
	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 27.02.2017 <u>Kabul/Accepted</u> 24.06.2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.295273	

Humik asidin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonu

Aynur Manzak^{1*}, Cem Kurşun¹, Yasemin Yıldız²

ÖZ

Bu çalışmada, humik asit sodyum humat çözeltisinden polimer içerikli membranlar (PIMs) kullanılarak ekstrakte edilmektedir. Sodyum humat, Kahramanmaraş Afşin Elbistan Bölgesindeki linyitlerden elde edilmiştir. PIMs; polimer selüloz triasetat, taşıyıcı trikaprilmetilamonyum klorür, modifiyer tributil fosfat ve plastikleştirici 2- nitrofenil pentil eter kullanılarak hazırlanmıştır. Polimerik film 2 cam hücre arasına yerleştirilmiştir. Sıyırma çözeltisi tipi, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, besleme ve sıyırma çözeltisi karıştırma hızı parametrelerinin ekstraksiyona etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Sıyırma fazına yaklaşık %25 humik asit geçirilmiş ve UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Humik asit, PIM, ekstraksiyon

Extraction of humic acid from an aqueous solution with polymer inclusion membranes

ABSTRACT

In this study, humic acid was extracted from the solution of sodium humate by using polymer inclusion membranes (PIMs). Sodium humate was obtained by treating lignite from Kahramanmaraş Afşin-Elbistan Region. PIMs were prepared by using cellulose triacetate as polymer, a carrier, tricaprilmethylammonium chloride, modifier tri-butyl phosphate and plasticizer 2- nitro phenyl pentyl ether. The polymeric film was placed between two glass cells. The effect of the stripping solution type, stripping solution concentration and feed and stripping solution mixing rate parameters were experimentally investigated. About 25% humic acid was passed to the stripping phase and measured by UV-Vis spectrophotometer.

Keywords: Humic acid, PIM, extraction

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

1 Aynur Manzak, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya-manzak@sakarya.edu.tr

2 Cem Kurşun, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Sakarya-cem.kursunn@gmail.com

3 Yasemin Yıldız, Sakarya Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Sakarya-yyildiz@sakarya.edu.tr

© 2017 Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

<http://dergipark.gov.tr/saufenbilder>

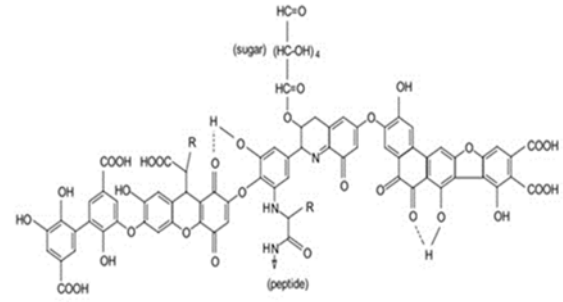
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bugün dünyanın karşılaştığı en önemli sorunlarından biri insan tüketimi için temiz suyun nasıl sağlanacağıdır. 7 milyarı aşan dünya nüfusuyla 2050 yılında 10 milyara ulaşacak olmasından içilebilir su talebi artmaktadır. Yüzey sularında esas kirletici türlerinden biri doğal organik maddelerdir. Bu doğal maddeler arasında humik bileşikleri birinci sırayı işgal etmektedir.

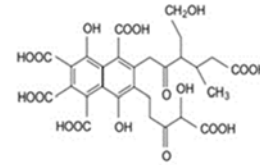
Humik maddeler, oksijen içeren fonksiyonel gruplar bakımından zengin olan hem alifatik hem de aromatik yüksek moleküler ağırlıklı organik bileşiklerin heterojen karışımlarıdır [1]. Humik maddelerin yapısal bileşenlerindeki geniş çeşitlilik, bileşenlerine ayrılmış maddelerin çeşitliliğinin rastgele polimerizasyonu sonucudur. Buna ek olarak humik maddelerin yapısı çıkarıldığı yöntem ve kaynağa bağlı olarak değişir. Bu yapısal heterojenlik, humik maddelerin yapısal karakterizasyonunu son derece zorlu kılmıştır.

Humik maddelerin birçok alanda uygulamaları mevcuttur. Tarım uygulamalarında, humik maddeler, toprağın kalitesini ve verimliliğini önemli ölçüde etkilemektedir. Çevre uygulamalarında, humik maddelerin ana görevi sudan toksik metaller, antropojenik organik kimyasallar ve diğer kirlilikleri uzaklaştırmaktır.

Humik maddeler, mikroorganizmaların sentez aktiviteleri, hayvan ve bitki artıklarının kimyasal ve biyolojik bozunmasının sonucu doğal sularda bol miktardadır. Doğal sular çözünmüş organik karbonun yaklaşık olarak %40-60 ve topraklar ise toplam organik karbonun %60-70' ni ihtiva etmektedir [2]. Humik maddeler sudaki çözünürlüklerine göre işlevsel olarak tanımlanabilirler. Humik ve fulvik asitler su ortamlarında çözünmüş doğal organik maddenin büyük bölümünü temsil eder. Fulvik ve humik asit her ikisi de bir bütünün özelliklerini göstermekte ve kimyasal olarak heterojen maddelerdir. Benzerliklerine karşın, bazı genel ayrımlar yine de yapılabilir. Fulvik aside göre humik asit parçacıkları daha fazla karbon içerdikleri ve daha büyük boyutlarda oldukları için daha az çözünürler. Humik asitler pH < 2 olan sulu çözümlerde çözünmez fakat daha yüksek pH değerlerinde çözünebilir; fulvik asitler tüm pH koşulları altında çözünebilir ve huminler herhangi pH değerinde suda çözünmez [3]. Humik asit doğrudan toksik olmamasına rağmen, kirletici etkilere sahiptir. İçme sularının temizlenmesi sırasında klorla reaksiyona girerek trihalometan ve haloasetik asit dahil dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşmasına yol açabilir ve insan sağlığı için tehlike oluşturduğundan ortamdan uzaklaştırılması gerekir.



Şekil 1. Stevenson' a göre humik asidin yapı modeli (1982); R alkil yada aril olabilir [4]. (Model for structure of humic acid according to Stevenson (1982); R may be alkyl or aryl)



Şekil 2. Buffle ve ark. göre fulvik asidin yapı modeli (Model for structure of fulvic acid according to Buffle et al.) [5].

Adsorpsiyon, membranlarla ayırma, koagülasyon dahil birçok yöntem içme sularından humik asidin uzaklaştırılması için kullanılmıştır [6,7]. Humik asidin sulu ortamdan ekstraksiyonu, Aliquat-336/Na₂SO₄ ile bulutlanma noktası ekstraksiyon sistemleriyle gerçekleştirilmiştir [8]. Koagülasyon, alüminyum sülfat kullanılarak geleneksel olarak gerçekleştirilmiş fakat yüksek hacimli atık üretmesi ve maliyeti dezavantajları arasındadır. Humik asidin adsorpsiyonu basit ve ekonomik olarak en umut verici uzaklaştırma metodudur. Aktifleştirilmiş karbon, sudan kirleticilerin uzaklaştırılması için popüler bir adsorbandır, fakat pahalıdır. Bu nedenle büyük miktarlarda suyun işlenmesi için ekonomik değildir. Aktifleştirilmiş karbon gibi gözenekli malzemeler, humik asit gibi büyük moleküllerin uzaklaştırılmasında etkili olamaz. Düşük maliyetli adsorbantların birkaçı uçucu kül, bentonit ve polistiren sudan humik asit uzaklaştırmak için incelenmiştir [9].

Polimer içerikli membranlar (PIM) tipik olarak bir destek polimer, plastikleştirici ve taşıyıcı kullanılarak, türlerin taşınımı ve ekstraksiyonunda kullanılır. Taşıyıcı, türlerin naklini kolaylaştırırken, polimer birbirine bağlı bir destek ağı görevi görür. Plastikleştiriciler, membran içerisinde ikili bir role sahiptir, birincisi membran esnekliğini, türlerin taşınımını ve difüzyonunu arttırmak, ikincisi de membran faz içindeki taşıyıcı için bir çözücü görevi üstlenmesidir [9]. Bir plastikleştiricinin istenen özellikleri: polimerle uyumluluk; sulu çözeltide düşük uçuculuk ve çözünürlük; düşük viskozite; düşük maliyet; düşük toksisite olarak sayılabilir [10, 11]. Çok düşük bir plastikleştirici içeriği kabarık ve sert bir zar oluşturur [12].

Bu çalışmada, Aliquat 336' nın kullanıldığı polimer içerikli membran (PIM) ile sodyum humat içerisinde bulunan humik maddelerin sulu çözümlerden ekstraksiyonu incelenmiştir.

2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

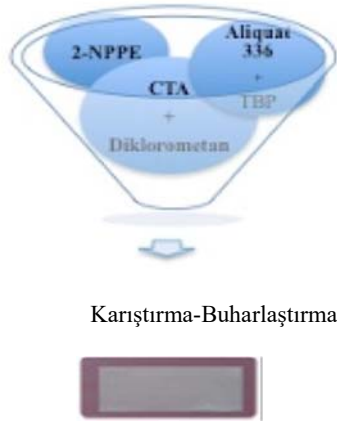
3.1. Malzemeler (Materials)

Kullanılan kimyasallar; selüloz triasetat (CTA), 2-nitrofenol pentil eter (2-NPPE) Fluka, tributil fosfat (TBP), diklorometan, sodyum hidroksit, Merck ve ekstraktant, trioktilmetilamonium klorür (Aliquat 336) Cognis Corp. (Germany)' dan temin edilmiştir. Sodyum humat Kahramanmaraş Elbistan bölgesindeki linyitlerinden elde edilmiştir.

3.2. Membran Hazırlanması (Preparation of membrane)

Membran dökme yöntemiyle hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında CTA (480 mg), 70 mL diklorometan içerisinde çözülür. Sonraki adımda 0.1-0.5 mL 2-NPPE ilave edilir. Aliquat 336 ve TBP karıştırıldıktan sonra çözeltiliye eklenir. Homojen bir çözelti elde etmek için iki saat boyunca mekanik olarak karıştırılır. Bu karışım cam kare kaba (24 cm x 24 cm) yavaş yavaş dökülür. Organik çözücünün buharlaşması için cama dökülen çözelti bir gece boyunca oda sıcaklığında bekletilir.

Çözücü buharlaştırıldıktan sonra soğuk distile su ile yıkanır. Daha sonra membran kabından çıkarılır.



Şekil 3. Membran hazırlama (Preparation of membrane)

3.3. Deneyin yapılışı (Experimental procedure)

Deneylerde humik asit içeren sodyum humat kullanılmıştır. Deney iki bölmeli test hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir hücre 250 mL kapasiteye sahiptir. Sistem, besleme ve sıyırma fazı olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Besleme çözeltilerinde sodyum humatın sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Sıyırma çözeltilerinde ise sodyum hidroksit ve sodyum karbonat kullanılmıştır. Membran CTA, 2-NPPE, Aliquat 336 ve TBP' den oluşan karışımı içerir. Deney süreleri 6 saat dir. Şekil 4 de deney başlangıcı, Şekil 5 de ise deney sonunda sıyırma fazına madde geçişi gözlemlenmiştir.

Zamanla membran yüzeyi kirlenip gözenekler kapandığından ekstraksiyon işlemi bitmektedir. Zamana

bağlı olarak değişen absorpsiyon değerleri UV spektrofotometresinde 254 nm de ölçülmüştür.



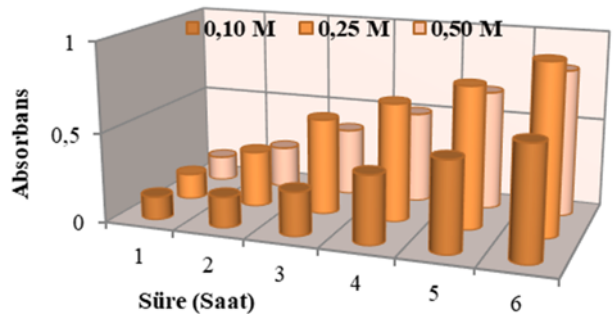
Şekil 4. Deney başlangıcı (Start of experiment)



Şekil 5. Deney sonu (End of experiment)

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Humik asidin, gözeneklerin içinde ve membran yüzeyinde olan adsorpsiyon çalışmaları mevcuttur [13]. Humik asit karboksilik asit (-COOH) ve fenol (-OH) grupları içerir ve dolayısıyla çözeltilerde ağırlıklı olarak negatif yüklüdür [14]. Bu nedenle adsorban yüzeyler genellikle elektrostatik çekim yoluyla humik asit adsorpsiyonunu arttırmak için pozitif yüklü fonksiyonel gruplar üretmek üzere modifiye edilmektedir. Çalışmamızda membran içerisine taşıyıcı olarak Aliquat 336 ilave edilerek taşınım gerçekleştirilmiştir. Sodyum humatın seyreltik sulu çözeltilerinden, humik asidin polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonuna etki eden, sıyırma çözeltisi tipi ve konsantrasyonu, karıştırma hızı gibi deneysel parametreler deneysel olarak incelenmiştir.

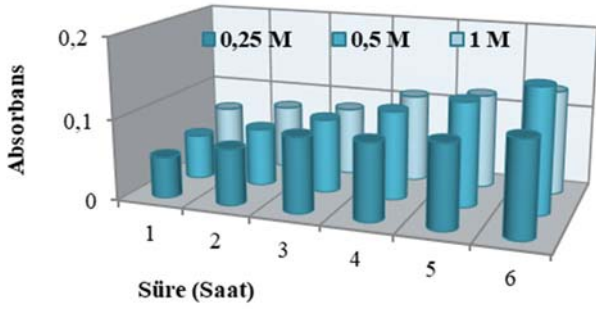


Şekil 6. Sıyırma çözeltisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (Effect of stripping solution (NaOH) concentration on the extraction)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltisi Na-Humat, Besleme çözeltisi pH: 9, Sıyırma çözeltisi: NaOH, Besleme ve sıyırma çözeltisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak]

Sıyırma çözeltilisi (NaOH) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi Şekil 6. da gösterilmiştir.

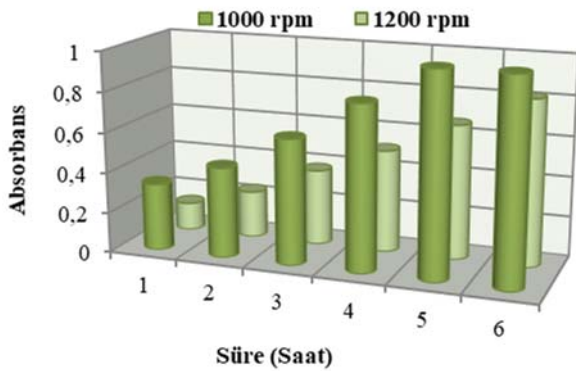
Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu arttıkça absorbans değeri de artmaktadır. Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu artışı humik asitle taşıyıcı arasında oluşan kompleksin bozulup humik asidin sıyırma fazına salıverilmesini sağlar. Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonunun belirli bir değerden sonra artırılması ekstraksiyon çözeltilisi ve ara yüzeydeki serbest humik asit konsantrasyonunu azalmasına ve ekstraksiyonun engellenmesine ve bir süre sonra da durmasına sebep olur.



Şekil 7. Na₂CO₃ konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi: (Effect of Na₂CO₃ concentration on the extraction)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltilisi Na-Humat, Besleme çözeltilisi pH: 9, Sıyırma çözeltilisi: Na₂CO₃, Besleme ve sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL, Karıştırma hızı: 1200 dev/dak]

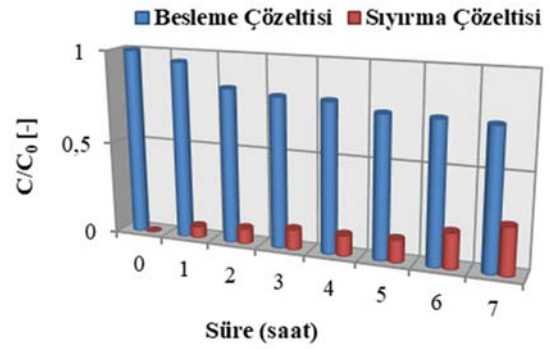
Na₂CO₃ konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 7 de gösterilmiştir. En uygun sıyırma çözeltilisi cinsi sodyum hidroksittir (NaOH). Sodyum karbonat (Na₂CO₃) ile gerçekleştirilen deneylerde elde edilen verimin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 8. Karıştırma hızının absorbansa etkisi: (Effect of mixing speed on absorbance)

[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltilisi Na-Humat, Besleme çözeltilisi pH: 9, Sıyırma çözeltilisi: NaOH (0.25 M), Besleme ve sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL]

Karıştırma hızlarının ekstraksiyon hızına etkisi, Şekil 8 de gösterilmiştir. En uygun karıştırma hızı 1000 devir/dakika olarak belirlenmiştir. Diğer karıştırma hızlarında 1200 devirde verim çok düşük kalırken 1400 devirde membran yırtılmıştır.



Şekil 9. Humik asit ekstraksiyonu (Extraction of humic acid)
[Polimer cinsi: CTA, Modifiyer: TBP, Ekstraktant cinsi: Aliquat 336, Plastikleştirici: 2-NPPE, Çözücü: Diklorometan, Besleme çözeltilisi: Humik asit (42 ppm), Besleme çözeltilisi pH: 9, Sıyırma çözeltilisi: NaOH (0.25 M), Besleme ve sıyırma çözeltilisi hacmi: 250 mL]

Saf humik asit ekstraksiyonuna ait optimum şartlarda yapılan ekstraksiyon verileri Şekil 9 da gösterilmiştir. Saf humik asidin membrandan geçişi sağlanmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltilisindeki pH dengeye geldiğinde ekstraksiyon işlemi durur. Deney sonunda pH değeri her iki fazda 12 olarak ölçülmüştür. 6 saat boyunca elde edilen verim %25 dir. Membranın, uygun bileşenler ve oranlarda seçilerek oluşturulması sonucu, bir veya daha fazla bileşenin (metal iyonları, organikler vs.) giderilmesi, ekstraksiyonu, seyreltilmesi veya konsantre hale getirilmesi mümkün olmaktadır.

Sodyum humatın içerisinde bulunan humik maddelerin sulu çözeltilerden polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu ve ayrılmasına etki eden besleme çözeltilisi karıştırma hızı, sıyırma çözeltilisi cinsi ve konsantrasyon gibi parametreler incelenerek ekstraksiyon için en uygun şartlar belirlenmiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sodyum humatdan, humik maddelerin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Saf humik asit ile yapılan deneysel çalışmada ekstraksiyon verimi %25 olarak elde edilmiştir. Ekstraksiyon veriminin az olmasının sebebi, membranlarla ayırma işlemlerinde, membranların kirlenme eğilimi göstermesidir. Daha önceki çalışmalarda selüloz asetat üzerine sadece adsorpsiyon gerçekleştirilirken, çalışmamızla, polimerik membran yüzeyinde adsorpsiyon ve humik asidin sıyırma fazına ekstraksiyonu aynı anda gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2016-50-01-007) tarafından desteklenmiştir. Yazarlar, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü' ne (BAPK), kimyasal, cihaz ve tecrübelerinden faydalandığımız Prof.

Dr. Ahmet Tutar, Prof. Dr. Abdil Özdemir ve ekibine teşekkür etmektedir.

[14] K. L. Jarvis, P. Majewski, "Plasma polymerized allylamine coated quartz particles for humic acid removal," *Journal of Colloid and Interface Sci.*, vol. 380, pp. 150-15, 2012.

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] F. J. Stevenson, "Humus Chemistry: Genesis, Compositions, Reactions," 2nd edition, John Wiley and Sons, 1994, pp. 1-512.
- [2] J. Beck, K. C. Jones, M. H. B. Hayes, U. Mingelgrin, "Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior," The Royal Society of Chemistry, pp. 1-200, 1993.
- [3] P. MacCarthy, I. H. Suffet, "In Aquatic Humic Substances: Influence in Fate and Treatment of Pollutants: Advances in Chemistry Series 219," American Chemical Society, pp.1-898, 1989.
- [4] F. J. Stevenson, "Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions," John Wiley and Sons, 1982, pp. 1-592.
- [5] N. N. Rupiasih, P. Vidyasagar, "A Review: Compositions, Structures, Properties and Applications of Humic Substances," *Journal of Advances in Science and Technology*, vol. 8 (I&II), pp. 16-25, 2005.
- [6] K. L. Jarvis, P. Majewski, "Influence of Film Stability and Aging of Plasma Polymerized Allylamine Coated Quartz Particles on Humic Acid Removal," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5 (15), pp. 7315–7322, 2013.
- [7] N. Taoualit, F.-Z. Azzazi, N.E. Benkadi and D.E. Hadj-Boussaad, "Extraction and Transport of Humic Acid using Supported Liquid-Membrane Containing Trioctyl Phosphine Oxide (TOPO) as the Carrier," *Acta Physica Polonica Acta*, vol. 30, 2016.
- [8] H. X. Yu, B. K. W. Man, L. L. N Chan, M. H. W. Lam, P. K. S., Lam, L. Wang, H. Jin, R. S. S. Wu, "Cloud-point extraction of nodularin-R from natural waters," *Analytica Chimica Acta*, vol. 509, pp. 63–70, 2004.
- [9] E. M. Pena-Mendez, J. Havel, J. Patocka, "Humic substance-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment and biomedicine," *Applied Biomedicine*, vol. 3(1), pp. 13-24, 2005.
- [10] S. Sodaye, G. Suresh, A. K. Pandey, A. Goswami, "Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in anion-exchange polymer inclusion membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 295, pp. 108–113, 2007.
- [11] S. D. Kolev, "Liquid membranes," In *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2005; pp. 531–538.
- [12] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Poer, J. M. Perera, R. W. Carall, S. D. Kolev, "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)," *J. Membr. Sci.*, vol. 281, pp. 7–41, 2006.
- [13] C. Combe, E. Molis, P. Lucas, R. Riley, M. M. Clark, "The effect of CA membrane properties on adsorptive fouling by humic acid," *Journal of Membrane Science*, vol. 154, pp. 73-87, 1999.