

Destekli Sıvı Membranların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Ayırma İşlemlerinde Kullanılması

Figen ILGAZ¹, Esengül KIR^{*2}, Tuğba SARDOHAN KÖSEOĞLU³, Bülent DEDE⁴

^{1,2,4}Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

¹(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9808-485X>)

²(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6641-3444>)

⁴(ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1416-7373>)

³Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Biyomedikal Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

³(ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0707-9191>)

(Alınış / Received: 05.03.2019, Kabul / Accepted: 16.04.2019, Online Yayınlanma / Published Online: 25.04.2019)

Anahtar Kelimeler

Aminoketooksim,
Destekli sıvı membran,
Fe(III),
Karakterizasyon,
Ni(II),
TOPO

Özet: Bu çalışmada, taşıyıcı olarak farklı fonksiyonel gruplara sahip ve her biri N-N- dimetil formamit organik fazında çözünen trioktilfosfin oksit (TOPO) ve N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimidamit (BKOF) bileşikleri kullanılarak iki yeni tür destekli sıvı membran (DSM) hazırlanmıştır. Destek tabakası olarak hidrofobik poliviniliden florür (PVDF) ve poliamit mikroporöz membranlar kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılım X-ray spektroskopisi (SEM-EDS), atomik güç mikroskopu (AFM), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri, hazırlanan DSM'lerin yüzey morfolojilerinin PVDF ve poliamit destek tabakalarına kıyasla farklı olması, bu membranların yeni tür olduklarını doğrulamaktadır. Hazırlanan DSM'lerin performansı, donnan diyaliz metodu kullanılarak sulu çözelti ortamından Ni(II) ve Fe(III) iyonlarının uzaklaştırma deneylerinde değerlendirilmiştir. En yüksek akı değerleri besleme fazı konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-1}$ M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ veya $1,0 \times 10^{-1}$ M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ve alıcı faz konsantrasyonları $1,0 \times 10^{-1}$ M HCl veya $1,0 \times 10^{-1}$ M HNO_3 olduğu zaman elde edilmiştir.

Preparation of Supported Liquid Membranes, Characterization and Using in Separation Processes

Keywords

Aminoketooxime,
Characterization,
Fe(III),
Ni(II),
Supported liquid membrane,
TOPO

Abstract: In this study, two novel supported liquid membranes (SLMs) was developed by using Trioctylphosphine oxide (TOPO) and N-(furan-2-ylmethyl)-N'-hydroxy-2-oxo-2-(4-phenylphenyl) eteneimideamide (BKOF) as a carrier that have different functional groups, each dissolved in the organic phase N-N-dimethyl formamide. Hydrophobic polyvinylidene fluoride (PVDF) and polyamide microporous membranes were used as support to prepare these membranes. Developed membranes were characterized with several analytical methods, including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic force microscopy (AFM), and thermal gravimetric analysis (TGA). Characterization processes confirm the novelty of membranes due to different surface morphologies of prepared SLMs, compared to the PVDF and polyamide supports. Performance of prepared SLMs were evaluated by rejection tests for Ni(II) and Fe(III) from aqueous solutions by using Donnan dialysis method. The highest flux values were obtained when the feed phase concentration of 1.0×10^{-1} M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or 1.0×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, the strip phase concentration of 1.0×10^{-1} M HCl or 1.0×10^{-1} M HNO_3 , respectively.

1. Giriş

Membranlar kullanılarak yapılan ayırma teknolojileri, son yıllarda hızla büyüyen bir alan olarak gelişmektedir. Membran teknolojisi, diğer teknolojiler ile kıyaslandığında düşük enerji gereksinimi, düşük maliyet ve çalıştırma imkanları ve çevre dostu olması nedeni ile birçok avantajlara sahiptir [1]. Bu teknolojiler arasında, ters osmoz, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon, elektrodializ ve donnan diyaliz gibi teknikler çok kullanılmaktadır [2]. Membran uygulamalarında, polimerik membranlar ve sıvı membranlar, proses verimliliği ve maliyet açısından oldukça fazla kullanılmaktadır. Sıvı membran prosesleri diğer geleneksel ayırma metodlarına göre yüksek taşıma oranı ve iyi seçicilikleri nedeni ile bazı avantajlara sahiptir [3].

Sıvı membranların, yığın (BLM), emülsiyon (ELM) ve destekli sıvı membranlar (DSM) olarak çeşitleri mevcuttur. Son zamanlarda, bu membranlar arasında olan destekli sıvı membranlar, sulu çözeltilerden bazı metalleri geri kazanmak ve uzaklaştırmak için geniş çapta kullanılmaktadır [4-6]. Bu membranların hazırlanmasında destek membran materyali olarak, poli(vinilidenflorür) (PVDF), polipropilen (PP), polietilen (PE) ve polisülfon (PS) gibi polimerler iyi mekaniksel, kimyasal ve ısı direnci performansları nedeniyle tercih edilmektedir [2]. Organik bir çözücü içinde çözünen ve iyon taşıyıcı özelliğine sahip bir ligand, seçilen destek tabakası üzerine emdirilerek DSM'ler hazırlanır [7]. DSM'lerin hazırlanmasında kullanılan iyon taşıyıcıların seçimi seçicilik açısından oldukça önemlidir. Bu amaçla, çoğunlukla, oksimler, taç eterler, kaliksarenler, azo bileşikleri, Schiff bazları, fosfinler gibi bileşiklerin yanı sıra ticari ligandlar da kullanılmaktadır [8-12].

Oksimler, aldehit ve ketonların hidroksilaminle reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon-azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Genel formülleri R1R2C=NOH veya RCH=NOH şeklindedir. [13].

Oksim bileşikleri şelat oluşturma özelliği nedeni ile değerli metallerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin biyolojik olarak parçalanabilme ve oksijen tutma özellikleri nedeni ile tıp alanında ve biyoorganik sistemlerde yaygın kullanımları da mevcuttur. [14].

Bazı ağır metaller sulara izin verilen konsantrasyonları aştıkları zaman toksik olabilmektedir, bu nedenle uygun metodlar kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmaları gerekir. Membranların kullanıldığı Donnan diyaliz metodu da bu metodların en ekonomik ve verimli olanlarından biridir [15-16].

Bu çalışmada, ticari bir ligand olan trioktilfosfin oksit (TOPO) ve laboratuvarında sentezlenen bir oksim bileşiği olan N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)etenimideamit (BKOF) bileşikleri kullanılarak destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır. Hazırlanan destekli sıvı membranlar, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Atomik Güç Mikroskobu (AFM) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemlerinden sonra, destekli sıvı membranlar sulu çözelti ortamından Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının uzaklaştırılması deneylerinde kullanılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kullanılan kimyasal madde ve malzemeler

Kullanılan tüm kimyasal maddeler (NiCl₂.6H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, 1-metil-2-prolidon, N-N-dimetilformamit, HCl, HNO₃, TOPO) analitik saflıkta ve Merck, Fluka ve Carlo Erba firmalarından temin edilmiştir. BKOF bileşiği literatüre göre sentezlenerek kullanılmıştır [17]. Hidrofobik PVDF Millipore, Poliamit ise Whatman firmasından satın alınmıştır. Kullanılan membranların özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Deneylerde kullanılan destek tabakalarının yapı özellikleri

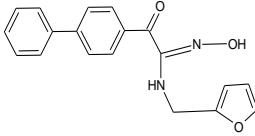
Destek tabakaları	Gözenek Çapı (µm)	Kalınlığı (µm)	Türü (İslanabilirlik)	Geçirgenlik
PVDF	0,22	125	Hidrofobik	%70
Poliamit	0,45	115	Hidrofilik	-

Deneylerde kullanılan taşıyıcıların molekül formülleri de aşağıda gösterilmiştir (Tablo 2-3).

Tablo 2. T1 numaralı taşıyıcının özellikleri

TOPO		
Trioktilfosfin oksit		
Kapalı Formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₂₄ H ₅₁ OP]	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 - \text{P} - (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$	386,63 g/mol

Tablo 3. T2 numaralı taşıyıcının özellikleri

BKOF		
N-(furan-2-ilmetil)-N'-hidroksi-2-okso-2-(4-fenilfenil)-etenimitamit		
Kapalı Formülü	Açık formülü	Molekül Ağırlığı
[C ₁₉ H ₁₆ O ₃ N ₂]		320,34 g/mol

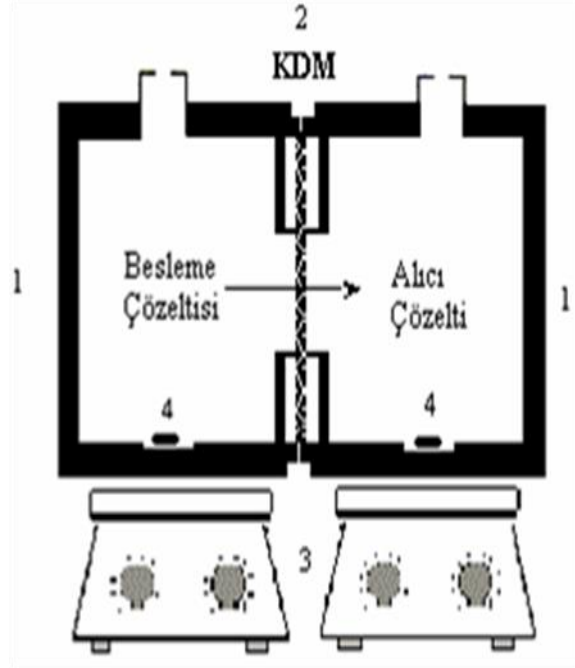
2.2. Kullanılan cihazlar

Destekli sıvı membranların morfolojik yapıları SEM, SEM-EDS ve AFM cihazları kullanılarak incelenmiştir. Membranların yapısal olarak karakterizasyonu TGA ile incelenirken, spektroskopik olarak incelenmesi ise FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. FTIR ölçümleri Perkin Elmer Spectrum BX cihazı ile, SEM ölçümleri FEI Quanta FEG 250 model taramalı elektron mikroskobu ile, AFM ölçümleri Nanomagneticsez AFM cihazı ile ve termal gravimetrik analizleri de Perkin Elmer Diamond TGA Termal Analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Belirli zaman aralıklarında besleme fazından alıcı faza taşınan iyonların derişim tayini, Ni(II) tayini için 231,604 nm, Fe(III) tayini için 238,204 nm dalga boyunda EPA 6010 metoduna uygun olarak Perkin-Elmer marka OPTIMA 5300 DV model optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ile yapılmıştır.

2.3. Donnan diyaliz ünitesi

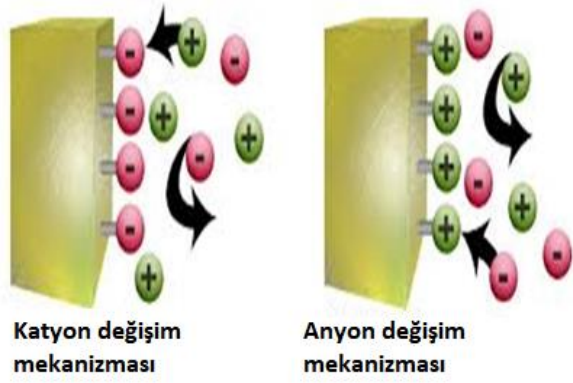
Donnan diyaliz ünitesi, teflondan özel olarak dizayn edilmiş iki bölmeli bir düzenektir. Her iki bölme 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Bölmelerdeki çözeltilerin karışımı, manyetik karıştırıcı üzerinde, çözelti içerisine atılan manyetik balıklar sayesinde gerçekleştirilmektedir. Deney düzeneğinde destekli sıvı membranlar kullanılmıştır. Bölmeler arasına koyulacak olan membran, sızıntıyı önlemek amacıyla halkalar ve contalar kullanılarak sıkıştırılmıştır. Böylece düzeneğin sızdırma ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Kullanılan ünitenin şekli aşağıda verilmiştir (Şekil 1).

**Şekil 1.** Donnan diyaliz sistemi

2.4. Donnan diyaliz mekanizması

Mekanizma oldukça basittir. Bir donnan diyaliz ünitesinde ara bölmeye iyon geçirgen membran olarak katyon ya da anyon değiştirici membran yerleştirilir. Membran sabit bir yüke ve hareketli bir karşıt yüke sahiptir. Membranın sol tarafında besleme çözeltisi adı verilen ayırmak istenilen iyonlardan oluşan bir çözelti, sağ tarafında ise alıcı çözelti adı verilen ayırmak istenilen iyonların geçtiği bir çözelti bulunmaktadır.

Bir katyon ayırdığımızı düşünürsek, besleme çözeltisindeki katyon, sabit pozitif yük ile birleştirilmiş hareketli membran katyonu ile yarışır. Önce katyon membrana bağlanır, sonra donnan potansiyel etkisi ile membrandan geçerek alıcı tarafa taşınır. Böylece membran içindeki hareketli iyonların toplam sayısı her zaman sınırlıdır. Burada, membran yüzeyi ve çözelti arasında hem farklı değerlikteki iyonların olmasından hem de derişim etkisinden dolayı bir potansiyel fark oluşmaktadır. Donnan denge şartları sağlanana kadar bu taşıma ve potansiyel farklılık devam etmektedir. Besleme ve alıcı çözeltileri arasında ayırma, kayıp olmadan yani çevreden yalıtılmış kapalı bir sistemde yapılmaktadır. Bu proseste, katyonlar negatif yüklü katyon değiştirici membran içinden, anyonlar da pozitif yüklü anyon değiştirici membran içinden kolaylıkla taşınırlar. Katyon ve anyon değiştirici membranlardan iyonların taşınmasının genel gösterimi ise, Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Donnan diyaliz çalışma prensibi

2.5. Yöntem

2.5.1. Destekli sıvı membranların hazırlanması

Destekli sıvı membranların hazırlanmasında destek tabakası olarak, Tablo 4'te verilen polimer destek tabakaları kullanılmıştır. Taşıyıcı olarak, farklı yapılarıdaki TOPO ve BKOF maddeleri kullanılmıştır. Çözücü olarak dimetilformamit kullanılmıştır. Taşıyıcılar, 0,5-1 g arasında tartılarak organik çözücülerde çözülmüş ve polimer destek tabakası üzerine dökülmüştür. Daha sonra membran, çözücünün uzaklaşması ve taşıyıcının polimer destek tabakasına immobilize olması için 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir. Son olarak membran saf su içerisine alınmış ve kullanıma hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan destekli sıvı membranlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4. Hazırlanan destekli sıvı membranlar

Membran Kod	Çözücü	Taşıyıcı	Destek Tabakası
T1-PA-DSM	N,N-Dimetilformamit	TOPO	Poliamit
T2-HB-DSM	N,N-Dimetilformamit	BKOF	Hidroforb PVDF

2.5.2. Donnan diyaliz deneyleri

Laboratuvar ortamında sentezlenen BKOF taşıyıcısının literatür taramaları kapsamında Ni(II) iyonuna karşı seçiciliği tespit edilerek donnan diyaliz çalışmaları gerçekleştirilmiştir [17]. Ticari taşıyıcı TOPO maddesinin ise Fe(III) iyonuna karşı ilgisi literatürlerden tespit edilmiş ve donnan diyaliz deneylerinde kullanılmıştır [18]. Deneysel parametre olarak besleme faz konsantrasyon çalışması yapılmıştır.

2.5.3. Besleme faz konsantrasyon çalışmaları

Ayrılmaya besleme faz konsantrasyon etkisi çalışmaları kapsamında, hazırlanan her iki destekli sıvı membran ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

Donnan diyaliz şartlarında BKOF taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisi olarak;

- $1,0 \times 10^{-1}$ M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-3}$ M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

çözeltileri kullanılmıştır.

Donnan diyaliz şartlarında TOPO taşıyıcısı içeren membranlar için besleme çözeltisi olarak;

- $1,0 \times 10^{-1}$ M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-2}$ M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
- $1,0 \times 10^{-3}$ M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

çözeltileri kullanılmıştır.

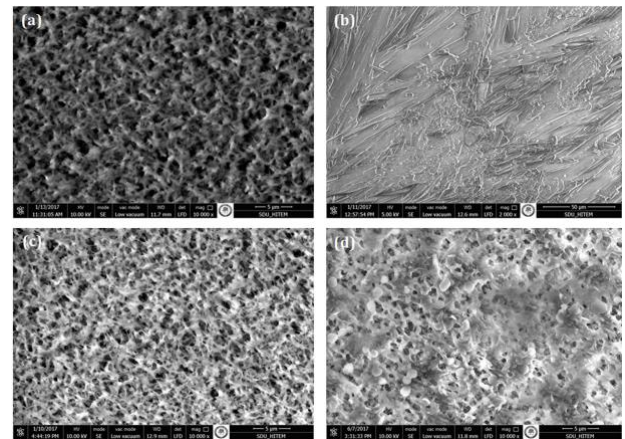
Alıcı faz olarak iyonların taşındığı bölmede bütün membranlar için 1×10^{-1} M HCl çözeltisi kullanılmıştır. 3 saat sonunda alıcı faz bölmesinden 1 mL alınarak 25 mL'ye tamamlanmış ve çözeltideki iyonların derişimi tayin edilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışma kapsamında iki farklı tür destekli sıvı membran hazırlanmıştır. Bu membranlar sırası ile; T1-PA-DSM ve T2-HB-DSM olarak kodlanmıştır. Hazırlanan membranların öncelikle karakterizasyonu SEM, SEM-EDS, FT-IR, AFM ve TGA analizleri kullanılarak yapılmıştır.

3.1. Membranların SEM görüntüleri

Şekil 3'te orijinal destek tabakalarının ve hazırlanan destekli sıvı membranların SEM görüntüleri verilmiştir.



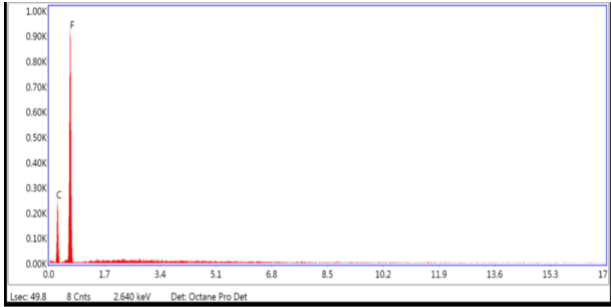
Şekil 3. Membranların SEM görüntüleri (a) Orijinal Poliamit destek tabakası (5 µm), (b) T1-PA-DSM membran (50 µm), (c) Orijinal hidroforb PVDF destek tabakası (5 µm), (d) T2-HB-DSM membran (5 µm)

Şekil 3'te verilen SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi orijinal destek tabakaları ile taşıyıcı içeren (T1 ve T2) destekli sıvı membranların morfolojilerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Membran yüzeyleri arasındaki bu farklılık taşıyıcıların destek tabakalarına immobilize olduğunu göstermektedir. Destek tabakalarının gözenek yapısının değişmesi hazırlanan membranların yeni tür membranlar olduğunu kanıtlamaktadır.

3.2. Membranların SEM-EDS sonuçları

Şekil 4-7'de orijinal destek tabakalarının ve hazırlanan destekli sıvı membranların SEM-EDS grafikleri verilmiştir. Ayrıca, Tablo 5-8'de ağırlık özellikleri verilmiştir.

Şekil 4'te orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının SEM-EDS grafiği görülmektedir. PVDF, $(C_2H_2F_2)_n$ -genel formülüne sahiptir. Şekil 4'te verilen SEM-EDS grafiği ve Tablo 5'te verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi PVDF için yapı doğrulanmaktadır.

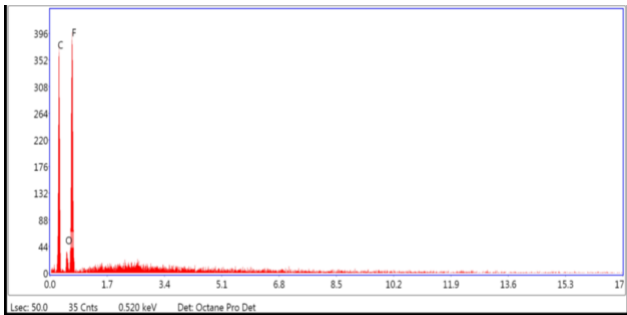


Şekil 4. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakası SEM-EDS grafiği

Tablo 5. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	41,37	52,74
F	58,63	47,26

Şekil 5'te hidrofob PVDF destek tabakası üzerine T2 taşıyıcısı olan BKOF bileşiğinin immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasında olmayan oksijenin % 5,67 oranında yapıya girdiği, Tablo 6'da açıkça görülmektedir.

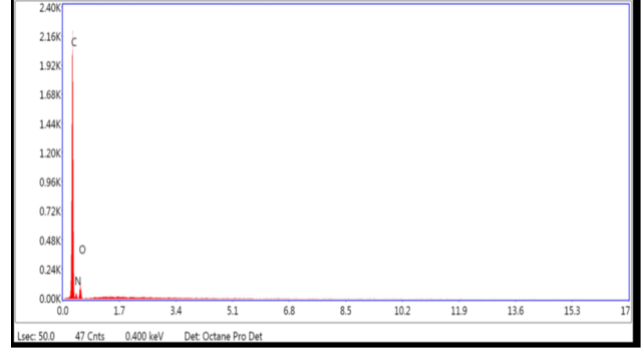


Şekil 5. T2-HB-DSM'in SEM-EDS grafiği

Tablo 6. T2-HB-DSM'in atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	54,63	65,04
F	39,70	29,88
O	5,67	5,07

Orijinal poliamit destek tabakasının SEM-EDS grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Poliamit, $C_{12}H_{25}N_2O_4$ -genel formülüne sahiptir. Şekil 6'da verilen SEM-EDS grafiği ve Tablo 7'de verilen atom miktarlarından da görüldüğü gibi poliamit için yapı doğrulanmaktadır.

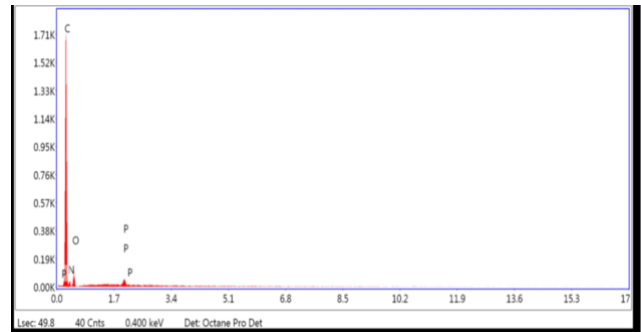


Şekil 6. Orijinal poliamit destek tabakası SEM-EDS grafiği

Tablo 7. Orijinal poliamit destek tabakasının atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	69,21	73,57
N	16,33	14,89
O	14,46	11,54

Şekil 7'de poliamit destek tabakası üzerine T1 taşıyıcısı olan TOPO bileşiğinin immobilize edildikten sonraki SEM-EDS grafiği verilmiştir. Orijinal poliamit destek tabakasında olmayan fosforun % 0,66 oranında yapıya girdiği, Tablo 8'de açıkça görülmektedir.



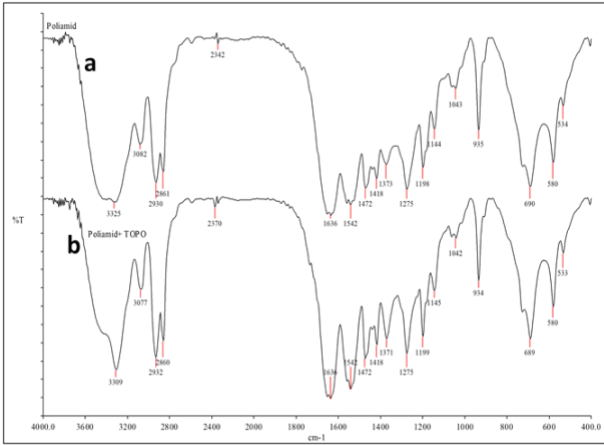
Şekil 7. T1-PA-DSM'in SEM-EDS grafiği

Tablo 8. T1-PA-DSM'in atom miktarları

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	69,97	74,42
N	16,42	14,98
O	12,95	10,34
P	0,66	0,27

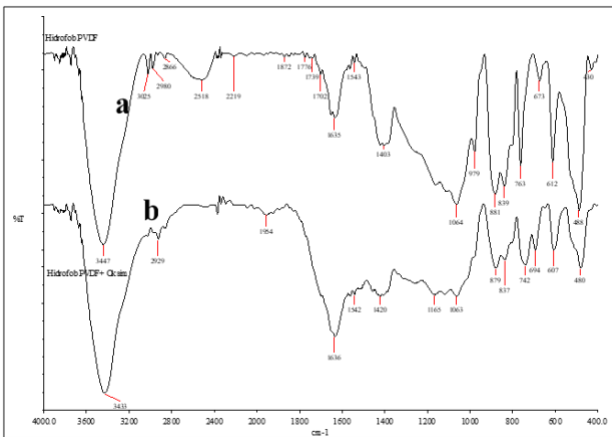
3.3. Membranların FTIR spektrumları

Hazırlanan DSM'ların FTIR spektrumları da immobilizasyon işlemleri sonucu destek tabakaları üzerindeki taşıyıcıların varlığını doğrulamaya katkı açısından alınmış ve aşağıda spektrumları verilmiştir. Şekil 8'de orijinal poliamit ve T1-PA-DSM'in FT-IR spektrumları birlikte gösterilmiştir. Saf poliamitin 3325 cm^{-1} 'de gözlenen ve yapıdaki N-H bağına ait gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandı, TOPO taşıyıcısının yapıya eklenmesi sonucu biraz daha şiddetlenmiş ve 3309 cm^{-1} 'e kaymıştır. $\nu(\text{N-H})$ 'deki bu kayma, poliamit yapısına TOPO taşıyıcısının bağlandığını desteklemektedir.



Şekil 8. FT-IR spektrumları (a) Orijinal poliamit membran (b) T1-PA-DSM membran

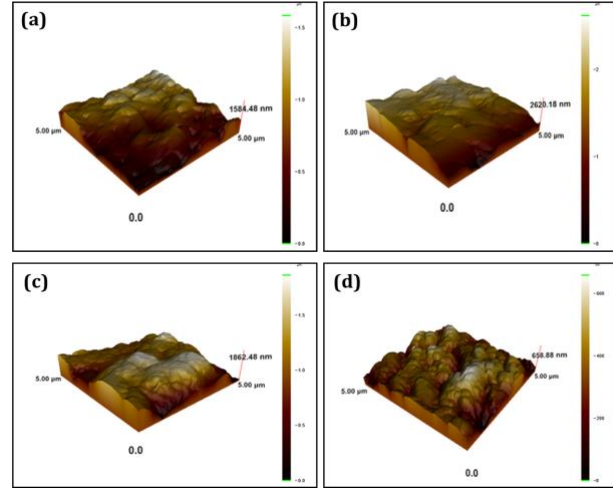
Şekil 9'da orijinal hidrofob PVDF ve T2-HB-DSM'in FT-IR spektrumları birlikte gösterilmiştir. FT-IR spektrumları incelendiğinde, hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün yapıya eklenmesi ile birlikte 1636 cm^{-1} 'deki bandın şiddetlendiği gözlenmiştir. Bu bölgedeki bant ($\nu(\text{C=O})$), BKOF grubu için karakteristiktir ve 1636 cm^{-1} 'deki bandın şiddetlenmesi, yapıya BKOF grubunun bağlanmasını desteklemektedir [17]. Ayrıca hidrofobik PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlanmasından dolayı 2929 cm^{-1} 'de oksim grubuna ait C-H gerilme titreşimi gözlenmiştir.



Şekil 9. FT-IR spektrumları (a) orijinal Hidrofob PVDF membran (b) T2-HB-DSM membran

3.4. Membranların AFM görüntüleri

Hazırlanan destekli sıvı membranların ve kullanılan destek tabakalarının AFM görüntüleri Şekil 10'da verilmiştir.



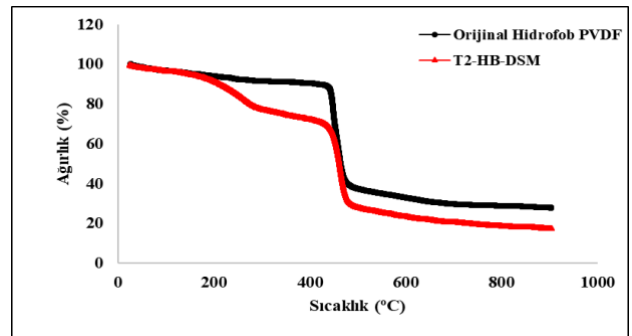
Şekil 10. AFM görüntüleri a) Orijinal Poliamit membran, (b) T1-PA-DSM (c) Orijinal Hidrofob PVDF membran, (d) T2-HB-DSM

AFM görüntülerinden de görüleceği gibi orijinal destek tabakaları ve taşıyıcı içeren destek tabakalarından oluşan membranların yüzey yapıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Membranların AFM ile karakterizasyonu sonucu gözlemlenen bu farklılıklar taşıyıcı maddenin destek tabasına tutunduğunu ve destek tabakasının yüzey morfolojisini değiştirdiğini göstermektedir.

3.5. T2-HB-DSM Membranının TGA grafiği

Şekil 11'de orijinal hidrofob PVDF destek tabakası ve T2-HB-DSM'in TGA eğrileri aynı şekil üzerinde verilmiştir. T2 taşıyıcısı olan BKOF bileşiği laboratuvar ortamında sentezlenmiş ve ilk defa bu çalışmada kullanılan bir ligand olduğu için sadece bu bileşik için TGA çalışması yapılmıştır.

Hazırlanan orijinal hidrofob PVDF ve T2-HB-DSM'in termogravimetrik analizleri, $20-900^\circ\text{C}$ arasında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilerek termogravimetrik analiz diyagramları elde edilmiş ve Şekil 11'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir



Şekil 11. TGA grafiği; siyah: Orijinal hidrofob PVDF membran, kırmızı: T2-HB-DSM

Orijinal hidrofob PVDF destek tabakasının termogravimetrik analiz diyagramı incelendiğinde malzemenin üç basamak üzerinden bozunduğu belirlenmiştir. İlk bozunma basamağı 20-420°C sıcaklık aralığında tahmini %10'luk kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. 420-450°C arasında ise yaklaşık %50 ile malzemeye ait en yüksek kütle kaybı meydana gelmiştir. Hidrofob PVDF'nin 450°C'de başlayan üçüncü kütle kaybı adımının ise sıcaklığın 900°C'ye ulaşmasına rağmen devam ettiği gözlenmiştir.

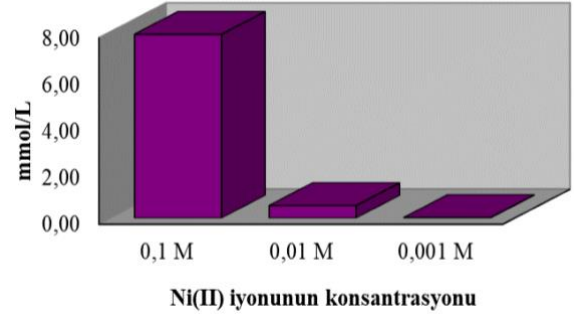
T2-HB-DSM'ın termal bozunması ise dört basamakta gerçekleşmiştir. İlk basamak olan 20-250°C sıcaklık aralığında tahmini %25'lik bir kütle kaybı ile oksim molekülünün yapısında bulunan bifenil, karbonil, oksim ve amin gruplarının kaybı görülmüştür. İkinci basamakta ise 250-420°C sıcaklık aralığında tahmini %5'lik bir kütle kaybı ile furfural grubunun ayrıldığı düşünülmektedir. Bu aşamada oksim molekülü sıcaklığın etkisiyle yapıdan ayrıldığı için termogramın bundan sonraki kısmı, orijinal hidrofob PVDF'nin termogramıyla benzerlik göstermektedir. Üçüncü bozunma basamağı orijinal hidrofob PVDF destek tabakasında da görüldüğü üzere 420-450°C aralığında yaklaşık %45'lik kütle kaybı ile gerçekleşmiştir. Termal bozunmanın son adımı ise 450°C'de başlamış olup sıcaklığın 900°C'a ulaşmasına rağmen bozunmanın devam ettiği görülmüştür.

Her iki membranın termogramı karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, 420°C'den önce gözlenen farklı bozunma basamakları, orijinal hidrofob PVDF destek tabakasına BKOF molekülünün bağlandığını ve sıcaklık artışının etkisiyle 420°C'ye kadar iki basamakta yapıdan ayrıldığını ifade etmektedir.

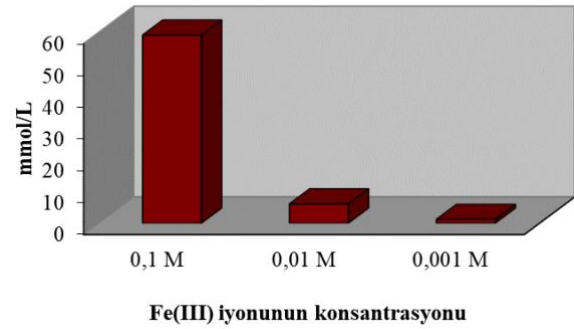
3.6. Destekli sıvı membranların Donnan Diyaliz deneyleri

Nikel iyonu konsantrasyon değişimini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri T2-HB-DSM'ı kullanılarak yapılmıştır. Besleme fazında; 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve alıcı faz olarak 1×10^{-1} M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı konsantrasyon için süreye karşı taşınan Ni(II) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 12'de verilmiştir.

Demir iyonu konsantrasyon değişimini gözlemek amacıyla farklı konsantrasyonlarda 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri de T1-PA-DSM'ı kullanılarak yapılmıştır. Besleme fazında; 1×10^{-1} M, 1×10^{-2} M, 1×10^{-3} M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ve alıcı faz olarak 1×10^{-1} M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Membranlar ile yapılan 3 saatlik donnan diyaliz deneyleri sonucunda 3 farklı



Şekil 12. T2-HB-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Ni(II) iyonu konsantrasyon değişimi



Şekil 13. T1-PA-DSM ile farklı besleme fazı konsantrasyonlarında alıcı fazdaki Fe(III) iyonu konsantrasyon değişimi

konsantrasyon için süreye karşı taşınan Fe(III) iyonu konsantrasyon grafiği çizilmiş ve Şekil 13'de verilmiştir.

Hazırlanan membranlar ile besleme fazında farklı konsantrasyonlarda yapılan donnan diyaliz deneyleri sonucunda, konsantrasyon artışının Fe(III) ve Ni(II) iyonlarının taşınımını artırdığı tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

-Farklı fonksiyonel gruplara sahip biri ticari diğeri de laboratuvar ortamında sentezlenmiş taşıyıcılar kullanılarak T1-PA-DSM ve T2-HB-DSM şeklinde isimlendirilen destekli sıvı membranlar hazırlanmıştır.

-Hazırlanan destekli sıvı membranlar SEM, SEM-EDS, AFM, FT-IR ve TGA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucu elde edilen morfolojik ve spektroskopik veriler hazırlanan DSM'lerin yeni tür membranlar olduğunu ve immobilizasyon işleminin başarılı olduğunu onaylamaktadır.

-Hazırlanan DSM'lerin sulu çözelti ortamından metal uzaklaştırma performansları, Donnan diyaliz metodu kullanılarak Ni(II) ve Fe(III) iyonları için incelenmiş ve metallerin $1,0 \times 10^{-1}$ M konsantrasyonda daha yüksek taşıma değerlerine ulaştığı tespit edilmiştir.

Teşekkür

4760-YL1-16 No'lu proje ile Yüksek Lisans tezini maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Christoffels, L.A.J., de Jong, F., Reinhoudt, D.N. 1996. Mechanistic Studies of Carrier-Mediated Transport Through Supported Liquid Membranes. ss 18-56. Bartsch, R.A., Douglas Way, J., ed. 1996. Chemical Separations with Liquid Membranes. American Chemical Society, Washington, 422s.
- [2] Mulder, M. 1998. Liquid Membranes. ss 340-347. Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 576s.
- [3] Strathmann, H. 1988. Synthetic Membranes and Their Preparation. ss 29-38. Porter, M.C. 1988. Handbook of Industrial Membrane Technology, Noyes Publications, USA, 604s.
- [4] Chakrabarty, K., Saha, P., Ghoshal, A.K. 2010. Simultaneous Separation of Mercury and Lignosulfonate from Aqueous Solution Using Supported Liquid Membrane. Journal of Membrane Sciences, 346, 37-44.
- [5] Resina, M., Macanás, J., de Gyves, J., Muñoz, M. 2006. Zn(II), Cd(II) and Cu(II) Separation Through Organic-Inorganic Hybrid Membranes Containing Di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid or Di-(2-ethylhexyl) Dithiophosphoric Acid as a Carrier. Journal of Membrane Sciences, 268, 57-64.
- [6] Kedarin, C.S., Pandit, S.S., Gandhi, P.M. 2013. Separation by Competitive Transport of Uranium(VI) and Thorium(IV) Nitrates Across Supported Renewable Liquid Membrane Containing Trioctylphosphine Oxide as Metal Carrier. Journal of Membrane Science, 430, 188-195.
- [7] Ho, W. S., Sirkar, K. K. (Eds.) 1992. Membrane Handbook, Chapman&Hall, New York, 954s.
- [8] Cooper, C.A., Lin, Y.S., Gonzalez, M. 2004. Separation Properties of Surface Modified Silica Supported Liquid Membranes for Divalent Metal Removal/Recovery. Journal of Membrane Science, 229, 11-25.
- [9] Kaya, A., Kutlu, T., Hol, A., Surucu, A., Alpoguz, A.K. 2014. Transport of Pb(II) by Supported Liquid Membrane Containing p-tert-butyl Calix[4]amine Derivative as Carrier. Desalination and Water Treatment, 52 (16-18), 3219-3225.
- [10] Kır, E., Yalimli, S., Kurtulmus, S., Aydin, A., Yılmaz, H. 2015. Facilitated Transport of Ni(II) Through Supported Liquid Membranes Containing Dithiophosphonates as Ion Carrier. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 190, 1-13.
- [11] Zidi, C., Tayeb, R., Dhahbi, M. 2011. Extraction of Phenol from Aqueous Solutions by Means of Supported Liquid Membrane (MLS) Containing Tri-n-octyl Phosphine Oxide (TOPO). Journal of Hazardous Materials, 194, 62-68.
- [12] Raut, D.R., Mohapatra, P.K., Ansari, S.A., Sarkar, A., Manchanda V.K. 2008. Selective Transport of Radio-Cesium by Supported Liquid Membranes Containing Calix[4]crown-6 Ligands as the Mobile Carrier. Desalination, 232, 262-271.
- [13] Altinel, E. 2006. Manganese(III) Acetate Mediated Regeneration of Carbonyl Compounds from Oximes. Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Master of Science Thesis, 53s, Ankara.
- [14] Kurtoğlu, M., Serin, S., 2006. Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 9 (2), 25-32.
- [15] Hichour, M., Persin, F., Sandeaux, J., Gavach, C. 2000. Fluoride Removal from Waters by Donnan Dialysis. Separation and Purification Technology, 18(1), 1-11.
- [16] Akretche, D.E., Kergjoudj, H. 2000. Donnan Dialysis of Copper, Gold and Silver Cyanides with Various Exchange Membranes. Talanta, 51 (2), 281-289.
- [17] Dede, B., Karipcin, F., Arabali, F., Cengiz, M. 2010. Synthesis, Structure, and Solvent-Extraction Properties of Tridentate Oxime Ligands and Their Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) Complexes. Chemical Papers, 64 (1), 25-33.
- [18] Meddour, L., Didi, M.A. 2007. Purification of Tri-n-Octyl Phosphine Oxide by Extraction and Precipitation. Extraction of Zn, Mo and Fe in Acid Medium. Scientific Study & Research, 8 (3), 269-280.