

PAPER DETAILS

TITLE: Cr(VI) Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu ile Uzaklastirilmesi ve Kinetik Olarak Incelenmesi

AUTHORS: Gizem Argun,Gamze alik,Hamza Korkmaz Alpoguz

PAGES: 1267-1278

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/3018271>



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi

Cr(VI) Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu ile Uzaklaştırılması ve Kinetik Olarak İncelenmesi

 Gizem ARGUN ^a,  Gamze ÇALIK ^a,  Hamza Korkmaz ALPOĞUZ ^{a,*}

^a Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, TÜRKİYE

*Sorumlu yazarın e-posta adresi: hkalpoguz@pau.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.1266968

Öz

Yaptığımız deneylerde atık sularda rastlanan Cr(VI) metalinin bertaraf için elektrik akımı etkisi altında elektromembran ekstraksiyonu prosesi uygulamaları gerçekleştirilmiş ve Cr(VI) metal katyonunun taşınımı verimli şekilde gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde elektriksel alan kullanımının sebebi Cr(VI)'nın ekstraksiyonunun kontrolünün sağlanarak transportun hızlı şekilde gerçekleşmesidir. Taşımayı gerçekleştirecek ligandlar mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim türevi olarak belirlenerek söz konusu iki ligandın parametrelerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Sabit akımda ve voltajda kinetik veriler incelenerek her bir değişkenden belirli zamanlarda besleme ve alıcı faz hücrelerinden alınan numunelerden Cr(VI) metalinin konsantrasyon verileri UV-spektrofotometresi kullanılarak tespit edilmiştir. Sabit elektrik akımında Cr (VI)'nın besleme fazdan alıcı faza transportunda sentezlediğimiz polimer içerikli membran kullanarak polimer destek malzemesi olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak 2-nitrofeniloktil eter (2-NPOE) kullanılmıştır. Hız sabiti (k), akış hızı (J) , geçirgenlik katsayısı (P) ve geri kazanım faktörü (% RF) gibi çeşitli kinetik dataları hesaplanmıştır. 100 dakikalık deney süresi sonucunda %78,25 geri kazanım elde edilerek transportta yüksek verim elde edildiği görülmüştür. Sonuçta kısa sürede EME-PIM (elektromembran-polimer içerikli membran) uygulamasında Cr(VI) metalinin geçiriminin yüksek bir şekilde sağlandığı saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer içerikli membran, Elektromembran, Mezo-Oktametil Kaliks[4]Pirol

Removal of Cr(VI) Metal Cation by Electromembrane Extraction and Kinetic Analysis

ABSTRACT

In our experiments, electromembrane extraction process applications were carried out under the influence of electric current for the disposal of Cr(VI) metal found in wastewater, and the transport of Cr(VI) metal cation was carried out efficiently. The reason for the use of electric field in the experiments is that the extraction of Cr(VI) is controlled and the transport takes place quickly. The ligands that will carry out the transport were determined as meso-octamethyl calix[4]pyrrole and oxime derivatives, and the parameters of these two ligands were compared. By examining the kinetic data at constant current and voltage, the concentration data of Cr(VI) metal from the samples taken from the supply and receiver phase cells at certain times from each variable were determined using UV-spectrophotometer. In the transport of Cr (VI) from the feed phase to the acceptor phase in a constant electric current, we used the polymer-containing membrane we synthesized (cellulose triacetate (CTA) as the polymer support material, 2-nitrophenyloctyl ether (2-NPOE) as the plasticizer. Rate constant (k), flow Various kinetic data such as velocity (J), permeability coefficient (P) and recovery factor (% RF) were calculated. As a result of the 100-minute test period, it was seen that 78.25% recovery was achieved and high efficiency in transport was achieved. As a result, EME- It has been determined that the permeability of Cr(VI) metal is high in PIM application.

I. GİRİŞ

Endüstriyel üretim süreçleri sırasında oluşan atık suların varlığı artan nüfus ve gelişen teknolojiyle birlikte endişe verici bir hal haline gelmektedir[1]. Sudaki ağır metaller sadece suda yaşayan canlılara değil aynı zamanda insan sağlığına da zarar vererek vücutta yüksek toksik birikime neden olarak canlı sisteminin bozulmasına ve nihayetinde ölüme yol açabilir [2][3]. Günümüzde atık su arıtma işlemlerinde membran prosesleri sıklıkla kullanılmaktadır. Tercih edilmelerinin en büyük sebebi pahalı olmamaları, sanayi tesisleri yönünden yüksek avantaj sağlamaları, eş zamanda değişik filtreleme kullanımlarıyla da birlikte fazla gider gerektirmeyen donanım kullanılması, üretilmesinden sonra taşınmasının, tasarlanmasının ve temizliğinin zorlama gerektirmemesi ve genellikle enerji tasarrufu sağlaması gibi daha birçok avantaj sağlamasıdır. Bunun yansıra ağır metalleri atık sulardan iyon değişimi[4], kimyasal çöktürme[5], pıhtılaşma/foakülasyon[6] ve adsorbsiyon[7] gibi geleneksel yöntemler de hala kullanılmaktadır[8].

Polimer içerikli membranlar (PIM) yaklaşık 50 yıldır kullanılmakta [9] olup destekli sıvı membranlara alternatif olarak geliştirilmiştir. PIM'ler hazırlanması zor olmayan membranlardır, elektriksel spesiyaliteye sahiptirler. Aynı zamanda üstün optikleyici özelliklerdir. Membranlar, reseptörün fiziki immobilizasyonu ve plastikleşmiş polimer indikatörün hazırlanmasıyla meydana gelmektedir [10]. Baz polimer, plastikleştirici ve taşımayı gerçekleştirecek kimyasallar belirlenen elverişli bir çözücüyle buluşturduktan sonra, çözücünün yavaşça uçurulmasıyla polimer içerikli membran hazır hale gelir. İşlemlerin sonucunda oluşturulan polimer içerikli membran, esnek ve ince bir zardan ibarettir [11].

2006 senesinde Pedersen-Bjegaard ile Rasmussen birlikte yaptıkları çalışmada ilk kez elektriksel potansiyel güç etkisi altında destekli sıvı membran (SLM) vasıtası ile analitik olarak taşınım gerçekleştirilebileceği üzerinde durmuşlardır[12]. PIM'de de gelecek vaad eden yöntemlerden biri olan EME 'nin en önemli avantajı ise örnekler için çok yüksek temizleme gerçekleştiriyor olması, minimum miktarlarda organik çözücü ve malzeme kullanılmasıdır. 2006'dan beri yapılan çalışmalar elektromembran prosesinin ilerleyen zamanlarda yapılacak araştırmalar için önem teşkil edeceğini göstermiştir. Taşınım için yürütücü gücü elektriksel potansiyelin sağladığı bu çalışmalarda, donör fazında varolan yüklenmiş analitler polimer içerikli membranın boyunca alıcı fazda mevcut karşı yüklü elektrottan tarafa hareket eder ve elektrik alanının yönelimi sebebiyle alıcı faz çözeltisinde tutulumları sağlanır[13]. Tipik bir elektromembran deney düzeneği (Şekil 1.) donör faz (verici faz), akseptör faz (alıcı faz), polimer içerikli membran ve elektrotlar olmak üzere dört bölümden oluşur. Bir taşıyıcı ile birlikte sentezlenen polimer içerikli membran yardımıyla donör fazdan akseptör faza yüklü analitlerin göç etmesiyle proses tamamlanmış olur [14]. Geri kazanımın oranı ve örneklerin temizliğinin yüksek oranda gerçekleşmesi isteniyorsa elektromembran prosesinin parametreleri, hazırlanan çözeltilerin ve kullanılan membranların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden direkt etkilenir [15]. Bu yüzden geçirim zamanı, uygulanan akım-voltaj, sıcaklık, karıştırma hızı, gibi birçok parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir ve bu optimizasyon yardımıyla analit geçiriminde istenilen yüksek geçirgenlik sonuçlarına erişilmektedir. Aynı zamanda verimli bir EME-PIM deneyi için, uygulanan elektrik alanının yükü ve boyutu kolayca değiştirilebilmelidir. Alıcı çözeltiye taşınacak iyonik analitlerin türü, elektrik alanının yönü ile doğrudan ilgilidir. Örneğin, anyonların taşınması gerekiyorsa anot alıcı faz çözeltisine, katyonların taşınması isteniyorsa katot alıcı faz çözeltisine yerleştirilmelidir[16][17][18]. Az hacimde organik çözücü kullanılarak bu prosesin gerçekleştirilmesi yeşil kimya olarak değerlendirilebilmesine olanak sağlamaktadır [12][19][20]. EME genel olarak biyolojik kirleticilerin geri kazanımı sebebiyle kullanılmaktadır. EME farklı olarak organik ve anorganik katyonlar aynı şekilde anyonlar, boyalar, ağır metaller, biyokimyasal aktif bileşiklerden hormonlar, peptitler, amino asitler, amin vs. gibi çok çeşitli matrislerden değişik analitleri ayırmada kullanılmıştır [21].

Membranlarda diğ er önemli konu da taşıyıcı seçimidir [22]. PIM sistemlerinde metal iyon ayrımı için uygun bir taşıyıcı seçilmesi gereklidir. Taşıyıcı, donör fazındaki bileşenle bir kompleks oluşturur ve onu membranın diğ er tarafına taşır. Genellikle taşıyıcı seçimi kinetik ve termodinamik bilgisine dayanır. Uygun bir taşıyıcı ve kompleksi, membran fazında çözünür olmalı ve donör/akseptör fazlarında karışmamalıdır. Sıvı membran sistemlerinde metal iyonu geri kazanımı için kullanılan  oğ  taşıyıcı, ta  eter, kaliksaren, kaliks-ta  vb. gibi makro-siklik polimerler ve asiklik polieterler gibi makromolekül polimerlerdir. Son on yılda yapılan son çalışmalara göre, taşıyıcı olarak makro döngü ve makromolekül polimerlerinin kullanılması, yüksek se iciliğ e sahip verimli bir metal iyonu geri kazanımı sağlar [23]. Çalışmamızda polimer içerikli membran kullanılarak elektromembran ekstraksiyonu prosesiyle Cr(VI) iyonlarının taşınımı voltaj gücünden faydalanılarak sağlanmıştır. Voltaj ve akım değerlerinde değişime gidilerek taşıyıcı olarak kullanılan mezo-oktometil kaliks [4] pirol kullanılarak optimum şartlar belirlenmiş daha sonra farklı taşıyıcı olarak oksim türevi kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımının kinetik verileri karşılaştırılmıştır. Ayrıca pasif difüzyon ve EME proseslerinin Cr(VI)'nın taşınması üzerine etkisi incelenmiştir.

II. MATERYAL VE METOD

A. KULLANILAN MALZEME VE MATERYALLER

Yaptığımız taşınım çalışmalarında Pamukkale  niversitesinde Fizikokimya Araştırma Laboratuvarında mevcut; UV-visible Spektrofotometresi (Pgenstrument t-60), g c kaynağı; Electro-Automatik PS 91000 3U 3HE 10000 W (Viersen Deutschland), manyetik karıştırıcı; JP Selecta 7001511 (Almanya), sirkülasyonlu termostat; Polyscience 912 (ABD) kullanılmıştır. Ayrıca potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) Riedel-de-Ha n, mezo-oktometil kaliks [4] pirol ($C_{28}H_{36}N_4$) Sigma-Aldrich, Hidroklorik asit (%37) (HCl) Merck, Sülfürik asit (%98) (H_2SO_4) Fluka, Etanol (C_2H_5OH) Merck, 1,5-difenilkarbazit ($C_{13}H_{14}N_4O$) Sigma-Aldrich, 2-Nitrofenil Okt l Eter $C_{14}H_{21}NO_3$, Sodyum Hidroksit (NaOH) Sigma-Aldrich, ve Selüloz triasetat Fluka firmalarından temin edilmiştir. Elde edilen sonuçların kinetik verilerinin hesaplanmasında, grafik çiziminde sigma plot software programından yararlanılmıştır.

B. POL MER İ ERİKL  MEMBRANIN HAZIRLANMASI

Polimer i erkli membranın sentezinde 0,0200 g CTA (selüloz tri asetat) tartılarak 2,5 mL diklorometan eklenerek karıştırıcıda 6 saat boyunca karıştırılmıştır. Başka bir yerde ayrı olarak 0,0140 g taşıyıcı olarak kullanılan mezo-oktometil kaliks [4] pirol alınarak 1,5 mL dikloro metan ilave edilmiş ve plastikleştirici olarak kullandığımız 0,035 ml 2-Nitrofenil Okt l Eter eklenerek 3 saat karıştırılmıştır. Daha sonra bu iki karışım birleştirilerek 3 saat daha karıştırılarak 60 mm'lik petri kabına dökülmüş 24 saat oda şartlarında çözücünün uzaklaşması beklenip bir pens yardımıyla petri kabından çıkartılarak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

C. PIM-EME DENEYLER 

Membran hazırlandıktan sonra Cr(VI) taşınımı için elektromembran prosesinin yapılacağı sistem hazırlanır. Bunun için camdan oluşan iki bölmenin arasına konulan membranın sabitlenmesi ve oluşabilecek sızıntıların önüne geçebilmek için hücrelerin arası bir kelepçeyle tutturulmuştur. Kurulan düzeneğin sol hücresi (besleme faz) 0.1 M hidroklorik asitte hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_4$   zeltisi ile doldurulur. Sağ hücre (alıcı faz) ise 0,01 M sodyum hidroksit çözeltisi doldurularak her iki fazın içerisine platin tel konulmuştur. Resim 1. 'den de anlaşılacağı üzere iyonik türlerin g   etmesini sağlamak amacıyla kullanılan g c kaynağının katot ucu besleme faz   zeltisin bulunduğu hücreye, anot ucu da alıcı fazın çözeltisinin bulunduğu hücreye bırakılır [25].



Resim 1. PIM-EME deneyleri için kullanılan deney düzeneği.

10 dakikada bir her iki hücrenden (donör ve Akseptör fazlardan) aynı miktarda örnek alınarak (0,5 mL) cam tüplerde kapağı kapatılarak ölçülecek zamana kadar saklanmıştır. Denemeler sabit sıcaklık ve karıştırma şiddetinde (20 °C’de 150 rpm), farklı akım-voltaj koşullarında gerçekleştirilmiştir. Besleme fazdan alıcı faza taşınan Cr(VI), sürenin fonksiyonu olarak alıcı fazın derişim değışimlerinden faydalanılarak UV Spektrofotometresiyle hesaplanmıştır. Cr(VI) metal katyonunun varlık tayininde Cr(VI) için belirli derişimlerde çözelti standartları hazırlanarak UV visible spektrofotometresiyle kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. Belirli sürelerde, besleme ve alıcı faz çözeltilerinden numuneler alınarak, çizilen kalibrasyon grafiğı ile Cr(VI) metalinin derişimi saptanmıştır.

Cr(VI)’yla beraber asidik ortamda pembe renk kompleks oluşturan 1,5 difenilkarbazitin 540 nanometre dalga boyunda absorpsiyonu temel alınarak UV-Visible Spektrofotometresinde alınan örneklerin derişimleri belirlenmiştir. Bunun için fazlardan alınmış numuneler cam tüplerde muhafaza edilerek 0,5 mL’sine 4 mL 0,1 M H₂SO₄ (sülfirik asit) ve 0,5 mL 1,5 difenilkarbazit çözeltisi ilave edilerek 20-25 dakika bekletilmiş, oluşan pembe renkli kompleks çözeltisinin absorbansları UV-Visible spektrofotometresinde saptanmıştır. Asitli ortamda oluşan bu pembe renkli komplekse ait kalibrasyon doğrusunu çizebilmek amacıyla değışik dikromat derişimleriyle 1,5 difenilkarbazitle meydana getirdiğı kompleks numunelerinin en yüksek dalga boyunu verdiğı 540 nanometrede absorbans değeri okunmuştur [26].

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Gerçekleştirilen çalışmamızda Cr(VI) metal katyonunun EME ile transportu 1. mertebeden reaksiyon kinetiğıyle ifade edilmektedir.

$$\ln (C/C_i) = -kt \quad (1)$$

Eşitlik 1.’de C, t anında ki besleme fazdaki Cr(VI) derişimini C_i, besleme fazdaki Cr(VI)’nın başlangıç konsantrasyonunu, k ile ifade edilen hız sabiti (s⁻¹), taşınım süresi ise t olarak ifade edilir. ln (C/C₀) - t grafiğinin eğimi k hız sabitini vermektedir.

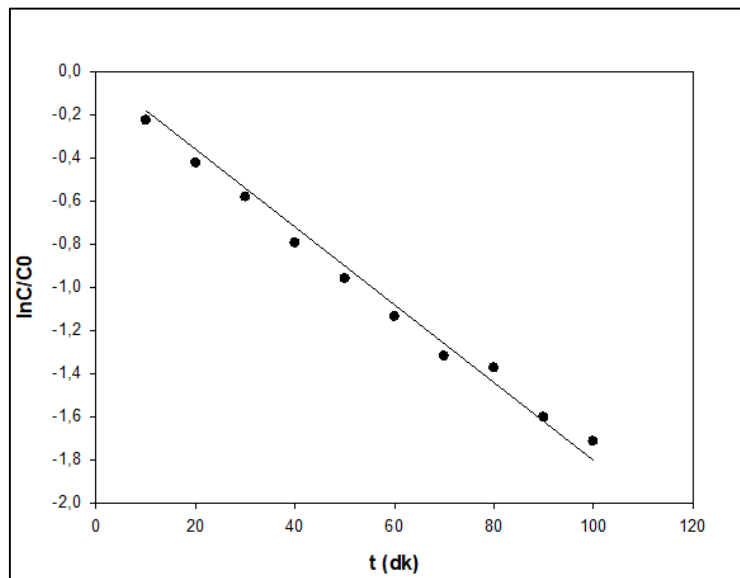
0,1 M Hidroklorik asitte hazırlanmış 2x10⁻⁴ M K₂Cr₂O₇ olan çözelti besleme fazda kullanıma hazırlanır. Alıcı faz hücresinde 0,01 M sodyum hidroksit çözeltisi, PIM sentezinde taşıyıcı olarak kullanılan ligant

1×10^{-2} Molar olarak hazırlanan mezo-oktametil kaliks [4] pirolün, optimum şart tespit edilen 40 Volt, 0,1 Amper 150 rpm karıştırma şiddetinde, 293 K'de saptanmış ve veriler aşağıdaki tablo 1.'deki gibidir.

Tablo 1. $\ln (C/C_i) - t$ grafiği absorbans değerleri.

t (dakika)	C/C _i	ln C/C _i
0	0,000	0,000
10	0,798	-0,226
20	0,654	-0,424
30	0,549	-0,581
40	0,452	-0,794
50	0,383	-0,960
60	0,321	-1,136
70	0,267	-1,320
80	0,253	-1,374
90	0,201	-1,604
100	0,180	-1,715

Belirli zaman aralıklarında taşınım ölçülerek reaksiyon hız sabiti (1. Mertebeden) yukarıdaki tablo 1. de gösterilen bilgiler ışığında Eşitlik 1. kullanılarak çizilen $\ln(C/C_i)$ -t grafiğinin eğiminden tespit edilerek şekil 1.'de verilmiştir ve ayrıca $r^2=0,9971725$ olarak bulunmuştur.



Şekil 1. $\ln (C/C_0) - t$ grafiği

PIM deneylerinde 40 volt 0,1 amperde (150 rpm, 293 K) optimum şartlar sağlanarak en yüksek kinetik veriler elde edilmiş ve hesaplanan parametreler aşağıda Tablo 2. 'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Optimum şartlardaki kinetik sonuçlar.

Voltaj ve Akım Değerleri	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri Kazanım Faktörü (RF)(%)
40 V-0,1 A	2,463	12,205	2,441	78,255

Akseptör faz 0,01M NaOH çözeltisi, 0,1M Hidroklorik asitte 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde hazırlanan besleme faz, polimer içerikli membranda taşıyıcı ligant olarak kullanılan 1×10^{-2} M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, deney süresi 100 dakika, 293 K.

$\ln (C/C_0) - t$ grafiği doğrusal olup saptanan k hız sabiti değeri eşitlik 2. ile verilen geğergenlik katsayısının (P) tespitinde kullanılmıştır.

$$P = \frac{V}{A}k \quad (2)$$

Eşitlik 2.'de V ; besleme hücresi hacmi, A ile gösterilen ise membran yüzeyinin alanıdır. (J) Akış hızı, eşitlik 3 ile bulunmuştur [24].

$$J = P.C \quad (3)$$

$Cr(VI)$ transportunun verimliliğinin saptanmasında kullanılan geri dönüşüm faktörü (RF) ise eşitlik 4'den hesaplanmaktadır.

$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad (4)$$

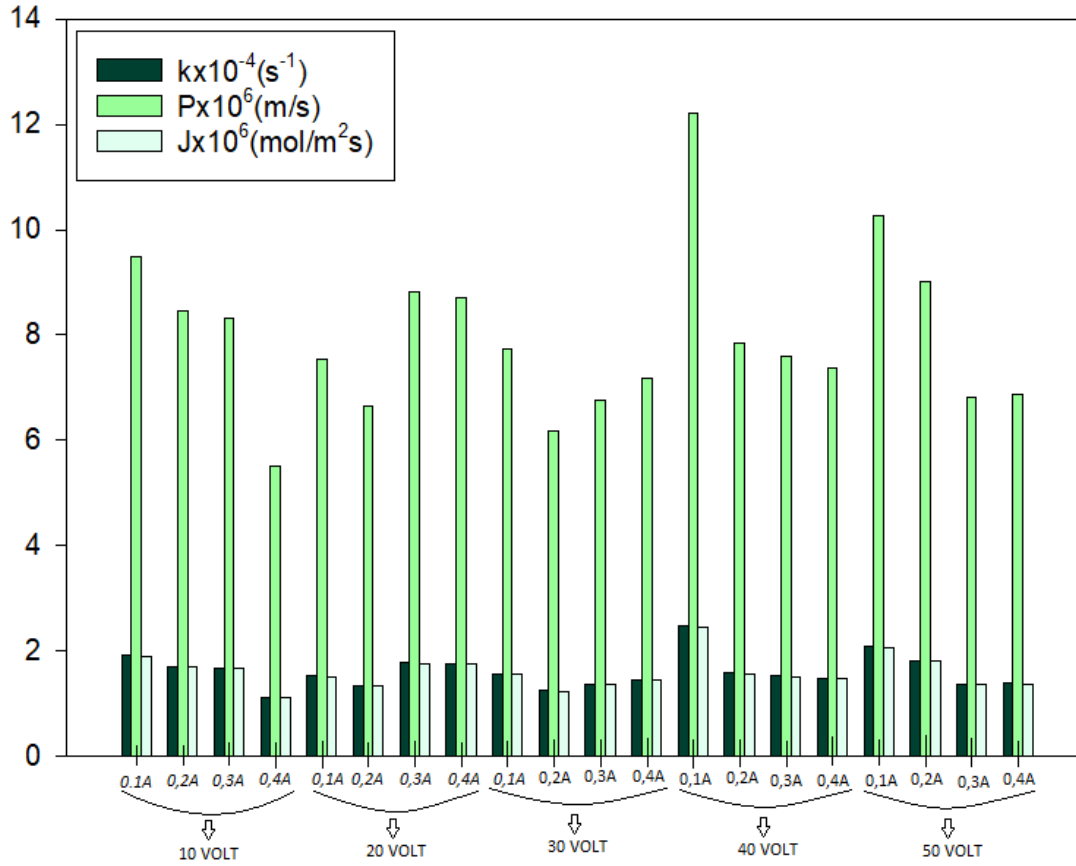
A. PIM-EME DENEYLERİNDE AKIM VE VOLTAJ ETKİSİ

EME prosesinde yürütücü kuvvet elektriksel potansiyeldir. Bu potansiyelin yönünün ve kuvvetinin kolaylıkla değiştiriliyor olması büyük bir avantaj sağlamaktadır. Yapılan deneylerde de farklı akım ve voltaj uygulanarak optimum değerler elde edilmiştir[25]. Elde edilen veriler Tablo 3. 'de verilmiştir.

Tablo 3. Farklı değerlerde uygulanan akım ve voltajın kinetik verileri.

Uygulanılan Voltaj	Uygulanılan Akım	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri Kazanım Faktörü (RF)(%)
10 V	0,1 A	1,916	9,497	1,899	69,657
	0,2 A	1,703	8,442	1,688	71,153
	0,3 A	1,678	8,316	1,663	70,093
	0,4 A	1,113	5,516	1,103	58,193
20 V	0,1 A	1,520	7,533	1,507	59,315
	0,2 A	1,344	6,659	1,332	57,882
	0,3 A	1,779	8,818	1,764	74,455
	0,4 A	1,755	8,698	1,740	69,159
30V	0,1 A	1,560	7,729	1,546	61,558
	0,2 A	1,245	6,169	1,234	60,187
	0,3 A	1,363	6,756	1,351	57,819
	0,4 A	1,447	7,171	1,434	68,972
40V	0,1 A	2,463	12,205	2,441	78,255
	0,2 A	1,584	7,851	1,570	68,474
	0,3 A	1,530	7,580	1,516	59,315
	0,4 A	1,486	7,363	1,473	61,807
50 V	0,1 A	2,071	10,263	2,053	74,081
	0,2 A	1,817	9,004	1,801	74,268
	0,3 A	1,375	6,816	1,363	63,489
	0,4 A	1,386	6,870	1,374	63,988

Deney şartları: akseptör faz; 0,01M NaOH, 0,1M Hidroklorik asitte 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde hazırlamış olduğumuz besleme faz, polimer içerikli membranda ligand taşıyıcı olarak kullanılan 1×10^{-2} M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 150 rpm, 0,1-0,4 Amper, 10-50 Volt, 100 dakika ve 293 K.



Şekil 2. Farklı akım ve voltajlarda k , P , J 'nin değerleri.

Yapılan çalışmalardan ve Şekil 2.'deki grafikten de görüldüğü üzere en iyi sonuç 40 volt 0,1 amperde alınmıştır. Alınan örneğin temizlenmesi ve kirliliklerden uzaklaştırılması için elektromembran prosesinin şartları optimal hale gelmelidir. EME sırasında akım fazla arttırılmamalıdır [26]. Bunun nedeni, ağır metalin taşınımı sırasında belirtilen denklemlere uygun elektrolizin oluşmasıdır.

Anotta gerçekleşen: $H_2O_{(sulu)} \rightarrow 2H^+ (sulu) + \frac{1}{2} O_{2(g)} + 4e^-$ (besleme faz)

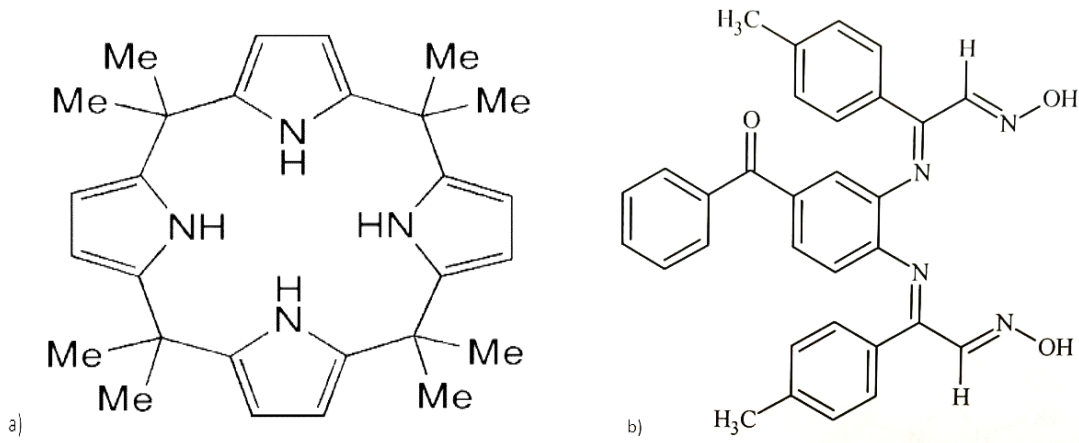
Katotta gerçekleşen: $2H^+_{(sulu)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$ (alıcı faz)

Kinetik verilerin voltajın artmasıyla birlikte artması beklenen bir sonuç olmasına rağmen hidrolizin meydana gelmesi ve elektron hareketlerinin stabil olmaması nedeniyle yukarıdaki veriler elde edilmiştir. Elektroliz olayının fazla gerçekleşmesi ortamı ve EME prosesini kararsız hale getirerek ekstraksiyonun verimini azaltmıştır. Bunun neticesinde meydana gelen akımın artması besleme ve alıcı fazlarda pH değişimlerine sebep olmaktadır. Genel olarak PIM stabilitesinin eksikliği ya da kinetik verilerdeki değişimin sebebi kullanım sırasında membran fazdan sulu faza taşıyıcı/plastikleştirici kaybının neden olduğu kabul edilir. Ayrıca taşıma işleminde yürütücü kuvvet etkisi altında hedef analit membran ara yüzüne bağlanarak membran-akseptör faz ara yüzüne yayılır. Yürütücü kuvvet olarak kullanılan elektriksel potansiyel çok kısa bir sürede uygulandığı ortamda hedef analitlerin alıcı faza ulaşmasını sağlamaktadır [12].

B. PIM-EME DENEYLERİNDE FARKLI TAŞIYICILARIN ETKİSİ

PIM ve EME deneylerinde kullanılacak taşıyıcılarda bazı özelliklerin bulunması çok önemlidir. Taşınacak türlere karşı spesifik seçim, homojen dağılma ve ayrılma sabiti olması, yüksek dekompleksleşme ve sıyırma sabitinin olması membranın yüzey alanında hızlı kompleksleşme/dekompleksleşme olması, kararlı olması, sulu bileşiklerinde çözünürlüğünün düşük olması, akışkanlık-yüzey gerilimi gibi bir takım fiziksel özelliklerinin sisteme uyuyor olması, çevre kirliliği yapmıyor olması sanayi uygulamaları için yerinde özelliklerde ve uygun fiyatlarda olması gibi özellikler istenir [27].

Çalışmamızda iki farklı taşıyıcı ligand kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bunlar mezo-oktametil kaliks[4]pirol diğeri ise oksim türevidir. Çalışılan ligantların açık yapıları Şekil 3.'de verilmiştir.



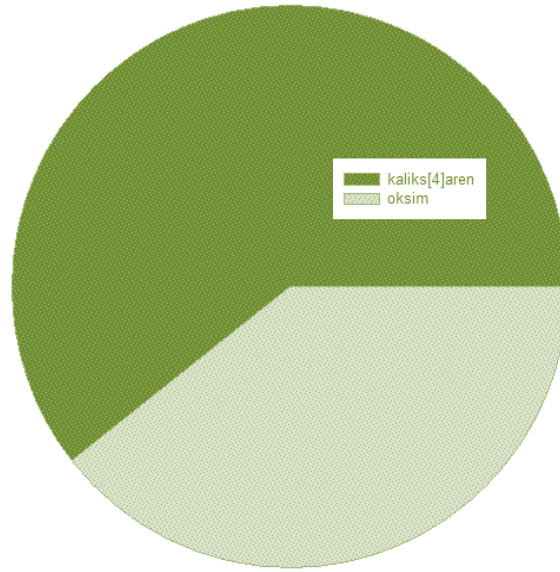
Şekil 3. a)mezo-oktametil kaliks[4]pirol b)Oksim türevi (C₃₁H₂₆N₄O₃). Taşıyıcıların açık yapıları.

Çalışmamızda taşıyıcı olarak optimum voltaj ve akımı sağlamak için mezo-oktametil kaliks[4]pirol tercih edilmiştir. Mezo-oktametil kaliks[4]pirol formaldehit ve p-alkil fenollerin baz katalizörlüğünde sentezlenen makrosiklik bileşiklerdir. Mezo-oktametil kaliks[4]pirol, metal iyonları ile sulu fazda kompleks oluşturarak anyon değiştirici görevi yapmaktadır [27]. Taşıyıcı türünün Cr(VI) transportuna etkisinin incelendiği veriler Tablo 4.'de verilmiştir.

Tablo 4. Taşıyıcı türünün Cr(VI) transportuna etkisi.

Taşıyıcı Türü	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri Kazanım Faktörü (RF)(%)
Mezo-oktametil kaliks[4]pirol	2,463	12,205	2,441	78,255
Oksim	1,168	5,788	1,158	50,841

Deney şartları: 0,01M Sodyum hidroksit çözeltisiyle hazırlanan alıcı faz, 0,1M Hidroklorik asitte 2×10^{-4} M K₂Cr₂O₇ çözeltisinde hazırlanan besleme faz, polimer içerikli membranda taşıyıcı ligand olarak kullanılan 1×10^{-2} M mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim, 40 Volt 0,1 Amper, 150 rpm, deney süresi: 100 dakika, 293 K.



Şekil 4. Mezo-oktametil kaliks[4]pirol / oksim türevi taşıyıcıların geri kazanım faktörü grafiği.

Mezo-oktametil kaliks[4]pirol yapısını halkalı yapıda olması ve bu halkanın içinde de N-H gruplarının var olması Cr(VI) ile kompleks oluşturma yeteneğini geliştirmektedir. Kinetik sonuçlardan da görüleceği gibi mezo-oktametil kaliks[4]pirol ligant taşıyıcısı ile gerçekleştirilen denemelerde Cr(VI) için yüksek taşınım değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, Şekil 4.'de Mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim türevi taşıyıcılarının geri kazanım faktörü açısından karşılaştırmalı grafiği de verilmiştir.

C. Cr(VI) EKSTRAKSİYONUNDA PASİF DİFÜZYON-EME ETKİSİ

EME deneylerinde güç kaynağıyla birlikte istenelen analitin çözeltiden çıkarılması sağlanmıştır. Diğer türler ile ekstraksiyon karşılaştırıldığında kısa zaman aralığında kararlı hale geçip transportun gerçekleşmesi önemli fayda sağlamaktadır.

Tablo 5. Cr(VI) taşınımına proses türünün etkisi.

Transport Çeşidi	$k \times 10^4 (s^{-1})$	$P \times 10^6 (m/s)$	$J \times 10^6 (mol/m^2.s)$	Geri Kazanım Faktörü (RF)(%)
EME Prosesi	2,463	12,205	2,441	78,255
Pasif Taşıma	0,726	0,571	0,042	13,804

Deney şartları: Alıcı faz; 0,01M Sodyum hidroksit çözeltisi, 0,1M Hidroklorik asitte 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$ çözeltisinde hazırlanmış olduğumuz besleme faz, polimer içerikli membranda taşıyıcı ligand olarak kullandığımız 1×10^{-2} M mezo-oktametil kaliks[4]pirol, 40 Volt 0,1 Amper, 150 rpm, deney süresi 100 dakika, 293 K.

Tablo 5.'deki verilerden de anlaşılacağı üzere pasif transport yani dışarıdan herhangi bir yürütücü kuvvet uygulanmadığı zaman Cr(VI)'nın taşınımı yok denecek kadar azdır. Bu durum kinetik verilerden anlaşılmaktadır. Halbuki EME ile Cr(VI) taşınımında oldukça yüksek kinetik değerler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar transport çalışmalarında yürütücü kuvvetin önemini bir kez daha ortaya koymuştur.

IV. SONUÇ

Dünya üzerinde bulunan suyun miktarının ve kalitesinin korunmasının önemi her geçtiğimiz gün daha da fazlalaşmaktadır. Gerçekleştirmiş olduğumuz deneylerimizde toksitesi fazla olan Cr(VI) katyonunun

uzaklaştırılmasında elektromembran prosesinin kullanılması halinde yüksek seçicilik, taşınım zamanını kısaltılması, uygulama ve deney düzeneği yönünden kolaylık, daha az enerji harcayarak yüksek verim sağlanması ve aynı anda endüstriyel alanlarda kullanılabilirliğinin yaygınlaşması gibi özelliklerinin dikkat çektiği görülmüştür. Elektriksel alan parametresinde gerçekleştirdiğimiz çalışmamızda farklı potansiyellerde (10 Volt, 20 Volt, 30 Volt, 40 Volt, 50 Volt) ve değişik akım şiddetlerinde (0,1 Amper, 0,2 Amper, 0,3 Amper, 0,4 Amper), farklı taşıyıcılar kullanarak (mezo-oktametil kaliks[4]pirol ve oksim), değişik proseslerde (pasif taşıma, EME) taşınım etkilerine bakılmıştır. Deney sonucundaki kinetik verilerin stabil çıkmamasının sebebi akımın artmasıyla birlikte hidroliz olayının gerçekleşmesi ve kabarcıkların oluşması sistemin kararlılığını negatif yönde etkilenmiştir. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlar akseptör çözeltilerde yüksek akıma neden olabileceği gibi sıcaklık, karıştırma hızı, membran yüzeyi, akseptör faz hacmi gibi birçok parametreden etkilenebilmektedir. Daha kapsamlı çalışmalarla birlikte sistemin geliştirilebilir olması hem atık sulardan ağır metalin giderimin de hem de daha temiz bir dünya için umut vericidir.

V. KAYNAKLAR

- [1] B. Keskin, B. Zeytuncu-Gökoğlu, and I. Koyuncu, “Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review,” *Chemosphere*, vol. 279, 2021
- [2] N. S. Abdul-Halim, N. F. Shoparwe, S. K. Weng, and N. S. W. Zulkefeli, “Heavy metal ions adsorption from CTA-aliquat 336 polymer inclusion membranes (PIMs): Experimental and kinetic study,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2124, no. July, 2019
- [3] N. Abdullah, N. Yusof, W. J. Lau, J. Jaafar, and A. F. Ismail, “Recent trends of heavy metal removal from water/wastewater by membrane technologies,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 17–38, 2019
- [4] C. Zhao *et al.*, “A hybrid process of coprecipitation-induced crystallization-capacitive deionization-ion exchange process for heavy metals removal from hypersaline ternary precursor wastewater,” *Chem. Eng. J.*, vol. 378, no. 180, p. 122136, 2019
- [5] M. M. Matlock, B. S. Howerton, and D. A. Atwood, “Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage,” *Water Res.*, vol. 36, no. 19, pp. 4757–4764, 2002
- [6] Q. Zhang *et al.*, “Cumulative effects of pyrolysis temperature and process on properties, chemical speciation, and environmental risks of heavy metals in magnetic biochar derived from coagulation-flocculation sludge of swine wastewater,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 6, p. 104472, 2020
- [7] U. Upadhyay, I. Sreedhar, S. A. Singh, C. M. Patel, and K. L. Anitha, “Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 251, no. August 2020, p. 117000, 2021
- [8] R. Shrestha *et al.*, “Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105688, 2021
- [9] M. I. G. S. Almeida, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, “Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 987, pp. 1–14, 2017
- [10] D. Rana, T. Matsuura, M. Kassim, and A. Ismail, “Reverse Osmosis Membrane,” *Handb. Membr. Sep.*, pp. 35–52, 2015

- [11] A. Kaya, C. Onac, and H. K. Alpoguz, "A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current," *J. Hazard. Mater.*, 2016
- [12] G. ÇALIK, A. AYTAÇ, and H. K. ALPOĞUZ, "DESTEKLİ Sivi Membranlar ile Cr(VI) Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu," *Gazi Üniversitesi Fen Bilim. Derg. Part C Tasarım ve Teknol.*, vol. 8, no. 3, pp. 696–707, 2020
- [13] Y.-Y. Y. Wang *et al.*, "Supporting Information for Cu 2 +) Complexes for Electrocatalytic Water Oxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, 2017
- [14] J. Li, R. Zhu, X. Shen, C. Huang "Functional materials and chemicals in electromembrane extraction" *TrAC Trends in Analytical Chemistry* Volume 150, May 2022
- [15] K. V. Shestakov and S. I. Lazarev, "Method for Calculating Rational Process Parameters for Electromembrane Purification of Industrial Solutions and Waste Water in the Chemical Industry," *Chem. Pet. Eng.*, vol. 55, no. 1–2, pp. 63–67, 2019
- [16] G. Çalık, A. Kaya, C. Onac, A. Aytaç, and H. K. Alpoguz, "Kinetic analysis of Cr(VI) transport with electromembrane processes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 97, no. 3, pp. 662–667, 2022
- [17] S. Pedersen-Bjergaard and K. E. Rasmussen, "Electrokinetic migration across artificial liquid membranes: New concept for rapid sample preparation of biological fluids," *J. Chromatogr. A*, vol. 1109, no. 2, pp. 183–190, 2006
- [18] E. Fernández, L. Vårdal, L. Vidal, A. Canals, A. Gjelstad, and S. Pedersen-Bjergaard, "Complexation-mediated electromembrane extraction of highly polar basic drugs—a fundamental study with catecholamines in urine as model system," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, no. 17, pp. 4215–4223, 2017
- [19] L. E. E. Eibak, A. Gjelstad, K. E. Rasmussen, and S. Pedersen-Bjergaard, "Kinetic electro membrane extraction under stagnant conditions-Fast isolation of drugs from untreated human plasma," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 31, pp. 5050–5056, 2010
- [20] S. Asadi, H. Tabani, and S. Nojavan, "Application of polyacrylamide gel as a new membrane in electromembrane extraction for the quantification of basic drugs in breast milk and wastewater samples," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 151, pp. 178–185, 2018
- [21] C. Huang, A. Gjelstad, and S. Pedersen-Bjergaard, "Organic solvents in electromembrane extraction: Recent insights," *Rev. Anal. Chem.*, vol. 35, no. 4, pp. 169–183, 2016, doi: 10.1515/revac-2016-0008.
- [22] M. Amini, A. Rahbar-Kelishami, M. Alipour, and O. Vahidi, "Supported liquid membrane in metal ion separation: An overview," *J. Membr. Sci. Res.*, vol. 4, no. 3, pp. 121–135, 2018
- [23] P. Venkateswaran, A. N. Gopalakrishnan, and K. Palanivelu, "Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid-coconut oil supported liquid membrane for the separation of copper ions from copper plating wastewater," *J. Environ. Sci.*, vol. 19, no. 12, pp. 1446–1453, 2007
- [24] P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, C. Cianetti, and P. G. Rickert, "Separation of Cobalt and Nickel by Liquid-Liquid Extraction and Supported Liquid Membranes with Di(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid [Cyanex 272]," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 2, no. 6, pp. 781–814, 1984
- [25] P. R. Danesi, *Separation Science and Technology Separation of Metal Species by Supported*

Liquid Membranes, no. May 2013. 2006.

[26] N. Drouin, P. Kubáň, S. Rudaz, S. Pedersen-Bjergaard, and J. Schappler, “Electromembrane extraction: Overview of the last decade,” *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 113, pp. 357–363, 2019

[27] L. D. Nghiem, P. Mornane, I. D. Potter, J. M. Perera, R. W. Cattrall, and S. D. Kolev, “Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs),” *J. Memb. Sci.*, vol. 281, no. 1–2, pp. 7–41, 2006