dearden, D.V., Brown, P.R., McBride, D.W. and Christensen, J.J. 1984. Facilitated transport from ternary cation mixtures through water-chloroform-water membrane systems containing macrocycle ligands. *Journal of Membrane Science*, 20; 273-284.
- İmamoğlu, M. 1996. Pirinç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde cu(II) ve cd(II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi, Adapazarı.
- Kaya, A., Alpoguz, H.K. ve Yılmaz, A. 2013. Application of Cr(VI) transport through the polymer inclusion membrane with a new synthesized calix[4]arene derivative. *Industrial & Engineering Chemisry Research*, 52 (15); 5428-5436.

- Kaplan, M., Aktaş, M., Güneş, A., Alpaslan, M. ve Sönmez, S. 2000. Türkiye gübre üretim ve tüketiminin değerlendirilmesi. Türkiye Ziraat Mühendisliği Teknik Kongresi. 881-900. Ankara.
- Karataş, S., Erdem, C. ve Cıçık, B. 2005. Kadmiyumun *Cyprinus carpio* (L.1758)'da serum aspartat aminotransferaz, alanin aminotransferaz ve glukoz düzeyi üzerine etkileri. *Ekoloji*, 14(55); 18-20.
- Kasprzak, K.S., Sunderman, Jr. F.W. and Salnikow, K. 2003. Nikel carcinogenesis. *mutation research*. 533; 67-97.
- Kendrick, M.J., May, M.T., Plishka, M.J. and Robinson, K.D. 1992. *Metals in biological systems*. New York.
- Kislik, V.S. 2010. *Liquid membranes, principles & application in chemical separations & wastewater treatment*. Elsevier, The Netherlands.
- Kolev, S.D., Baba, Y., Cattrall, R.W., Tasaki, T., Pereira, N., Perera, J.M. and Stevens, G.W. 2009. Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di (2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier. *Talanta*, 78; 795-799.
- Kozłowski, C.A., Walkowiak, W., Pellowski, W. and Koziol, J. 2002. Competitive transport of toxic metal ions by polymer inclusion membranes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 253 (3), 389-394.
- Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. 2002. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions by polymer inclusion membranes. *Water Research*, 36; 4870-4876.
- Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. 2005. Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers. *Journal of Membrane Science*, 266; 143-150.
- Kozłowska, J., Kozłowski, C.A. and Koziol, J.J. 2007. Transport of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) across CTA plasticized membranes containing organophosphorous acids as an ion carriers. *Separation and Purification Technology*, 57; 430-434.
- Kozłowski, C.A. and Kozłowska, J. 2009. PNP-16-crown-6 derivatives as ion carriers for Zn(II), Cd(II) and Pb(II) transport across polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 326; 215-221.
- Li, N. N. 1968. US Patent no. 3416194, Nov. 12.
- Loiacono, O., Di Iolì, E. and Molinari, R. 1986. Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 28; 123-138.
- Mohapatra, P.K., Pathak, P.N., Kelkar, A. and Manchanda, V.K., 2004, Novel polymer inclusion membrane containing a macrocyclic ionophore for selective removal of strontium from nuclear waste solution, *New Journal of Chemistry*, 28 (8), 10041009.
- Mohapatra, P.K., Lakshmi, D.S., Bhattacharyya, A. and Manchanda V.K. 2009. Evaluation of polymer inclusion membranes containing crown ethers for selective cesium separation from nuclear waste solution. *Journal of Hazardous Materials*, 169; 472-479.
- Mulder, M. 1998. *Basic principles of membrane technology*, 2nd ed. Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
- Nath, K., 2008. *Membrane separation processes*. prentice-hall of india private limited, chapter1, New Delhi.

- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W. and Kolev, S.D. 2006. Review-extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281; 7-41.
- Öktüren Asri. F., Sönmez. S. ve Çıtak. S. 2007. Kadmiyumun çevre ve insan sağlığı üzerine etkileri. *Derim*. 24 (1); 32-39.
- Paugam, M.F. and Buffle, J. 1998. Comparison of carrier-facilitated copper(II) ion transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane. *Journal of Membrane Science*, 147; 207-215.
- Pont, N., Salvado, V. and Fontas, C. 2008. Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 318; 340-345.
- Pospiech, B. and Walkowiak, W. 2007. Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Separation and Purification Technology*, 57; 461-465.
- Rais, J., Mason, C.V. and Abney, K.D. 1997. Use of PVC plasticized membranes for uptake of radioactive cesium and strontium. *Separation Science Technology*, 32 (5) 951-969.
- Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W. 1979. Solvent extraction, principles and applications to process metallurgy. Elsevier, Vol. II, 279-361, Amsterdam, The Netherlands.
- Saf, A.Ö. 2010. Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer içerikli membran ile incelenmesi. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü doktora tezi. Konya.
- Sağlam, H.B. 2002. Çay türlerinde iki farklı demleme metodu kullanılarak kadmiyum ve vanadyum tayini, Yüksek lisans tezi, Sakarya Üniversitesi Enstitüsü, Adapazarı.
- Saltalı, K., 2004. Fosforlu gübrelere ağır metal (kadmiyum) sorunu ve önerileri. Türkiye 3. ulusal gübre kongresi, tarım-sanayi-çevre (bildiri) kitabı, 89-95. 11-13 Ekim. Tokat
- Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P. and Singh, R.K. 1998. Improved techniques in liquid membrane separations: an overview. *Sep. Purification Methods*, 27 (2); 213-298.
- Schäfer, S.G., Dawes, R.L.F., Elsenhans, B., Forth, W. and Schümann, K. 1999. Toxicology, part III toxicology of compounds, Chapter 32, Elsevier, ISBN: 978-0-12-473270-4.
- Schow, A.J., Peterson, R.T. and Lamb, J.D. 1996. Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations. *Journal of Membrane Science*, 111; 291-295.
- Sears, J.K. and Darby, J.R. 1982. *Technology of plasticizers*, John Wiley & Sons. 1174, New York.
- Senese, F. and Brady, J. 2003. *Chemistry matter and its changes*. 937-945, USA
- Sönmez, E., Sönmez, F., Kumbasar, R.A. and Eyüpoğlu, V. 2012. Synergistic and selective extraction of Cd⁺² from acidic solution containing Cd⁺², Co⁺², Ni⁺² by triisooctylamine (TIOA) and tri butyl phosphate (TBP). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18; 1286-1292.

- Srivastav, R.K., Gupta, S.K., Nigam, K.D.P. and Vasudevan, P. 1994. Treatment of chromium and nickel in wastewater by using aquatic plants, *water research*, 28 (7); 1631-1638.
- Sugiura, M. 1992. Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carriermediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes. *Separation Science Technology*, 27(2); 269–276.
- Sunderman, F.W. Jr. 1987. Nickel. In: *Handbook on toxicity of inorganic compounds*. Seiler HG, Sigel H (Eds.). Marcel Dekker, Inc, 453-468, New York.
- Sürücü, A. 2008. Sulu çözeltilerden destekli sıvı membranlarla kobalt ve nikelin ayrılması, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, doktora tezi.
- Şener, Ş. 2010. Çevre için jeoloji; ağır metallerin çevresel etkileri, SDÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, sehnaz@mmf.sdu.edu.tr cilt 1 sayı 3.
- Tezcan, R. ve Tezcan, H. 2007. *Metaller kimyası*, 274-280, Ankara.
- Topçuoğlu, B., Önal, K.M ve Arı, N. 2003. Toprağa uygulanan kentsel arıtma çamurunun domates bitkisine etkisi ve bitki besinleri ve ağır metal içerikleri. *Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fak. Dergisi*, 16 (1); 87-96.
- Toppi, L. and Gabrielli, R. 1999. Response to cadmium in higher plants. *Environmental and Experimental Botany*, 41; 105-130.
- Tunalı, N.K. ve Özkar, S. 2009. *Anorganik kimya*, 230-250, Ankara.
- Tutkun, O. 1996. Sakarya Üniversitesi fen bilimleri enstitüsü membran prosesleri ders notları. Sakarya.
- Ulewicz, M., Tao, J.S. and Biernat, J.F. 2009. Selectivity of Pb(II) transport across polymer inclusion membranes doped with imidazole azothiacrown ethers. *Journal of Membrane Science*, 344; 32-38.
- URL-1 <http://www.mta.gov.tr>. Erişim Tarihi: 15.03.2013.
- URL-2 <http://www.biltek.tubitak.gov.tr>. Erişim Tarihi: 15.03.2013.
- URL-3 <http://ekutup.dtp.gov.tr>. Erişim Tarihi: 20.04.2013.
- URL-4 <http://www.usgs.gov>. Erişim Tarihi: 15.03.2013.
- URL-5 <http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr>. Erişim Tarihi: 20.04.2013.
- URL-6 <http://www.portfolio.mvm.ed.ac.uk>. Erişim Tarihi: 15.03.2013.
- Van den Berg, G.B. and Smolders, C.A. 1992. Diffusional phenomena in membrane separation processes. *Journal of Membrane Science*, 73 (2-3); 103-118.
- Van de Voorde, I. 2008. Studies of the complexation behaviour of transition metals applicable in membrane technologies, phthesis, faculteit wetenschappen vakgroep anorganische & fysische chemie.
- Vural, N. 1996. *Toksikoloji*. 532-540, Ankara.
- Walkowiak, W., Bartsch, R.A., Kozłowski, C., Gega, J., Charewicz, W.A. and Amiri Eliasi, B. 2000. Separation and removal of metal ionic species by polymer inclusion membranes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246 (3); 643-650.
- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Wei, S., Kolev and S.D. 2000. The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes. *Journal of Membrane Science*, 176 (1); 105–111.
- Wright, J.H. and Roffman, H.K. 1976. Coal ash-a potential mineral source, proceedings of the institute of environmental sciences 22nd annual meeting, 163-173, Philadelphia.
- Yalçın, H. 2010. *Elektrokimya ve uygulamaları*, s. 83-100, Ankara.
- Zenk, M. H. 1996. Heavy metal detoxification in higher plants review. *Gene*, 179; 21-30.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Cüneyt POLAT
Doğum Yeri : Erzurum / Karayazı
Doğum Tarihi : 01 / 03 / 1975
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
Adres : B.Pazarı Mah. Öztaş S. No: 16/6 , Çankırı
Tel : 505 273 22 03
E-posta : cpolat@hotmail.com
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Erzurum Atatürk Lisesi 1990-1993
Lisans : GÜ Eğit.Fak. Kimya Öğretmenliği 1993-1997
Yüksek Lisans : ÇKÜ FBE Kimya Anabilim Dalı 2011-2014