

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**8-HİDROKSİKİNOLİN İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ
MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE METAL
TUTUNUMU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öget ÖZMUT KARAKAŞ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

AĞUSTOS 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**8-HİDROKSİKİNOLİN İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ
MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE METAL
TUTUNUMU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öğretmen ÖZMUT KARAKAŞ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aynur MANZAK

Ortak Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin YILDIZ

AĞUSTOS 2024

Öget ÖZMUT KARAKAŞ tarafından hazırlanan “8-Hidroksikinolin İçeren Polimer İçerikli Membranların Karakterizasyonu ve Metal Tutunumu” adlı tez çalışması 06.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı **Fizikokimya** Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Doç. Dr. Aynur MANZAK (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Yasemin YILDIZ (Ortak Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Murat TEKER**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Gülnur ARABACI**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğr. Üyesi Hülya DEMİRHAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “8-HİDROKSİKİNOLİN İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE METAL TUTUNUMU” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(06/08/2024)

Öget ÖZMUT KARAKAŞ



TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğretiminde bilgisini ve tecrübelerini sabır ve özveri ile bana aktaran danışman hocam Doç. Dr. Aynur MANZAK'a, lisans sıra arkadaşım aynı zamanda ortak danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasemin YILDIZ'a, deneysel çalışmalarda özverisi ve sabrı ile bana yardımcı olan Kimyager Ayşe Solmaz'a ve tez çalışmasında desteğini esirgemeyen eşim ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Öget ÖZMUT KARAKAŞ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRANIN GELİŞİMİ	5
2.1. Membran Teknolojilerinin Kullanım Alanları	5
2.2. Membran Performansının Belirlenmesi	6
2.2.1. Akı	7
2.2.2. Giderim verimi	7
2.3. Membran Performansını Etkileyen Faktörler	8
2.3.1. Basınç	8
2.3.2. Sıcaklık	8
2.3.3. Konsantrasyon	8
2.3.4. Membran ömrü	9
2.3.5. Ön arıtma	9
2.3.6. Membran temizliği	9
2.4. Membran Tipleri	10
2.4.1. Mikro gözenekli membranlar	11
2.4.2. Homojen membranlar	11
2.4.3. İyon değiştirici membranlar	12
2.4.4. Asimetrik membranlar	12
2.4.5. Seramik, metal ve sıvı membranlar	13
2.4.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar	13
2.5. Polimer İçerikli Membran (PIM)	14
2.6. Membran Materyal	15
2.6.1. Membran hazırlanmasında kullanılan malzeme ve metotlar	15
2.6.2. Taşıyıcılar	16
2.6.3. Plastikleştiriciler	16
3. ADSORPSİYON	19
3.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları	19
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	19
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	20
3.1.3. İyonik adsorpsiyon	20
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
4. 8-HİDROKSİKİNOİN	23

5. MATERYAL ve METOD.....	27
5.1. Kullanılan Kimyasallar.....	27
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	27
5.3. Çözelti ve Membran Hazırlanması.....	27
5.4. Membranların Karakterizasyonu ve Metal Analizi	32
5.4.1. SEM ve SEM-EDS.....	32
5.4.2. FTIR	34
5.4.3. XRD	36
5.4.4. ICP.....	37
5.4.5. TG-DSC	37
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	41
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	53



KISALTMALAR

Aliquat 336	: Trioktilmetil amonyum klorür
BuDC18C6	: Dibütilsikloheksan-18-crown-6
CMPO	: Oktıl(fenil)-N,N-diizobütilkarbamoilmetilfosfin oksit
CS	: Kitosan
CTA	: Selüloz triasetat
D2EHDTPA	: Di-(2-etilhekzil)-ditiyo fosforik asit
D2EHPA	: Di-(2-etilhekzil) fosforik asit
D	: Diyaliz
DC18C6	: Disiklohekzil-18-crown-6
DBBP	: Dibromobifenil
ED	: Elektrodializ
FC	: Yakıt hücre
GS	: Gaz karışımlarının ayrılması
Kelex 100	: 7-(4-etil-1-metiloktil)-8-hidroksikinolin
LIX84-1	: 2-hidroksi-5-nonilasetofenon oksim
MER	: Membranın elektrik direnci
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
PIM	: Polimer içerikli membran
PSF	: Polisülfon
PV	: Pervaporasyon
PVC	: Poli(vinil klorür)
PVDF	: Poli(vinilidin florür)
RO	: Ters ozmos
SLM	: Destekli sıvı membran
TBP	: Tribütil fosfat
TDPNO	: 4-(1-n-tridesil) piridin N-oksit
THF	: Tetrahidrofuran
TOA	: Trioktilamin
TODGA	: Tetraoktil diglikolamin

TOPO	: Trioktil fosfin oksit
UF	: Ultrafiltrasyon
WU	: Su alımı
2-NPOE	: 2-nitrofeniloktileter
2-NPPE	: 2-nitrofenilpentileter
8-HQ	: 8-hidroksikinolin



SİMGELER

%	: Yüzde
μm	: Mikrometre
C/Co	: Metal iyonlarının konsantrasyonu /Başlangıç konsantrasyonu
C	: Konsantrasyon
L	: Litre
ppm	: Milyonda bir birim



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Endüstrideki, bazı polimerik membran türleri ve prosesleri (Suk ve Matsuura, 2006).	11
Tablo 2.2. Polimerik membran yapımında kullanılan bazı maddeler	16
Tablo 2.3. Taşıyıcılar (Ngheim ve ark., 2006)	17
Tablo 4.1. Literatürde 8-Hidroksikinolin (8-HQ) ile yapılan membran çalışmaları. 26	





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi.	10
Şekil 4.1. 8-Hidroksikinolin'in molekül yapısı.....	25
Şekil 5.1. Membran hazırlama (Manzak ve ark., 2024).....	28
Şekil 5.2. Polimerik membranın görüntüsü.	28
Şekil 5.3. Membran 1'e ait görseller.....	29
Şekil 5.4. Membran 2'ye ait görseller.....	30
Şekil 5.5. Membran 3'e ait görseller.....	30
Şekil 5.6. Membran 4'e ait görseller.....	31
Şekil 5.7. Bir hafta sonraki membran görüntüleri.....	32
Şekil 5.8. İki hafta sonraki membran görüntüleri.	32
Şekil 5.9. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE adsorpsiyon öncesi membranın SEM görüntüsü.....	33
Şekil 5.10. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE adsorpsiyon öncesi membranın SEM-EDS görüntüsü.....	33
Şekil 5.11. Membranın (PVC-THF-8-HQ-2-NPPE) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü.....	34
Şekil 5.12. Membranın (PVC-THF-8-HQ-2-NPPE) adsorpsiyon sonrası SEM-EDS görüntüsü.....	34
Şekil 5.13. 8-HQ saf membranın ve 8-HQ'sız saf membranın FTIR da karşılaştırılması.	35
Şekil 5.14. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren saf membranın adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR karşılaştırılması.	35
Şekil 5.15. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren saf membranın FTIR görüntüsü.....	36
Şekil 5.16. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları.	37
Şekil 5.17. PVC-THF-2-NPPE membranın TG ve DSC analizi.....	38
Şekil 5.18. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren membranın TG ve DSC analizi	39



8-HİDROKSİKİNOLİN İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE METAL TUTUNUMU

ÖZET

Çevre kirliliği, insan sağlığının yanı sıra, bir ülkenin ekonomisine de olumsuz etki etmektedir. Özellikle temiz suya ihtiyaç, sanayi üretimine ve nüfus artışına bağlı olarak giderek artmaktadır. Son zamanlardaki iklimsel düzensizlikler de, temiz su kaynaklarına olan ihtiyacı ve bunun önemini daha da arttırmaktadır.

Sulardaki metal iyonları varlığı çevre kirliliğine sebep olan en önemli nedenlerdendir. Endüstriyel atıksuların içerisindeki metaller en büyük kirleticilerdir. Atıksuların çevreye atılmadan önce deşarj edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla kullanılan adsorpsiyon işlemi etkili, ucuz, kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Membran teknolojileri arasında son yıllarda polimer içerikli membranlar (PIMs) dikkat çekici uygulamalara sahiptir. Bu çalışmada polimerik membranlar kullanılmıştır.

PIM plastikleştirici, polimer destek maddesi ve taşıyıcı organik çözücüde çözülerek kalıba dökülmesi ile elde edilen ince homojen membran filminden ibarettir. Zararlı kimyasal madde kullanımı azdır, uygulaması kolaydır ve bileşenlerin seçiciliği ile temel sistemlerin uygulama kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve istenilen seçicilik ve ayırma etkinliğini sağlamak için membran bileşiminin ayarlanabilmesi gibi birçok avantaja sahiptirler. Bileşenlerin özellikleri göre PIM'ler değişiklik göstermektedir.

PIM içinde taşıyıcılar önem arz etmektedir. En önemli özellikleri kompleks yapıcı ajan olmaları ve iyon değiştirici olarak metal iyonlarının geçişlerini hızlandırmalarıdır. Makromoleküler taşıyıcılar, solvent ekstraktant reaktifi olan bazik ve asidik çözücüler, kompleksitörler, PIM içerisinde kullanılmaktadır. Maksimum ekstraksiyon verimi ve membran akısının sağlanması için membran seçiciliği taşıyıcılarla arttırılmaktadır.

Polivinil klorür (PVC), yaygın olarak kullanılan bir sentetik plastik polimerdir. Klor ve etilenin polimerizasyonu ile elde edilir. Mekanik ve kimyasal dayanıklılığı yüksek, iyi bir elektrik yalıtkanıdır. Ayrıca uygun maliyetli, uzun ömürlü ve geri dönüştürülebilir olmasıyla cazip hale gelmiştir. PVC, kullanım alanlarının genişliği ve dayanıklılığı nedeniyle modern sanayide ve günlük yaşamda vazgeçilmez bir malzeme olmuştur. PVC'ye polimer içerikli membran hazırlanırken, plastikleştirici ilave edilerek daha yumuşak bir malzeme elde edilir.

Adsorpsiyon, sıvı ya da gaz fazındaki bileşenlerin katı bir yüzeye tutulmasıdır. Metallerin ayrıştırılmasında polimerik membran proseslerinde kullanımı gelişmiştir. Polimerik membranlar, çeşitli uygulamalar için tasarlanmış ince film yapılarıdır. Bu membranlar, yüksek seçicilik ve geçirgenlik özellikleri sayesinde adsorpsiyon süreçlerinde etkin bir şekilde kullanılır. Gözenekli yapıları ve kimyasal özellikleri nedeniyle adsorban materyal olarak işlev görürler. Gözenek boyutları ve dağılımları, geniş yüzey alanları sayesinde belirli moleküllerin seçici olarak adsorbe edilmesini sağlar. Adsorpsiyon süreçlerinde önemli avantajlar sunan etkili materyallerdir. Yüksek

yüzey alanı, ayarlanabilir gözeneklilik, kimyasal dayanıklılık ve mekanik esneklik gibi özellikleri sayesinde çeşitli endüstriyel ve çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır. Atıksu ve su arıtımında, ağır metallerin ayrıştırılmasında geniş kullanım alanları mevcuttur.

Polimer destek, polivinil klorür (PVC), çözücü tetrahidrofuran (THF) ve 2-nitrofenil-pentil eter (2-NPPE) plastikleştirici olarak kullanılarak çözelti döküm yöntemiyle membranlar hazırlanmıştır. Çalışmada, polimerik bir membranda şelatlama ajanı olan 8-Hidroksikinolin, sulu çözeltilerden metalleri etkili bir şekilde uzaklaştırmak amacıyla kullanılmıştır.

8-Hidroksikinolin, 8HQ olarak da bilinir, lipofilik etkiye sahip düzlemsel, küçük bir moleküldür. Ahşap, kağıt ve tekstil endüstrilerinde ürünlerin korunması için ve metal ekstraksiyonunda kemosenörler gibi birçok uygulamaya sahip çok yönlü bir kinolin türevidir. Ayrıca tarımda pestisit, böcek ilacı ve mantar ilacı olarak da faydalıdır. Dikkat çekici koordinasyon yeteneği ve metal tanıma özellikleri nedeniyle 8HQ, analitik ve ayırma amaçları için temel bir araçtır. 8HQ ve türevleri (HQ' lar), N ve O-donör ligand kümelerinden geçiş elementi şelatlama ajanlarının temel bir sınıfı olarak kabul edilir ve tüm metal iyonları için yüksek oranda ekstrakte edilebilirlik gösterir.

Çalışmada homojen bir membran çözeltisi elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için 8-HQ içeren çeşitli membran çözeltileri hazırlanmıştır. Membran hazırlanmasındaki değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen miktarı veya türü değiştirilerek farklı membranlar hazırlanmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan membranın kalınlığı dijital mikrometre ile (Salu Tron Combi-D3) ölçülerek ortalama membran kalınlığı 25 µm olarak bulunmuştur.

Bu çalışmada, 8-HQ içeren membranlarla, sulu çözeltilerdeki metaller etkili bir şekilde tutulmuştur. Analizler için dört metal katyonunun 100 mg/L konsantrasyonda pH'sı 6 olan sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltinin pH' ı sodyum asetat tampon çözeltisi ile ayarlanmıştır.

Cu, Zn, Co ve Ni iyonlarının polimerik bir membran üzerine adsorpsiyonunu ölçmek için İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) kullanıldı. Bu metaller arasında 8- Hidroksikinolin, en iyi adsorpsiyonunu bakır metalinde göstermiştir.

Membranın karakterizasyonu FTIR, XRD, SEM ve SEM-EDS analizleri ile gerçekleştirilmiştir. 8-HQ içeren PVC membranın FTIR spektrum analiz sonuçlarına göre bağ yapıları incelenerek, membran karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bant gerilme titreşim değerlerine göre membran sentezi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Metal adsorpsiyonu öncesi ve sonrasında membranların analizleri ve yüzey morfolojileri açısından karakterize edilmiştir. Membranın adsorpsiyon öncesi ve sonrasında amorf bir yapıya sahip olduğu ve yapısının değişmediği XRD analizi sonucunda belirlenmiştir.

Membranın adsorpsiyon öncesinde SEM-EDS görüntüsünde, membran içeriğinde karbon, oksijen ve klor dışında başka bir iyon bulunmadığı görülmektedir. Membranın adsorpsiyon sonrasında ise SEM-EDS görüntülerinde metal varlığı tespit edilmiştir. Membranın yüzey morfolojisi adsorpsiyon sonrası incelendiğinde, gözenek yapısının düzensizleştiği ve yüzey pürüzsüzlüğünün azaldığı görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasındaki SEM görüntüleri, membranın yüzey morfolojisinin belirgin şekilde etkilendiğini göstermektedir.

Membranların termal özelliğini incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanıldı. Ölçümler (DSC, NETZSCH marka) Al tavada, delikli kapakta, N₂ atmosferinde, dakikada 10 °C tarama hızıyla, 25–500 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Ölçümler Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi'nden (SARGEM) hizmet alımı şeklinde yapılmıştır. 2 ± 0,2 mg kesilmiş numuneler, 100 mL/dak akış hızına sahip bir azot (N₂) atmosferinde bir alüminyum tavada test edildi. Numuneler, disklerin termal geçmişini gidermek için başlangıçta 10°C/dak hızında 400/500°C'ye ısıtıldı ve ardından aynı hızda 40°C' ye soğutuldu. Daha sonra, numuneler aynı artış hızında 400/500° C' ye yeniden ısıtıldı. Termal analiz sonuçlarından TG' den saf PVC için üç ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. HQ içeren membranın TG eğrisinde gözlemlenen 39 ila 218°C aralığındaki sıcaklıktaki kütle kaybı, hem adsorbe edilen suyun hem de 8-HQ moleküllerinin kaybına atfedilmektedir. TG Eğrisi, sentetik bir azot atmosferinde iki kütle kaybı adımı gösterir. DSC analizi sonuçlarına göre saf PVC membranda biri 390 °C'de diğeri 456 °C'de olmak üzere iki yanma reaksiyonu meydana gelmektedir. HQ içeren membranın DSC eğrisinde ise, endotermik ve ekzotermik (yanma) zirveleri görülmektedir.

Elde edilen membranların aside ve baza karşı dayanıklılığını incelemek için; 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH ve 0,1 M NH₃ çözeltilerinde bir hafta bekletildi. Süre sonunda herhangi bir parçalanma yırtılma ve renk değişimi görülmedi. İki hafta sonra ise 0,1 M HCl' de bekletilen membranda yırtılma olmamasına rağmen renk değişimi gözlemlendi. Bu durum membranların aside karşı bir hafta dayanıklılığa sahip olduğunu göstermektedir. Baza karşı ise iki hafta dayanıklılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak polimerik membran ve 8-hidroksikinolin kombinasyonu sulu çözeltilerden metal iyonlarının uzaklaştırılmasında etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Adsorpsiyon ve polimerik membranların entegrasyonu, gelecekteki temiz teknolojiler ve sürdürülebilir çözümler için önemli bir araştırma alanı olmaya devam edecektir.



CHARACTERIZATION AND METAL CAPTURE OF POLYMER INCLUSION MEMBRANES CONTAINING 8-HYDROXYQUINOLINE

SUMMARY

Environmental pollution has a negative impact on a country's economy as well as human health. The need for clean water, in particular, is increasing due to industrial production and population growth. Recent climatic irregularities have also increased the need for clean water resources and their importance.

The presence of metal ions in water is one of the most important reasons for environmental pollution. Metals in industrial wastewater are the biggest pollutant sources. Wastewater must be discharged before being discharged into the environment. For this purpose, adsorption is an effective, cheap and easily applicable method. Among membrane technologies, polymer inclusion membranes (PIMs) have had remarkable applications in recent years. Polymer inclusion membranes were used in this study.

PIM consists of a thin homogeneous membrane film obtained by dissolving the plasticizer, polymer support material, and carrier in an organic solvent and pouring it into the mold. They use less harmful chemicals, are easy to apply, and have many advantages, such as the selectivity of the components and the ease of application of basic systems, the minimum use of harmful chemicals, and the ability to adjust the membrane composition to provide the desired selectivity and separation efficiency. PIMs vary according to the properties of the components.

Carriers are essential in PIM. Their most important properties that they are complex agents and accelerate the passage of metal ions as ion exchangers. Macromolecular carriers, basic and acidic solvents that are solvent extractant reagents, and compatibilizers are used in PIM. Membrane selectivity is increased with carriers to ensure maximum extraction efficiency and membrane flux.

Polyvinyl Chloride (PVC) is a widely used synthetic plastic polymer obtained by the polymerization of chlorine and ethylene. It has high mechanical and chemical resistance and is a good electrical insulator. Additionally, it is cost-effective, long-lasting, and recyclable, making it attractive. Due to its wide range of applications and durability, PVC has become an indispensable material in modern industry and daily life. When preparing a polymer inclusion membrane from PVC, a softer material is obtained by adding plasticizer.

Adsorption is the retention of components in the liquid or gas phase on a solid surface. Its use in polymeric membrane processes has developed in the separation of metals. Polymeric membranes are thin film structures designed for various applications. These membranes are effectively used in adsorption processes thanks to their high selectivity and permeability properties. They function as adsorbent materials due to their porous structures and chemical properties. Their pore sizes and distributions allow certain molecules to be selectively adsorbed thanks to their large surface areas. They are

effective materials that offer significant advantages in adsorption processes. Thanks to their properties such as high surface area, adjustable porosity, chemical resistance and mechanical flexibility, they are used in various industrial and environmental applications. They have wide areas of use in wastewater and water treatment and separation of heavy metals.

Membranes were prepared by solution casting method using polymer support, polyvinyl chloride (PVC), solvent tetrahydrofuran (THF) and 2-nitrophenyl-pentyl ether (2-NPPE) as plasticizers. In the study, 8-Hydroxyquinoline, a chelating agent in a polymeric membrane, was used to effectively remove metals from aqueous solutions.

8-Hydroxyquinoline, also known as 8HQ, is a planar, small molecule with a lipophilic effect. It is a versatile quinoline derivative with many applications such as chemosensors for metal extraction and protection in the wood, paper and textile industries of products. They are also useful in agriculture as pesticides, insecticides and fungicides. Due to its remarkable coordination ability and metal recognition properties, 8HQ is an essential tool for analytical and separation purposes. 8HQ and its derivatives (HQs) are considered a fundamental class of transition element chelating agents from N- and O-donor ligand clusters and show high extractability for all metal ions.

The study aimed to obtain a homogeneous membrane solution. For this purpose, various membrane solutions containing 8-HQ were prepared. Different membranes were prepared to examine the effect of any of the variables in the membrane preparation by keeping the other variables constant and changing the selected amount or type. The thickness of the membrane prepared under optimum conditions was measured with a digital micrometer (Salu Tron Combi-D3), and the average membrane thickness was 25 μm .

In this study, metals in aqueous solutions were effectively retained with membranes containing 8-HQ. For analysis, aqueous solutions of four metal cations with a concentration of 100 mg/L and a pH of 6 were prepared. The pH of the solution was adjusted with sodium acetate buffer solution.

Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-OES) was used to measure the adsorption of Cu, Zn, Co, and Ni ions onto a polymeric membrane. Among these metals, 8-Hydroxyquinoline showed its best adsorption on copper metal.

Membrane characterization was carried out by FTIR, XRD and SEM, SEM-EDS analyses.

According to the FTIR spectrum analysis results of the PVC membrane containing 8-HQ, the bond structures were examined, and the membrane characterization was carried out. The membrane synthesis was successfully carried out according to the band tension vibration values.

The membranes were analyzed and characterized in terms of surface morphologies before and after metal adsorption. It was determined as a result of XRD analysis that the membrane had an amorphous structure before and after adsorption and that its structure did not change.

In the SEM-EDS image of the membrane before adsorption, it was seen that there was no other ion in the membrane content other than carbon, oxygen and chlorine. In the SEM-EDS images of the membrane after adsorption, the presence of metal was detected. When the surface morphology of the membrane is examined after adsorption,

it is seen that the pore structure becomes irregular and the surface smoothness decreases. SEM images after adsorption show that the surface morphology of the membrane is significantly affected.

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to investigate the thermal properties of the membranes. Measurements (DSC, NETZSCH brand) were carried out in an Al pan, on a perforated lid, in a N₂ atmosphere, with a scanning speed of 10 °C per minute, in the temperature range of 25–500 °C. The results were recorded and analyzed. The measurements were made as a service purchase from Sakarya University Research Development Application and Research Center (SARGEM). 2 ± 0.2 mg cut samples were tested in an aluminum pan in a nitrogen (N₂) atmosphere with a 100 mL/min flow rate. The samples were initially heated to 400/500 °C at a rate of 10 °C/min to remove the thermal history of the disks and then cooled to 40 °C at the same rate. Then, the samples were reheated to 400/500 °C at the same rate of increase.

Based on the thermal analysis results, pure PVC exhibited three weight losses in the TG curve. In the temperature range of 39 to 218°C, the mass loss observed in the membrane inclusion HQ is attributed to the loss of both adsorbed water and 8-HQ molecules. The TG curve in a synthetic nitrogen atmosphere showed two mass loss steps. The DSC analysis revealed two combustion reactions in the pure PVC membrane, occurring at 390 °C and 456 °C respectively. In the DSC curve of the membrane containing HQ, both endothermic and exothermic (combustion) peaks were observed.

In order to examine the resistance of the obtained membranes to acid and base; membranes were kept in 0.1 M HCl, 0.1 M NaOH and 0.1 M NH₃ solutions for one week. No breakup, wear and color change was observed at the end of the period. After two weeks, a color change was observed in the membrane kept in 0.1 M HCl, although there was no tearing. This shows that the membranes were resistant to acid for one week. It was determined that they were resistant to base for two weeks.

As a result, the combination of polymeric membranes and 8-hydroxyquinoline stands out as an effective method for removing metal ions from aqueous solutions. The integration of adsorption and polymeric membranes continues to be an important research area for future clean technologies and sustainable solutions.



1. GİRİŞ

Son yıllarda, nüfus artışının yanı sıra turizm, tarımsal ve endüstriyel faaliyetler gibi antropojenik faaliyetlerin yaygınlaşması ve yaşam standartlarının iyileşmesi nedeniyle toplumumuzun su ayak izi katlanarak artmıştır. Öte yandan, iklim değişikliği ve kirlilik su krizini daha da kötüleştirdi ve bunun sonucu 2,2 milyardan fazla insanın güvenli içme suyuna ulaşımı sınırlandı (Ouchn ve ark., 2023).

Çevre kirliliğinde en önemli sorun sulardaki metal iyonlarıdır. Endüstriyel atıksular en büyük kirlenici kaynaklarıdır. Atıksuların çevreye atılmadan önce deşarj edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla adsorpsiyon ucuz, etkili ve kolay uygulanabilir yöntemdir (İmamoğlu ve ark., 2018).

Değerli metallerin geri kazanımında genel olarak geleneksel yöntemler kullanılır ve oldukça maliyetlidir. Membran teknolojisi son zamanlarda sıklıkla kullanılmakta ve metallerin geri kazanımında ucuz ve kolay kullanım sağlamaktadır. Membran prosesinde kullanılan kimyasal madde miktarının az olması büyük avantajdır. Bu yüzden çevre kirliliğine çözüm bulmada popülerliği oldukça fazladır (Keskin ve ark., 2023)

Adsorpsiyon teknolojisi metallerin geri kazanımında ve atık sulardan metal iyonlarının uzaklaştırılmasında en etkin ve maliyet olarak en uygun sistemlerdir. Filtreleme, köpük yüzdürme, elektroliz, koagülasyon, iyon değişimi, aktif çamur gibi prosesler adsorpsiyona dayanır. Avantajlarından dolayı ve yeni nesil teknolojiyle zaman içinde kullanım alanları artmaktadır. Kullanılan kimyasallara göre her koşula uyum sağlar ve çözelti verimi çok yüksektir. Fiziksel ve kimyasal dayanıklılık, düşük maliyet çamur önlenmesi gibi büyük avantajları vardır (Caner, 2021).

Polimer içerikli membran (PIM), avantajları nedeniyle membran proseslerinde yeni bir alternatif sunmaktadır. Bu prosesler tasarım açısından basit, kullanımı kolay ve çevreye duyarlı, aynı zamanda yüksek stabiliteye, mekanik özelliklere ve kimyasallara dirençlidir. Ayrıca diğer membranlara göre ince ve esnektirler (Pospiech ve ark., 2002; Bozejewicz ve ark., 2021). PIM’de öncelikli üç malzeme kullanılır. Bunlar plastikleştirici, taşıyıcı ve baz polimerdir. PIM performansını etkileyen faktörler

arasında membran bileşimi, destek polimer, taşıyıcı ve plastikleştirici özellikleri, membran şekli ve sulu çözelti fazlarının kimyası yer alır (Keskin ve ark., 2023).

Taşıyıcı (ekstraktant) ve plastikleştirici, fizikokimyasal etkileşimin ve polimer karışıklığının etkisi altında polimer matris içinde immobilize edilir. PIM'lerin taşıma verimliliği ve seçiciliği esas olarak taşıyıcının yapısına ve kapasitesine bağlı olduğundan uygun taşıyıcının seçimi çok önemlidir (Liu, 2024).

Üretimde kullanılan taşıyıcılar genellikle PIM'ler ile hedef malzemenin taşınmasında kullanılmaktadır. Ayrıca taşıyıcılar PIM'in seçiciliğini, dayanıklılığını ve transfer hızını belirler (Başaran, 2019). Bilindiği gibi taşıyıcıların destek polimerlerle uyumluluğu için üç özellik belirtilmiştir (Djamila ve ark., 2019). Bunlar ekstraktant lipofilitesi, hidrojen bağlama kapasitesi ve dipol-dipol etkileşimlerine katılma yeteneğidir (Gardner ve ark., 2004). Literatürdeki çalışmalarda hidrojen bağlama kapasitesi veya dipol-dipol etkileşimlerine katılma yeteneği en yüksek olan taşıyıcının Aliquat 336 olduğu, Aliquat 336'nın ise CTA ve PVC bazlı polimerler ile başarılı membranlar oluşturduğu görülmüştür.

PIM üretiminde en popüler polimerlerden biri olan polivinil klorür (PVC), bazik ve asidik koşullarda stabil kalma kabiliyetinin yanı sıra mükemmel mukavemet ve esnekliğe sahiptir (Safarpour ve ark., 2021; Almeida ve ark., 1999). Bunların yanı sıra, az hidrasyona ve düşük kristallliğe sahip amorf bir polimerdir. Ancak membranların performansı PVC'nin moleküler ağırlığından etkilenir. Örneğin metaller, düşük molekül ağırlıklı PVC'den yapılmış membranlara göre daha kolay aktarılır (Kebiche-Senhadji ve ark., 2010). Polimerin yumuşatılması ve esnekliğinin artırılması için başka bir malzeme olan plastikleştirici kullanılır. Ayrıca metal türlerini mekanik ve kimyasal olarak düzenleyerek membrandan geçişlerini sağlar. Polimerin bu özelliklere sahip olması, polimer içerikli membranlarının üretiminde kullanımını arttırmıştır (Nitti ve ark., 2021).

Membranların adsorban olarak kullanılması son zamanlarda daha çok dikkat çekmektedir. Membran prosesleri değerli metallerin uzaklaştırılması için adsorpsiyon, boyut ayırımı ve yük itme olmak üzere üç mekanizmaya sahiptir. İyi adsorpsiyon özellikleri elde etmek için adsorban malzemenin yüksek seçicilik sağlaması gerekir (Ciopec ve ark., 2021; Vancea ve ark., 2020). Özellikle taç eterlerin halkalarına farklı metalik iyonlar katarak kompleks oluşturma yetenekleri iyi bilindiğinden bu

malzemelerin adsorban olarak kullanımı literatürde artmıştır (Grad ve ark., 2021). Farklı malzemelerin kullanılması sonucunda değerli metallerin adsorpsiyon kapasiteleri arttırılmaktadır. PIM'ler özellikle düşük metal konsantrasyonlarının adsorbe edilmesinde etkilidir. Adsorpsiyon yöntemi etkili ve basittir, bu nedenle kimyasalların tutulması ve mekanizmasının, membran üzerindeki adsorpsiyonundan önemli ölçüde etkilendiği gösterilmiştir. Bir membranın hidrofobik maddeleri tutma yeteneği değerlendirilirken, maddenin membran üzerine adsorpsiyonu dikkate alınmalıdır (Keskin ve ark., 2023).

Membran geçirgenliği çeşitli faktörlerden etkilenir; en önemlileri pH ve sıyırma aşamasında kullanılan çözücünün tipidir. Besleme çözeltisi /membran ara yüzündeki iyonların bağlanması ve polimer içerikli membran boyunca bunların difüzyonu, membranın polimerik yapısında tutulan bir özütleyici tarafından kontrol edilir (İslam, 2023).



2. MEMBRANIN GELİŞİMİ

Fransız Abbe Nollet tarafından 1748 yılında ilk membran difüzyon deneyi belgelenmiştir. Hayvan derisi membran olarak kullanılarak şarap fıçısının ağzına gerdirilmiştir. Fıçı suya batırıldığında suyun fıçıya girdiğini ve şarabın deriden geçip dışarı çıkamadığı izlenmiştir. Ozmos böylece keşfedilmiş ve belgelenmiştir.

1855 yılında ilk sentetik membran nitro selülozdan Fick tarafından üretilmiştir. Ozmos ve osmotik basınç arasındaki benzerliği ispatlamak için Trauba ve Pfeffer 30 yıl boyunca yapay membranlar yapmışlardır (Singh, 2006). 1980'li yılların başlarında inorganik membran kullanımı ile nanofiltrasyon membranlar yapılmıştır. Tıp alanında kullanımı İkinci Dünya Savaşında başlamıştır ve hemodiyaliz (yapay böbrek cihazı yapılarak) Hollandalı W. Kolff tarafından geliştirilmiştir. Savaş sonrasında şirketler bu gelişimi görerek membran gelişimine hız kazandırmışlardır. Atık suların arıtımı için Sartorius firması selüloz asetat membranları üretmişlerdir. Selüloz asetat membranlarının besleme çözelti üzerindeki mikroorganizmaları adsorpsiyon ile ayırması gerçekleştirilmiştir. Bu gelişme ile Kaliforniya Teknoloji Enstitüsünden Alexander Goetz, Amerikan ordusu kimyasal bölümü tarafından biyolojik silahlar için bir membran geliştirmekle görevlendirmiştir. Çalışmalar başarılı olmuştur ve Goetz tarafından Millipore Corporation isimli ilk Amerikan membran firması Millipore kurulmuştur. Kaliforniya Üniversitesi'nden 1950'de, Sidney Loeb ve S. Sourirajan ile Florida Üniversitesi'nden Charles Reid, ters ozmosu geliştirerek selüloz asetat membran ile deniz suyunu demineralize etmişlerdir. Membranın kalın olmasından dolayı çalışmalar başarıya ulaşmamıştır. Filtre direnci yüksek ve ince membran, anizotrop (asimetrik) membranı Sourirajan ve Loeb' nın ilk başarılı çalışmalarıdır. Reid' in çalışmalarına göre akış değerleri (A_k) ($L/m^2.h$) 10 kat daha yüksektir ve %95 oranında tuz tutumu gerçekleşmiştir (Özkan, 2007).

2.1. Membran Teknolojilerinin Kullanım Alanları

Membran prosesleri; kimya, atık su, çevre koruma, biyoteknoloji ve birçok endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır. Aşağıda çalışma alanları verilmiştir:

- Biyoteknoloji, ilaç, kimya ve benzeri alan çalışmalarında proses verimi artırılması ve yoğunlaştırıcı olarak kullanılır. Metallerin sudan uzaklaştırılmasıyla çevre kirliliğinin önüne geçilmiştir. Saf su üretiminde yoğunlukla kullanılmaktadır.
- Gıda sanayinde; maya yoğunlaştırma, şeker çözeltilerin ve jelatinin temizlenmesi, nişasta ve soya proteinlerin yoğunlaştırılması gibi birçok alanında kullanılır, hammadde üretimi ve geri kazanımında da kullanılmaktadır.
- Sanayi bölgelerinde metallerin geri kazanımı, doğaya zararlı maddelerin arıtımında kullanılarak maliyetleri düşürür. Besleme suyu arıtımında aktif olarak kullanılır.
- Süt endüstrisinde arıtım, tozsuzlaştırma, yağ giderimi ve yoğunlaştırma işlemlerinde kullanılır. Protein ayrıştırılması, sütün ve peynir altı suyunun yoğunlaştırılması örnek olarak verilebilir.
- Otomotiv sanayi ve ambalaj üretimi gibi endüstri alanlarında elektro daldırma, lak kaplama proseslerinde kullanılır.
- Tekstil endüstrisinde proses suyu üretiminde kaliteyi yakalamak zordur, çünkü boyahanelerde yoğunlukla kuyu suyu kullanılır ya da baraj suları proses üretiminde kullanıldığından yıl içinde suyun kalitesi değişiklik gösterir. Bu kısımda membran teknolojisini ön plana çıkmasıyla işletme suyunun kalitesi arttırılır (Madaeni, 1999).
- İçecek sanayisinde, limon ve portakal sularının acılığının giderilmesi, koyu renkli meyve sularının renk düzenlenmesi, meyve sularının saflaştırma, yoğunlaştırma, proses verimlerinin arttırılması, şarap saflaştırılması, bira üretimi geri kazanımında kullanılır.
- Şehir içi suyu kullanımı, diyaliz makinaları, enerji santralleri diğer kullanım alanlarıdır.

Genel olarak membran teknolojisi sanayinin ve üretimin olduğu çoğu alanda ve küçük ölçekte dahi olsa birçok alanda yer almaktadır (Özkan, 2007).

2.2. Membran Performansının Belirlenmesi

Yüksek verimlilikte membran prosesi elde etmek için parametre değerleri membran performansı açısından önemlidir. Bunları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz (Yazıcı, 2012).

2.2.1. Akı

Akı, günümüz imkanlarında m^3/m^2 gün ya da L/m^2 saat gibi terimlerle ifade edilir. Birim membran yüzeyinden geçen sıvı debi miktarı membran sistemlerinde akı olarak ifade edilir. Membrana uygulanan basınç membrandan geçen akı ile doğru orantılı olarak değişir.

Darcy kanunu aşağıdaki denklem ile tanımlanır;

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (2.1)$$

J : Akı,

ΔP : Membrandaki basınç farkı,

μ : Akışkanın viskozitesi,

R_m : Membranın hidrolik direncini göstermektedir (Koyuncu 2001).

2.2.2. Giderim verimi

Membran tarafından alıkonulan kısmın değeri giderim verimi olarak adlandırılır. 0-1 arasında boyutsuz büyüklükte değişir ve R ile ifade edilmektedir. 1 değeri membrandan maddenin geçmediğini, 0 değeri ise bütün maddelerin yüzeyden geçtiğini ifade etmektedir (Koyuncu, 2001). Membran proseslerinde gözlenen ve gerçek verim olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Gerçek verim, membran yüzeyinin konsantrasyonu ile süzüntü akımı konsantrasyonları arasındaki fark, gözlenen verim ise besleme ve süzüntü akımı arasındaki fark olarak adlandırılır.

$$R_o(\%) = \frac{c_f - c_p}{c_f} = 1 - \frac{c_p}{c_f} \quad (2.2)$$

$$R_g(\%) = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (2.3)$$

Burada;

R_g : Gerçek verim

R_o : Gözlenen verim

C_p : Süzüntü akım konsantrasyonu

C_f : Besleme akımı konsantrasyonu

C_m : Membran yüzeyindeki konsantrasyonu ifade etmektedir (Baştürk, 2013).

2.3. Membran Performansını Etkileyen Faktörler

Membran performansı membran tipi, tasarımı ve malzemelerin özelliklerine göre değişmekte ve bu değişim membranın verimini etkilemektedir. Membran verimine ve performansına etki eden etmenleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

2.3.1. Basınç

Bütün membranlar basınca duyarlıdır. Doğru orantılı olarak uygulanan basınç, akı miktarı da değişmektedir. Basınç baskı uygulama olarak değerlendirilebilir, membran destek materyali içerisinde sıkışmasını önlemek için uygun materyal seçilmelidir (Aslan 2016). Yüksek basınçtan düşük basınca doğru membran prosesleri; ters ozmos (10-100 bar), nanofiltrasyon (10-30 bar), ultrafiltrasyon (1-10 bar), mikrofiltrasyon (<2 bar) olarak sıralanabilir. 100 bar değerinin üzerindeki basınçlarda membran yapısı bozulmaktadır.

2.3.2. Sıcaklık

Sıcaklık, proseste su akımını ve osmotik basıncı etkiler. Geçirgenlik katsayısı sıcaklık ile artar böylece sıcaklık arttıkça akı da artar. Membran içeriğine göre sıcaklık değişkenlik gösterir.

Selüloz asetat membranları 35-40 °C' ye kadar bozulmazlar, o yüzden en çok kullanılan membranlar arasındadır ve maliyeti diğer membranlara göre düşüktür. Seramik membranların 800 °C' ye kadar dayanıklı olduğu bilinir. Ters ozmos prosesinde 25 °C' de en yüksek değerleri verir. Ultrafiltrasyon ters ozmos prosesine göre hassas değildir (Barlas, 2002).

2.3.3. Konsantrasyon

Membran besleme suyu konsantrasyonu, membran performansına büyük etki etmektedir. Besleme konsantrasyonu arttığında süzüntü akısı azalır, net basınç azalarak giderme verimi düşer. Porların tıkanması ve jel tabaka oluşumu membran sıvı geçiş direncine ve akıya ters yönde etki etmektedir. Proses türlerine göre akı miktarında değişiklik izlenir.

2.3.4. Membran ömrü

Membranlar organik ve inorganik olarak ayrılırlar, kullanılan membran türüne göre kullanım zamanı değişmektedir. Prosese göre doğru membran kullanımı ve membran polimerlerinin tasarımı membranın ömrünü ve performansını artırır. Atık suyun fenol, mantar, bakteri vb. zararlı maddeleri içermesi, yüksek pH ya da yüksek sıcaklık değerlerine ulaşarak membran yapısını bozar. Bu yüzden membranın kullanım ömrünü önemli ölçüde etkiler. Membranların türüne göre iki yıllık kullanılması önerilir (Demiral, 2008; Arçevik, 2010).

2.3.5. Ön arıtma

Membran proseslerinde arıtım aşamasında yüzeyde tabakalaşma oluşur. Besleme akımı toplam çözünmüş katı (TÇK) miktarı 10,000 mg/L'nin üstünde miktarlarda besleme suyunu doğrudan temas etmemesi gerekir. Tabakalaşmaya neden olan kalsiyum türevleri, demir oksit, çinko sülfür, mangan ve silikon gibi maddeler ön arıtma ile kontrol altında tutulmaları gereklidir. Filtrasyon, klorlama ve çöktürme ön arıtma metotları olarak kullanılır. Membran proses öncesinde ise yüzeyi sarmasına sebep olacak yağ ve gres gibi maddelerin uzaklaştırılması önemlidir (Öztürk ve ark., 2005).

2.3.6. Membran temizliği

Membran temizliği verimin ve akı değerinin artması için önemlidir. Membran yüzeyindeki kirliliğin giderilmesi için membran düzenli olarak temizlenmelidir (Judd, 2010). Membran proseslerinde süzüntü suyu düzenli aralıklarla membran gözenekleri yıkanarak temizlenir. İki tür temizleme işlemi vardır; birinci temizleme metodunda, ilk olarak sistemde yıkanacak arıtım durdurulur ve basınçlı su ile dıştan içe doğru membranlara saniyeler mertebesinde (10-20 sn) kademeli olarak basınç uygulanır. Üretici firmaların geri yıkama metot önerileri farklı olsa da temel olarak aynıdır. (Kitiş, 2009). İkinci temizleme metodu; sodyum hidroksit ve sitrik asit gibi kimyasalların kullanıldığı temizleme metodudur. Sodyum hipoklorit mikrobiyolojik ve organik filmleri parçalamak, sitrik asit ise pH'ı düşürerek tortuları çözmek için kullanılır. Otomatik olarak gerçekleştirilen bu yıkama ilk yıkama metoduna göre uzun sürmektedir. Bu metotların yetmediği zamanlarda üçüncü temizleme metodu uygulanmaktadır. Üçüncü metotta ilk olarak membran tankı boşaltılarak sistem dışına alınır ve ikinci temizlemede uygulanan metottaki kimyasal maddelerin miktarları

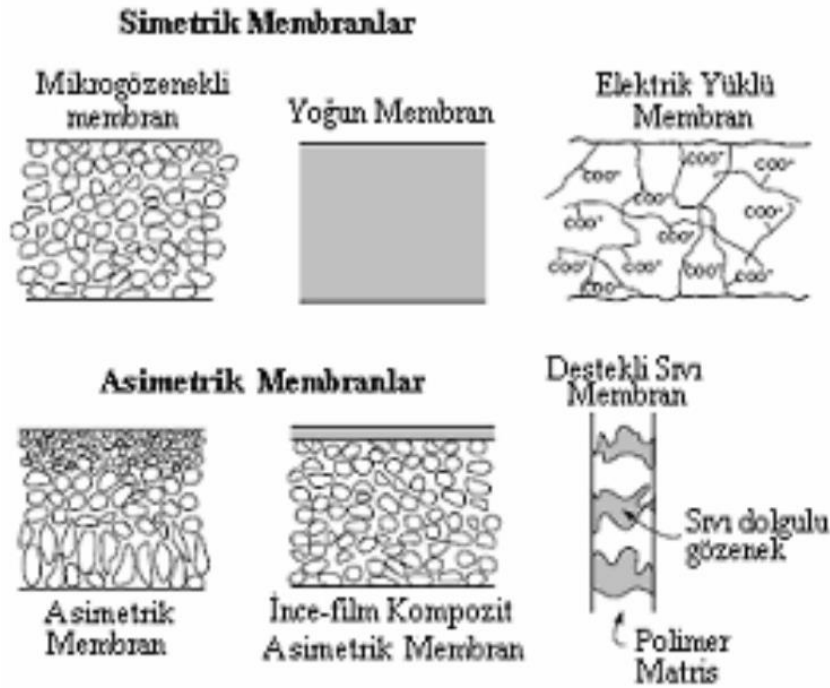
arttırılarak temizleme işlemine alınır. Bu yüksek miktarda ki süzüntü suyunda membran tankı bir süre bekletilerek membranın temizliği yapılmış olur (Savruk, 2017).

2.4. Membran Tipleri

Membranlar aşağıdaki gibi altı gruba ayırabilir.

1. Mikrogözenekli
2. Makrogözenekli
3. Homojen
4. İyon değıştirici
5. Asimetrik
6. Simetrik

Başlıca membran tipleri Şekil 2.1'deki şema ile gösterilmiştir. Bazı polimerik membran türleri ve endüstriyel kullanım alanları ise Tablo 2.1'de belirtilmektedir.



Şekil 2.1. Başlıca membran tiplerinin şematik gösterimi.

Tablo 2.1. Endüstrideki, bazı polimerik membran türleri ve prosesleri (Suk ve Matsuura, 2006).

Polimer	Tip Morfoloji	Kalınlık (μm)	Membran prosesi
Selüloz asetatlar	Gözeneksiz, asimetric mezo gözenek, asimetric makro gözenek, simetric	~ 0.1 ~ 0.1 50-300	GS, RO UF MF
Selüloz nitrat	Makro gözenek, simetric	100-500	MF
Perflorosülfonik asit	Gözeneksiz, simetric	50-500	ED, FC
Rejenere selüloz	Mezo gözenek, asimetric	~ 0.1	UF, D
Poliakrilonitril	Mezo gözenek, asimetric	~ 0.1	UF
Polietersülfon	Mezo gözenek, asimetric Makro gözenek, simetric	~ 0.1 50-300	UF MF
Politetrafloroetilen	Makro gözenek, simetric	50-500	MF
Poliamid, alifatik	Makro gözenek, simetric	100-500	MF
Poliamid, aromatik	Mezo gözenek, asimetric	~ 0.1	UF
Polietilen	Makro gözenek, simetric	50-500	MF
Polimidler	Gözeneksiz, asimetric	~ 0.1	GS, NF
Polipropilen	Makro gözenek, asimetric	50-500	MF
Polisiloksanlar	Gözeneksiz, asimetric/kompozit	~0.1<1-10	GS, PV, NF (hidrofobik)
Polisülfonlar	Gözeneksiz, asimetric Mezo gözenek, asimetric	~ 0.1 ~ 0.1	GS UF
Polivinilalkol, çapraz bağı	Gözeneksiz, asimetric/kompozit	<1-10	PV (hidrofilik)

2.4.1. Mikro gözenekli membranlar

Mikro gözenekli membranlar ayırma proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca inorganik mikro membranlar sağlam kimyasal yapıya, hidrotermal ve mekanik stabiliteye sahiptirler (Zhou ve ark., 2021). Geleneksel filtrele fonksiyonel ve yapısal olarak benzerlik gösterir. Gözenek boyutları 0.01-10 μm çap aralığındadır (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004). Mikro gözenekli membranların kullanılan maddelere göre yapıları farklılık gösterir. Faz dönüşüm membranları, kapiler gözenekli, sinterlenmiş, gerdirilmiş membranlar mikro membran türlerine örnektir. Büyük gözenekli parçacıklar membrandan geçemez fakat büyük gözenekli membranlardan küçük parçacıklar geçerler. Mikro gözenekli membranın çözünen maddeden ayrılması moleküler ve gözenek boyut dağılımının bir fonksiyonu olarak ifade edilir.

2.4.2. Homojen membranlar

Yoğun membranlara benzerlik göstermektedir. Bu tarz membran proseslerinde çözelti dökümü, eriyik ekstrüzyonu ve basınçla kalıplama gibi film hazırlama yöntemi kullanılır. Polimer içerikli membranlar sıvı yüzeyine yayıldıktan sonra çözücünün buharlaştırılmasıyla elde edilir (Fried, 2003). Yoğun filmde oluşan yoğun

membranlar, derişim, basınç ve elektriksel potansiyel farkı gibi itici kuvvetin etkisiyle difüzyonla oluşur. Gaz ayırma, pervaporasyon ve ters ozmos membranları örnek olarak gösterilebilir.

Taşınm, difüzyondan hariç farklı kimyasal maddelerin içindeki çözünürlükleriyle büyük oranda etkilenir. Karışımındaki maddelerin ayrılması membran içindeki çözünürlük ve difüzyonla belirlenen geçiş hızlarıyla ilgilidir. Membranın kalınlığı, tipi ve membranın kimyasal yapısı geçirgenliği etkileyen faktörlerdir (Cardew ve Le, 1998).

2.4.3. İyon değıştirici membranlar

Pozitif veya negatif yüklü iyon taşıyan gözenek duvarına sahip membranlardır. Yoğun ya da mikro gözenekli olabilirler. Yeni uygulamaların desteklenmesinde önemli rol oynar. Membran prosesindeki iyon yükünün işaretine bağı olarak anyonik ve katyonik olarak isimlendirilir (Cardew ve Le, 1998; Runge ve ark, 2005, Durmaz ve ark, 2005). Katyon geçişini sağlayan katyon değıştirici membranlar, katyonları geçiren, anyonları ise ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$) geri itebilen sabit negatif yüklü grupları içerirler. Anyon geçişini sağlayan anyon değıştirici membranlar ise, anyonları geçiren, katyonları ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{NRH}_2^+$, $-\text{NR}_3^+$, $-\text{PR}_3^+$, $-\text{SR}_2^+$) geri itebilen sabit pozitif yüklü grupları içerirler (Xu, 2005). Çözeltildeki yük ve iyon derişimi ayırma işlemine etki eder. Yüklü membranların ayırma işleminde, aynı yüke sahip ve sabit iyonların membrandan uzak tutulmasıyla gerçekleşir. (Cardew ve Le, 1998; Baker, 2004; Pinto ve ark., 1999).

2.4.4. Asimetrik membranlar

Asimetrik membranlar, ince yoğun tabakalı ve kalın makro gözenekli substrat üreten faz dönüşüm yöntemiyle hazırlanır. Faz dönüşüm yöntemleri polimer, ısı, yaş ve kuru olarak ayrılırlar. Genellikle polimer faz ve çözücü bir arada toplanarak kümeler oluşturur. Çözücünün uçmasıyla makro gözenekli membranlar oluşur. Membran çözeltisinin, termodinamik olarak kararsız hale gelip, faz ayırımını oluşturan faz dönüşümü, çözücü olmayan bileşenler ya da sıcaklık değışimiyle sağlanır (Fried, 2003). Asimetrik membran kompozit asimetrik ve integral asimetrik membran olmak üzere iki tür hazırlanabilir (Pinto ve ark., 1999).

Membran kalınlığı membranın taşınm hızıyla ters orantılıdır. Membranın yapısı taşınm hızının yüksek olması için ince olmalıdır. 20 µm kalınlığına kadar güçlü ve

düz film üreten film teknolojisi gelişmiştir. İnce bir film tabakasının kullanılabilmesi için elde edilen kompozit asimetrik membran, makro gözenekli yapıyla desteklenmelidir. Yüzey tabakasına bağlı olarak permeasyon hızı ve ayırma değerleri değişir. Çoğunlukla endüstride asimetrik membran kullanımı fazladır (Baker, 2004).

2.4.5. Seramik, metal ve sıvı membranlar

Seramik ve cam membranlar maddelerine göre kolay kırılabilir ve pahalı olması nedeniyle geniş kullanım alanına sahip değildirler. Yoğun membran olan metal içerikli membranlar hidrojenin ayrılmasında, seramik membranlar ise ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılır. Bu yüzden endüstride kullanılan membranların büyük bölümü polimerlerden elde edilir. Polimer içerikli membranların kolay kullanım sağlaması ve ucuz olması nedeniyle kullanım alanı zamanla genişlemiştir (Cardew ve Le, 1998; Fried, 2003). İnorganik membranlar seramik ya da metalden elde edilir ve mikro gözenekli veya gözeneksiz (yoğun) yapıya sahip olabilir (Xu, 2005).

Sıvı membranlar emülsiyon ve destekli membran olarak iki gruba ayrılabilir. Emülsiyonlar iki karışmayan faz arasında emülsiyon oluşturulması ve üçüncü faza dispers edilmesiyle oluşur. Destekli sıvı membranlar ise ince ve mikrogözenekli bir katı desteğin gözeneklerine sıvıların emdirilmesiyle oluşur. Sıvı membranların gelişmesi taşıyıcı taşınımının kolay olmasındandır (Cardew ve Le, 1998; Ryi ve ark., 2006). Hidrofobik mikrogözenekli polimer yapı sıvı membran faz ile doldurularak hazırlanır. Gözeneklerin sıvıyla dolması seçici ayırma engeli gibi davranır ve mekanik gücü mikro gözenekli yapı sağlar. Sıvı membranların dayanıksız olanları, kalın yağ filmi oluşturan yüzey aktif maddelerle desteklenen emülsiyon tipi sıvı membranlar şeklinde dengede kalırlar (Lin, 2001).

2.4.6. Nanoteknolojiyle üretilmiş membranlar

Nanometre ölçeğinde boyut ve şekle sahip olan uygulamalardır. Nanoteknolojik uygulamaların büyük ölçekteki membranlara göre büyük farkları vardır (Dowling, 2004). Nanometre değeri 1 mm çapa sahip membranların iletkenlik ve yapısal özellikleri yüksek değerdedir. Karbon nano tüpler (CNT) en iyi nanomembran örneğidir. Sağlık alanında membranların; taşınım, yüksek oksijen geçirgenliği ve mekanik özelliklerinin ön plana çıkmasından dolayı nanomembranlar ağırlıklı olarak kullanılır. Bunların en önemli örneği nano boyutlu polihedral oligomerik

silseskuioksan (POSS) türevleridir. İnorganik-organik hibrit bileşime sahip olup, camsı geçiş sıcaklığını arttırır ve polimerleri kuvvetlendirirler. POSS membranına çapraz bağlanan hidrofobik polidimetilsiloksan (PDMS) ve hidrofilik polietilen glikol (PEG) içeren üç bileşenli membranlar ile çalışılmıştır (Borchardt, 2003).

Nanoteknolojiyle, 10 nm'den küçük boyutlarda filtreler geliştirerek karışımların ayrılmasında kullanılmıştır. Mikrogözenekli polikarbonat nanomembranlara örnektir. Gazların ayrılması, yakıt pili uygulamalarında nanomembranlar önem kazanmıştır. Bunlara örnekler, poliviniliden diflorid (PVDF), 2-6 µm kalınlıkta polianilin membranlar (Zhang ve ark., (2006)), Nafion-sDDS (N-sDDS) nano kompozit membranlardır (Salt ve Dinçer, 2006).

2.5. Polimer İçerikli Membran (PIM)

Membran sistemlerinde yüksek seçicilik ve kararlılıkta kaliteli membran elde etmek için zaman içinde çalışmalar yapılmıştır (Sugiura ve ark, 1987; 1989). Bu sayede birçok çalışmada kullanılarak endüstrinin geniş alanına hâkim olunmuştur (Nghiem ve ark., 2006). PIM tuzdan arındırma (Kozlowski, 2002), ağır metallerin ekstraksiyonu (Manzak ve Tutkun, 2011), proton taşınımı (Al-Baghdadi, 2009), biyomateryal (Teimoori ve ark., 2023) gibi alanlarda gelişmeler göstermiştir.

Polimer içerikli membranların kullanılmasına avantaj sağlayan özellikleri;

- Geleneksel çözücüler pahalı, yanıcı ve uçucu olmasından dolayı PIM' ler ekstraksiyona alternatiftir (Nghiem ve ark., 2006). Eş zamanlı olarak geri ekstraksiyon ve ekstraksiyon gerçekleşir. Endüstriyel ayırma proseslerinde yüksek seçicilik ve ayırma değerine sahiptir (Wool, 1993).
- Genel olarak kararlılığı ve seçiciliği yüksektir (Gardner ve ark., 2004).
- Teknolojik olarak ilerlemiş olan filtrasyon membranlara mekanik açıdan benzerlik gösterir bu yüzden geniş alanda uygulamalarda kullanılır (Nghiem ve ark, 2006).
- Fiziksel olarak sabitlenmiş taşıyıcının, plastikleşmiş polimer maddesiyle beraber hazırlanır. Taşıyıcı, destek maddesi ve plastikleştiricinin seçimi ile yüksek verim elde edilir. PIM'ler özel uygulamalar için özel olarak seçilerek hazırlanır (Sodaye ve ark., 2007).
- Ekstraksiyon prosesinde taşınım kaybı oldukça azdır ve SLM'ye göre alternatiftir (Tayeb ve ark., 2005; Kim ve ark., 2001).

Neticede, PIM plastikleştirici, polimer destek maddesi ve taşıyıcı organik çözücünde çözülerek kalıba dökülür ve ince homojen membran filmi hazırlanır. Zararlı kimyasal madde kullanımı azdır, uygulaması kolaydır ve bileşenlerin seçiciliği ile temel sistemlerin uygulama kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve istenilen seçicilik ve ayırma etkinliğini sağlamak için membran bileşiminin ayarlanabilmesi gibi birçok avantaja sahiptirler. Bileşenlerin özellikleri göre PIM'ler değişiklik gösterir.

2.6. Membran Materyal

Membran teknolojisi geliştikçe üretilen malzeme içerikleri de gelişmiştir. Üretildikleri malzeme yapıları sentetik ve biyolojik membran olmak üzere ikiye ayrılır. Sentetik membranlar organik ve inorganik membranlardır. Organik membranlar polimerik membran, inorganik membranlar ise seramik ve metalik membranlardan oluşur. Çeşitli polimerlerden organik membran elde edilir bunlar poliamid (PA), polisulfon (PS), polistiren (PS), polipropilen (PP) ve en yaygın kullanımı olan selüloz asetatdır (CA). Polimer yapısı gereği dayanıklılık, aşındırma ve esneklik gibi faktörlere karşı dirençlidir. Bu yüzden polimerik membranların üretim kolaylığı, ucuz maliyetli olması membran verimliliğini artırır (Cui ve ark., 2010).

Zirkonyum oksit, zeolit, seramik, karbon, alüminyum, gümüş ve alaşımlardan üretilmiş membranlar inorganik membranlardır. Kimyasal tepkimelere karşı dirençleri yüksektir ama üretim maliyeti de yüksek olmasında dolayı kullanım alanı sınırlıdır. 300-1000°C aralığında yüksek sıcaklıkta işletilebilir membranlardır (Arslan, 2016).

2.6.1. Membran hazırlanmasında kullanılan malzeme ve metotlar

Membran prosesinin ana malzemeleri çözücü ve taşıyıcıdır, polimerik membranlarda ise plastikleştirici önemli bir malzemedir. Polimerin seçiminde polimerin özellikleri ve avantajlarına dikkat edilerek seçim yapılır. Taşıyıcı ile uyumlu yüksek mekanik mukavemet sağlamalıdır. Çözücüler ile çözüldükten sonra ince film tabakası oluştururlar. Ekstraktantlar plastikleştirme özelliklerine sahiptir ve kompleks oluşturarak bileşenlerin bağlanmasını sağlarlar. Membranın sıvı fazında çözünmesini sağlamak ve esnekliğinin arttırmak için plastikleşmenin yetersiz kaldığı durumlarda plastikleştirici veya modifiye edici eklenebilir. Prosese uygun yüzeye veya camdan yapılmış bir plakaya bütün bileşenler dökülerek polimerik membran yapılır. Her membran prosesinde prosese uygun malzemeler seçilir ki arıtım verimliliği

arttırılabilir. Tablo 2.2.'de polimerik membran yapımında kullanılan bazı maddeler görülmektedir.

Tablo 2.2. Polimerik membran yapımında kullanılan bazı maddeler

Paslanmaz çelik	Selüloz asetat	Selüloz nitrat	Hidrofilik poliolefinler
Polialkilsülfon	Zirkonya	Sülfolanmış Polifenilenoksit	Polieterimid
Polifuran	Polivinilidendiflorid	Sülfolanmış polistiren	Silikon
Naylon 6,6	Polipropilen	Polieterüre	Aromatik poliamid
Naylon 6	Polialkilsülfon	Polieteramid	Polistiren
Polimetilmetakrilat	Akrilikler	Poliakrilonitril	Polivinilklorür
Karbon	Sülfolanmış polisülfon	Polikarbonat	

2.6.2. Taşıyıcılar

PIM içinde en önemli özellikleri kompleks yapıcı ajan olması ve iyon değiştirici olarak metal iyonlarının geçişlerini hızlandırmasıdır. Makromoleküler taşıyıcılar, solvent ekstraktant reaktifi olan bazik ve asidik çözücüler, kompleştiriciler, PIM içerisinde kullanılır. Maksimum ekstraksiyon verimi ve membran akısının sağlanması için membran seçiciliği taşıyıcılarla arttırılır. Membranın asıl amacı taşınımıdır. Membran faz fizikokimyasal etkilenir ama kimyasal bileşen olarak etkilenmez. Taşıyıcının fizikokimyasal özellikleri çeşitli ve farklıdır, oluşan kompleks, taşınan maddenin ve taşıyıcının özelliklerinden etkilenir. Ağır metallerin ekstraksiyonunda yüksek moleküllü amin içeren bazik taşıyıcılar kullanılır (Cui ve ark., 2010; Lamb ve ark., 1997; Nghiem ve ark., 2006; Kozłowski ve ark., 2002). Taşıyıcıların özellikleri ve kullanımları Tablo 2.3' de gösterilmiştir.

2.6.3. Plastikleştiriciler

Membranın esnekliğini, yumuşaklığını ve metal iyonlarının akısını arttırır. Plastikleştiriciler polimer moleküllerine nüfuz ederek moleküllerin polar gruplarını nötralize eder ve moleküller arası mesafeyi arttırarak moleküller arası kuvveti azaltır. Zayıf Van der Waals kuvvetleri içeren polar etkileşimlerde spesifik değildir. Polimer membranların molekül zincirleri çeşitli türdeki kombinasyonlar ile tutulur. Molekül zincirlerin polar merkezlerinde meydana gelir ve spesifik olmaması yanında polar etkileşimi güçlüdür. Endüstride en çok kullanılan plastikleştiriciler 2-nitrofeniloktiletler (2-NPOE) ve 2-nitrofenilpentiletler (2-NPPE) (Bhattacharyya ve ark., 2001; Tor ve ark., 2009).

Toksik miktarı minimum değerde, düşük maliyet, polimerle uyumu, dielektrik sabiti, vizkosite, buharlaşma sıcaklığı ve dipol momenti PIM sistemlerinde plastikleştiricilerin özellikleridir (Saf ve ark., 2010). Konsantrasyon en önemli etkenlerdendir. Konsantrasyon yüksek değerde ise membranın mekanik özelliğini bozar ve metal iyonlarının taşınmasında sulu faz ve membran arasında bariyer oluşturarak metallerin geçişini engeller. Plastikleştiricinin konsantrasyon değeri polimere ve plastikleştiricinin özelliklerine göre değişiklik gösterir. Geniş konsantrasyon aralığında yüksek metal geçiş akısı plastikleştirici konsantrasyonun optimum olmasını sağlar (Sezer, 2019).

Tablo 2.3. Taşıyıcılar (Ngheim ve ark., 2006)

Taşıyıcının türü	Hedef tür	Polimer/plastikleştirici
Bazik/Piridin ve türevleri	Ag(I), Zn(II), Cr(VI), Cd(II)	TDPNO
Ters / Bazik Aminler	Cr(VI), Cd(II), Zn(II), Pd(II)	TOA, Trialkilamin
Bazik / Kuarter Aminler	Au(III), Cu(II), Cd(II), Pt(II), Pd(II), Cr(VI), Laktik asit, küçük sakkaritler, aminoasitler	Aliquat 336
Hidroksikinolin/ Asidik	Pb(II),Cd(II)	Kelex 100
Asidik/Hidroksioksimler	Cu(II)	LIX84-1
Şelat/B-Diketonlar	Sc(III), La(III), Lu(III), Er(III), Tb(III), Sm(III), P(III)r, Y(III)	Benzolaseton, benzoiltrifloraseton, dibenzolaseton
Karboksilikasitler/Asit	Pb(II), Cd(II), Cu(II)	Lasolit A, Laurik asit
Asit/ Alkil fosforikasitler	Pb(II), Hg(II), Ag(I), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III), Cu(II)	D2EHDTPA, D2EHPA
Nötral/Fosforik asit esteri	U(VI)	TBP
Nötral/Fosfonik asit esteri	As(V)	DBBP
Çözücü	Pb(II), Cs ⁺ , Ce(III), Sr(II)	CMPO, TOPO, TODGA, Polietilen glikol
Makromoleküler/ Makrosiklik Kaliksarenler/ Krowneter	Na ⁺ , Cs ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Ba(II), Pb(II), Sr(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Au(III), Ag, Cd(II), Pikrat	BuDC18C6, DC18C6
Diğerleri	Lantanitler	Batokuproin, Batofenantrolin



3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz fazındaki belirli bileşenlerin katı bir yüzeye tutunmasıyla gerçekleşir. Bu olay, adsorbant ve adsorban arasındaki çekim kuvvetleriyle meydana gelir. Çekim kuvvetleri, Van der Waals kuvvetleri fiziksel, valens bağları ise kimyasal kuvvetlerdir. Gaz ve katı, polar yapıda elektrostatik kuvvetler de etkili olur. Katı yüzeyine tutunan maddeye adsorbant, bu maddeyi tutan yüzeye ise adsorban veya adsorbent denir.

Adsorbanların kolay erişilebilir, ekonomik ve düşük miktarlarda dahi etkili olması önem taşır. Adsorpsiyon işlemi, adsorbant ve adsorban arasındaki etkileşimlere ve sistemin temel özelliklerine bağlı olarak ilerler. Farklı kimyasal yapıya sahip maddeler farklı adsorpsiyon özellik sergiler. Yüksek adsorpsiyon verimi elde etmek için doğal adsorbanların yanı sıra modifiye edilmiş adsorbanlar ve şelatlaşma özelliklerine sahip sentetik polimerlerde kullanılır. Bu polimerler üstün kimyasal ve termal kararlılığa sahip olup, geri dönüşüme katkı sağlar.

Adsorpsiyon, düşük derişimlerde bile etkili bir yöntem olup, kullanılan adsorbantı rejenere ederek tekrar kullanılabilir. Ağır metal iyonlarının çözeltideki konsantrasyonu, adsorbanın yüzey özellikleri ve tanecik büyüklüğüne bağlı olarak, çözeltide ve adsorban yüzeyinde bir denge kurulana kadar devam eden bir süreçtir.

3.1. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon sürecinde, adsorban olarak bilinen madde adsorbe eden fazdır, adsorbant ise adsorbe edilen maddedir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç farklı adsorpsiyon mekanizması bulunmaktadır (Erkurt, 2008).

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşan tersinir bir işlemdir. Bu tür adsorpsiyon, Van der Waals çekim kuvvetleri sonucunda adsorban ve adsorbant molekülleri arasında meydana gelir. Fiziksel olarak adsorplanan taneciklerin yüzeyden

ayrılması kolaydır ve bu işlem başka bir molekülün yer değiştirmesiyle gerçekleşir. Düşük vakum koşullarında (10-5 mmHg) bile fiziksel olarak adsorplanmış molekülleri yüzeyden uzaklaştırmak mümkündür. Ayrıca, moleküller yoğunlaşırken ısı açığa çıkar.

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon katı yüzey ve adsorplanan madde arasında fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimiyle oluşur. Bu süreç tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorplanan maddenin fonksiyonel grupları nedeniyle meydana gelir ve adsorban, kararlı bir bağ oluşturmak için etkileşime girer. Adsorpsiyon, katının tüm yüzeyinde değil, sadece aktif merkezlerde gerçekleşir. Yüksek sıcaklıkta verimi artan adsorpsiyon mekanizmasıdır. Sıcaklığın yükselmesiyle fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşür. Adsorbanın yüksek sıcaklıklara ısıtılmasıyla maddenin uzaklaşma verimi artar.

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon adsorbant ile yüzey arasında elektriksel çekim ile gerçekleşir. Bu süreçte adsorplayan ve adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. Elektrik yükü yüksek olan küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH'nin Etkisi: Çözeltideki metalin kimyasal davranışı ve adsorbanda yer alan fonksiyonel grupların iyonik halleri metalin adsorpsiyonunda pH'nin etkisiyle belirleyici bir rol oynar. Yüksek pH seviyelerinde çoğu zaman metalin çökmesi gözlemlenirken nötr veya bazik pH seviyelerinde metal iyonları polimerle şelat oluşturabilir. pH değeri arttıkça çözeltideki proton konsantrasyonunu azaltarak metal iyonlarının adsorbana kolay bağlanmasına olanak tanır (Husein ve ark., 2012).

Sıcaklığın etkisi: Düşük sıcaklıkta aktif olan fiziksel adsorpsiyondur. Sıcaklık arttıkça adsorban ile adsorbe olan madde arasındaki bağ kuvvetlenerek kimyasal adsorpsiyon oluşur. Artan sıcaklıkla iyon hareketleri kolaylaşan fonksiyonel grup içeren adsorbanın adsorpsiyon süreci yüksek sıcaklıkta daha hızlı gerçekleşir. Adsorpsiyon süreci ısı açığa çıkararak gerçekleşiyorsa sıcaklık düştükçe adsorpsiyon miktarı artar (Özeroğlu, 2012).

Adsorban miktarının etkisi: Metal iyonlarının adsorplanmasının artması çözeltilerdeki adsorban miktarının artmasıyla doğru orantılıdır. Adsorbanın artışı devam ettikçe adsorban madde doygunluğa ulaşır ve adsorplama miktarına etki etmez. (Torab ve ark., 2011).

Başlangıç Konsantrasyonu: Düşük konsantrasyonlu çözeltilerde dengeye gelme süresi kısadır, yüksek konsantrasyonlu çözeltilerde bu süre uzundur (Mebarkia ve ark.,1995). Chegrouche ve ark., (2009) aktif karbon ile stronsiyum uzaklaştırılması çalışmasında, başlangıç konsantrasyonu ile zaman arasındaki ilişkiden stronsiyum adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin çok fazla değişmediğini belirtmişlerdir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon olayı yüzeyde gerçekleştiğinden geniş ve gözenekli bir yüzey alanına sahip olmak ve küçük partikül boyutları adsorpsiyonu artırır (Başçetin ve ark., 2003).

Temas süresinin etkisi: Adsorpsiyonun verimini etkileyen en önemli etkidir. Çalışmalarda adsorpsiyonun dengeye yaklaştıkça, başlangıçta hızlı olan adsorpsiyonun süreç içinde hızının yavaşladığını görmüşlerdir (Bayülken ve ark., 2011).



4. 8-HİDROKSİKİNOLİN

Günümüzde nanokompozit membran üretiminde, karbon nanotüpler, grafen oksit, bis (8-hidroksikinolin), çinko (ZnO_2), zeolit ve daha fazlası kullanılmıştır. Bu katkı malzemeleri içerisinde 8-HQ ve türevlerinin, su arıtımında ve ağır metallerin ayrıştırılmasında kullanım alanı genişlemiştir. 8-HQ iskeletinde OH grubu formunda O ve CNC halkası formunda N gibi donör atomların varlığı, metal iyonları ile güçlü bağlanmayı indükleyen ana itici nedenlerdir (Sankar ve ark., 2007, Mahmoud ve ark., 2017). Bu nedenle 8-HQ ve türevleri, su arıtımında ve ağır metallerin uzaklaştırılmasında üstün verimliliğe sahip bir taşıyıcıdır (Kumbasar ve Şahin, 2008).

PIM'lerin yüzey özellikleri, membran hidrofiliğini güçlü bir şekilde etkileyen kritik değişkenlerdir. Daha fazla hidrofilik fonksiyonel gruba ve daha az pürüzlülüğü olan yüzeylere sahip membranların, temas açısı değerlerinin daha az olması beklenir. İyonik geçirgenlik, iyon akışı ve kirlenme önleme yeteneği üzerinde önemli bir iz taşıyan membranların yüzey hidrofiliği, statik su temas açısı ile değerlendirilmiştir (Hosseini ve ark., 2010). Modifiye edilmiş membranların artan hidrofiliği, çoğunlukla polar kısımlarından gelen 8-HQ'nun hidrofiliğinden kaynaklıdır. Modifiye membranların yüzeyinde hidrofilik fonksiyonel grupların varlığı, su damlacıklarının yüzeye H-bağı oluşturmaya ve kolayca genişlemesine olanak tanır. Ayrıca membran yüzeyinde bir su tabakasının oluşmasını sağlayan yüzey ve su molekülleri arasındaki bu H-bağ etkileşimleri, kirlenme maddelerin yapışmasını önler. Kirlenme, membranın elektrik direncini arttırabilir, iyonik geçirgenliği ve akıyı azaltabilir ve membranların seçiciliğini kısmen arttırabilir, orijinal duruma göre daha yüksek güç tüketimi ve daha düşük ayırma kalitesi ile sonuçlanabilir (Suwal ve ark., 2015).

8-HQ'nun adsorpsiyon özellikleri, çözelti ile membran fazı arasında iyon taşıma olanaklarını ve ardından membran boyunca katyon taşınımını sağlar. Aslında kutupsal parçaların varlığı iyonlar ve 8-HQ arasındaki etkileşimleri geliştirmiştir. Ayrıca gelişmiş yüzey hidrofiliği sayesinde membran yüzeyindeki aktif bölgeler geliştirildi. Homojen olarak dağıtılmış iyonik kümeler, iyonların daha kısa iletken

kanallar yoluyla taşınmasını destekler. Homojen olarak dağılmış iyonik kümelere sahip membranlar, daha fazla birbirine bağlı kanala ve iyonların kendi aralarında daha kısa yollarına sahiptir. Aslına bakılırsa, hidrofobik polimer matrisi iyonlara karşı neredeyse geçirimsizdir ve bu yüzden bunların taşınması yalnızca iletken kanallar yoluyla mümkündür. Bu kanalların eşit dağılımının olmaması, zarın diğer tarafına giden yolların çok daha uzun olmasına neden olur ve bu da membranın elektrik direncinin (MER) artmasına neden olur. Membran su alımı (WU), iletken kanallar aracılığıyla iyonların hareketliliğini artırır. WU arttıkça, su molekülleri karşı iyonların ve sabit fonksiyonel grupların ayrışmasını teşvik eder ve matriste daha fazla serbest iyon üretir, böylece membranların iletkenliğini artırır.

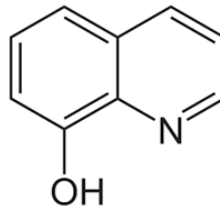
Son yıllarda polimer-metal komplekslerinin özellikleri ve sorpsiyon, atık su arıtımı, organik sentez, hidrometalurji, kataliz ve eser metal elementlerin geri kazanımı alanlarındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle 8-HQ'e artan bir ilgi vardır (Wang ve ark., 2016; Huang ve ark., 2016; Bankole ve ark., 2019). Polimer-metal kompleksleri genel olarak, toksik ağır metallerin çoğuyla koordine bağlar oluşturabilen N, S, O ve P gibi bir veya daha fazla elektron donör atomu içeren polimerleridir. Önemli metal iyonlarını atık sudan ve sulu ortamdan izole etmek için karışımdaki belirli bir metal iyonunu seçici olarak bağlamada genellikle bir polimerik ligand kullanılır. Metal iyonlarının ayrılması ve zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir tür, polimere bağlı spesifik şelatlayıcı grup içeren şelatlayıcı iyon değişim reçinesidir (Muthumareeswararan ve ark., 2017; Chakraborty ve ark., 2014; Bhattacharya ve ark., 2014). Polimerlerden donör atomu olarak azot içerenler sentezlenmiş ve geçiş metali katyonlarının kompleksleşmesinde kullanılmıştır. Reçinelerin hazırlanmasında salisilaldiminat türevleri, oligoetilenimin, vinilamin imidazol türevi kinolin gibi çeşitli azot içeren ligandlar kullanılmıştır (Jashni ve Hosseini, 2020).

8-Hidroksikinolin (oksin), metal iyonlarına karşı reaktivitesi yüksek kompleks yapıcı ajanlardır. 8-hidroksikinolin ile Ni (II) ve Cu (II) şelatlarının kinetik parametreleri tanımlanmıştır (Mishra ve ark., 2002). Ağır metal iyonları ile 8-hidroksikinolin arasındaki etkileşim, sudaki ağır metalleri zenginleştirmek ve bunların analizlerini yapmak için kullanılabilir. Farklı gruplara sahip şelatlama maddesi olarak 8-hidroksikinolin içeren polimerler, pH değerlerinin 6'dan büyük olduğunda iyi kenetleme özelliklerine sahiptir (Salem ve ark., 2004). Schiff bazlı geçiş metali kompleksleri, çekici oksidasyon katalizörlerinin bir ailesidir; iki dişli schiff bazları

içeren Ru (II) komplekslerini sentezleyip, N -metilmorfolin- N -oksit varlığında organik substratların oksidasyonuna yönelik katalitik aktivitelerini incelediler (Sivagamasundari ve Ramesh, 2007). Yeni kinolin ligandlarının sentezine olan ilginin devamında, yeni azo bazlı kinolin ligandının sentezi ve farklı iki değerlikli metal iyonları ile şelat oluşturma yeteneği gösterilmiştir (Sankar ve ark., 2007).

Küçük molekül 8-hidroksikinolinin (8-HQ) bir tür güçlü iki dişli kenetleme maddesi olduğu iyi bilinmektedir (Li ve ark., 2013; Hebrant ve ark., 2011). İki koordinasyon atomu olarak bir oksijen atomu ve bir azot atomu içerir; bir şelat halkasının oluşumu yoluyla çeşitli sorbentler için iyon değiştirici madde olarak kullanılabilir ve çeşitli metal iyonlarının ekstraksiyonu ve spektrofotometrik belirlenmesi için yaygın olarak uygulanır (Tabrizi, 2007; Carletto ve ark., 2008; Shakerian ve ark., 2012). 8-HQ, çeşitli katı emiciler oluşturmak için şelatlayıcı reçine (Martins ve ark., 2004), bentonit (Özer ve ark., 2008) ve silika nanopartikülleri (Thazhathuparambil ve ark., 2011) gibi farklı katı destekler üzerinde kimyasal olarak immobilize edilmiştir ve metal iyonlarının uzaklaştırılmasında büyük verimlilik göstermiştir. Son zamanlarda manyetik malzemeler, esneklik ve basitlik özellikleri nedeniyle adsorpsiyonda büyük ilgi görmektedir (Guo ve ark., 2015).

8-HQ Şekil 4.1' de gösterilen kimyasal yapıya sahip, suda az çözünür, kirli beyaz bir kristaldir. 8-HQ ligandı gözenekli malzemeler üzerinde kovalent olmayan (fiziksel bağlanma) ve kovalent (kimyasal bağlanma) yöntemlerle immobilize edilir. (Salehi ve ark., 2012).



Şekil 4.1.8-Hidroksikinolin'in molekül yapısı.

Tablo 4.1'de literatürde 8-Hidroksikinolin (8-HQ) ile yapılan membran çalışmaları verilmiştir.

Tablo 4.1. Literatürde 8-Hidroksikinolin (8-HQ) ile yapılan membran çalışmaları.

Membran tipi	Taşıyıcı	Polimer/Çözücü	Metal	Kaynak
Kasyon değişim membranı	8-HQ	Polivinilklorür (PVC) Tetrahidrofur (THF)	Cr	Jashni ve Hosseini, 2020
Karbon Nano Tüp	8-HQ	Ticari Karbon Nano Tüp	Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Zn(II)	Salam ve ark, 2014
PVDF mikrofiltrasyon membranı	8-HQ	PVDF mikrofiltrasyon	Ni(II) ve Cd(II)	Jashni ve Hosseini, 2012
Karbon Nano Tüp	8-HQ	Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler)	Pb(II), Cu(II), Cd(II) ve Zn(II)	Kosa ve ark, 2012
Mikro Diyaliz	Poli-1-histidin Poli-1-aspartik asit	PSF	Cu(II), Cr(III), Ni(II) ve Pb(II)'nın hareketsiz mikrodiyaliz	Mogopodi ve Torto,2005
Polisülfon (PSF)	8-HQ	PSF	Cu(II), Al(III) ve Cd(II)	Gao ve ark.,2013
Elektro-Bükülmüş Poliakrilonitril (PAN) Bazlı Manyetik İyon Baskılı Membran (MIIM)	Kitosan (CS) ve 8-HQ		Pb(II)	Hu ve ark.,2023
Membrane tipi	Taşıyıcı	Polimer/Çözücü	Metal	Kaynak
Poli(akrilonitril) (PAN)	5-Kloro-8- Hidroksikinolin (5C8Q)	Poli(akrilonitril)	Co, Ni ve Li	Siekierka ve ark., 2023a
Kasyon Değişim Membranları	5-Kloro-8- Hidroksikinolin	Etilen diamin ile modifiye edilmiş PVC Poli(vinil klorür) film	Co, Ni ve Li	Siekierka ve ark., 2023b
SLM ve PIM	Kelex 100 (7-(4- Etil-1- Metiloktil)-8- Hidroksikinolin)	CTA	Cd(II) ve Pb(II)	Aguilar ve ark.,2001
PIM	Kelex 100 (7-(4- Etil-1- Metiloktil)-8- Hidroksikinolin)	CTA ve PVC	Au(III)	Miguel ve ark.,2007

5. MATERİYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasallar

Polimerik membranlar, polimer desteği olarak polivinil klorür (PVC), çözücü olarak tetrahidrofuran (THF), plastikleştirici olarak 2-nitrofenil-pentil eter (2-NPPE) ve taşıyıcı olarak 8-HQ kullanılarak çözelti döküm yöntemiyle yapıldı.

5.2. Kullanılan Cihazlar

Membran çözeltileri hazırlanırken, mekanik karıştırıcı (Heidolph) ve ultrasonik banyo kullanıldı. Çözeltideki Cu, Zn, Co ve Ni iyonlarının derişimleri İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) ile belirlendi. Gerekli kalibrasyonun ardından membranların kalınlığı mikrometre (SaluTron Combi-D3) kullanılarak belirlendi. Membran yüzeyini karakterize etmek için XRD, SEM, SEM-EDS ve FTIR spektrofotometrisi kullanıldı. Membranın termal analizi için TG- DSC (Netzsch marka) analizleri Sakarya Üniversitesi Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi (SARGEM)'de gerçekleştirildi.

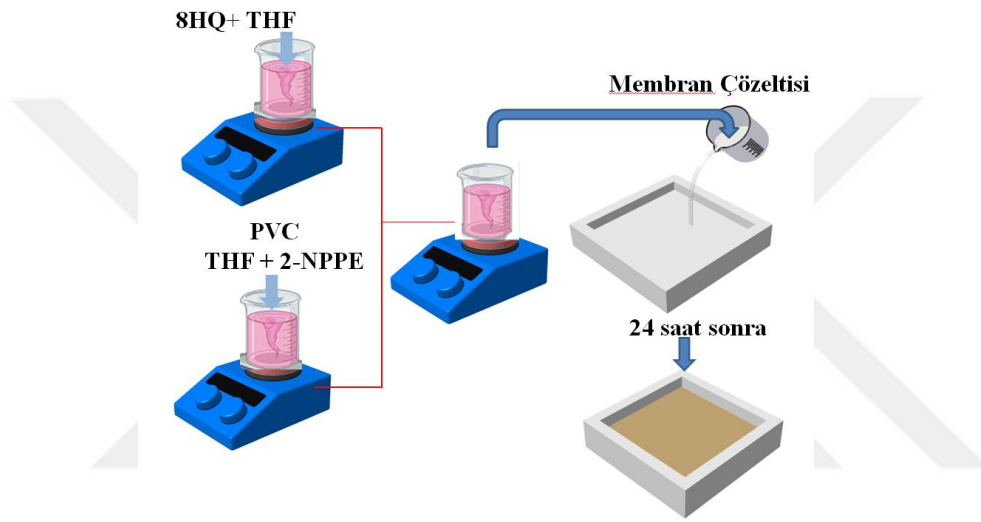
5.3. Çözelti ve Membran Hazırlanması

PIM çalışmalarında kullanılan 4 farklı metal katyonunun Zn, Cu, Co, Ni tutunumunu incelemek için, metal katyonların 100 mg/L konsantrasyonda 1 L'lik çözeltileri hazırlandı. Tüm çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır. Çözeltiler pH 6' da hazırlandı. Sodyum asetat tampon çözeltisi ile bilinen standart yöntemler kullanılarak çözeltilerin pH'ları ayarlandı.

Polimer içerikli membranlar destek maddesi, plastikleştirici ve organik taşıyıcının homojen bir şekilde dağılması ile hazırlanır.

Çalışmamızda kullanılan membranlar, destek maddesi olarak kullanılan PVC, plastikleştirici 2-NPPE ve THF çözücü içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Aynı yerde, değişen miktarlarda taşıyıcı 8-HQ ve çözücü THF manyetik karıştırıcıda karıştırılarak, PVC'li karışıma ilave edilerek çözeltinin homojen olması için tekrar karıştırılmıştır. Karıştırılan çözelti sürenin sonunda düz bir zemine

yerleştirilen petri kabına dökülmüş ve bir gün bekletilerek organik çözücünün buharlaştırılması sağlanmıştır. Bir günün sonunda, membran damıtılmış su ile yıkanır ve petri kabından ayrılmasıyla membran üzerinde kalan çözücünün uzaklaştırılması sağlanır. Şekil 5.1’de membran hazırlama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 5.2’de ise polimerik membranın görüntüsü verilmiştir. Değişkenlerden herhangi birisinin etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulup seçilen miktarı veya türü değiştirilerek farklı membranlar hazırlanmıştır. Optimum şartlarda hazırlanan membranın kalınlığı mikrometre ile ölçülerek ortalama membran kalınlığı 25 µm olarak bulunmuştur.



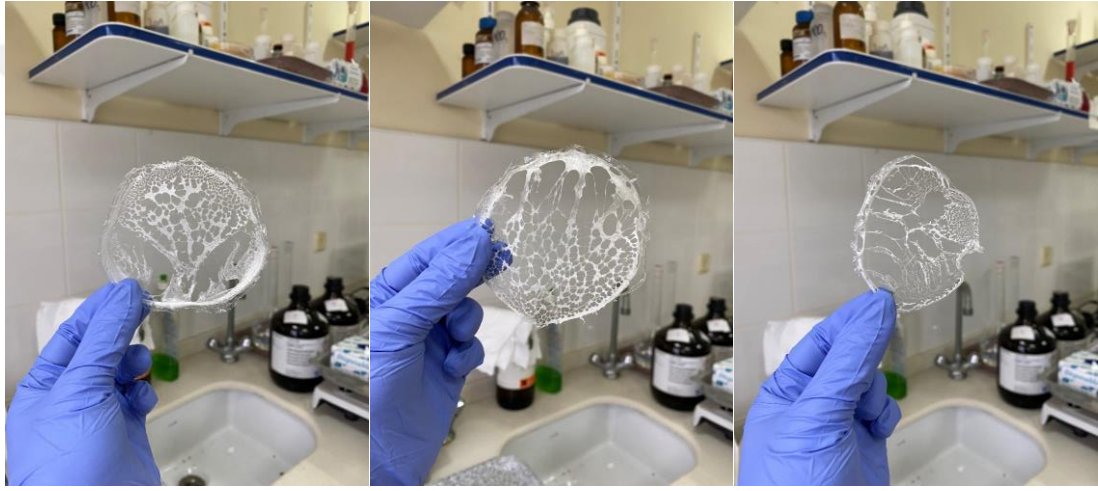
Şekil 5.1. Membran hazırlama (Manzak ve ark., 2024)



Şekil 5.2. Polimerik membranın görüntüsü.

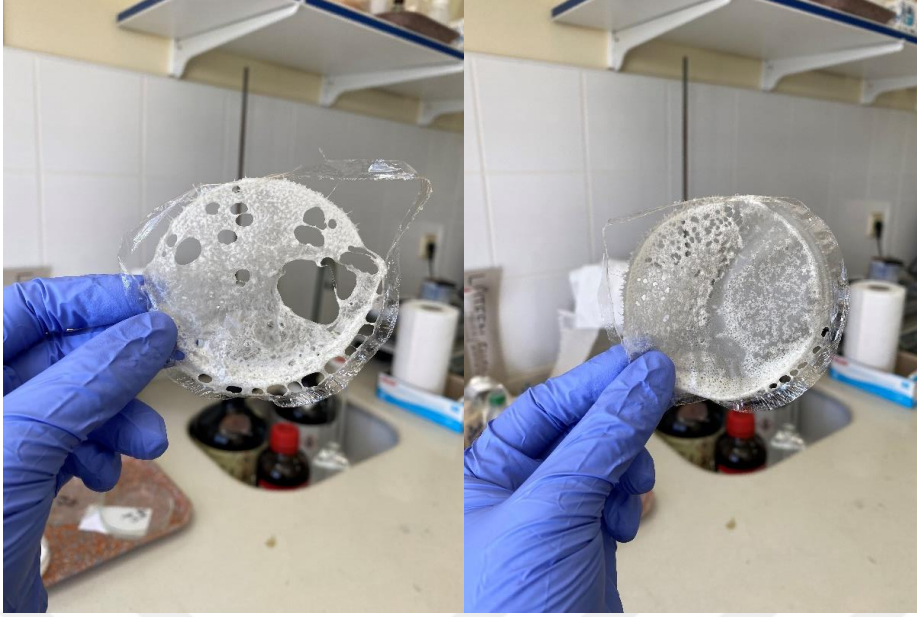
Çalışmamızda homojen bir membran çözelti elde etmek amaçlanmıştır. Bunun için çeşitli membran çözeltileri hazırlanmıştır. Aşağıda membranların hazırlık aşamaları verilmiştir:

Membran 1: 11,4 mg 8-hidroksikinolin 50 mL THF içerisinde bir erlende 2 saat karıştırılmıştır. Aynı bir erlende 481 mg PVC 70 mL THF içerisinde 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bir saat sonunda bu çözeltiye 0,1 mL NPPE ilave edilerek, 1 saat daha karıştırılmıştır. Ardından 1. ve 2. erlendeki çözeltiler 2 saat karıştırdıktan sonra homojen çözeltiler tek bir erlende toplanmıştır ve erlendeki çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından çözelti 3 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözelti iki büyük petri kabına (~50'şer mL) ve bir küçük petri kabına (~18mL) dökülmüş ve kurumaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda çözücünün buharlaşmasıyla petri kabında kuruyan membranlar saf su ile yıkanarak çıkartılmıştır. Membranın görseli Şekil 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.3. Membran 1'e ait görseller.

Membran 2: 10,5 mg 8-hidroksikinolin 35 mL THF içerisinde bir erlende 2 saat karıştırılmıştır. Aynı bir erlende 481,4 mg PVC 70 mL THF içerisinde 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bir saat sonunda bu çözeltiye 0,1 mL NPPE ilave edilerek, 1 saat daha karıştırılmıştır. Ardından 1. ve 2. erlendeki çözeltiler 2 saat karıştırdıktan sonra homojen çözeltiler tek bir erlende toplanmıştır ve erlendeki çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ardından çözelti 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Çözelti iki büyük petri kabına (~52,5'şer mL dökülmüş ve kurumaya bırakılmıştır. 24 saat sonunda çözücünün buharlaşmasıyla petri kabında kuruyan membranlar saf su ile yıkanarak çıkartılmıştır. Membranın görseli Şekil 5.4'de görülmektedir.



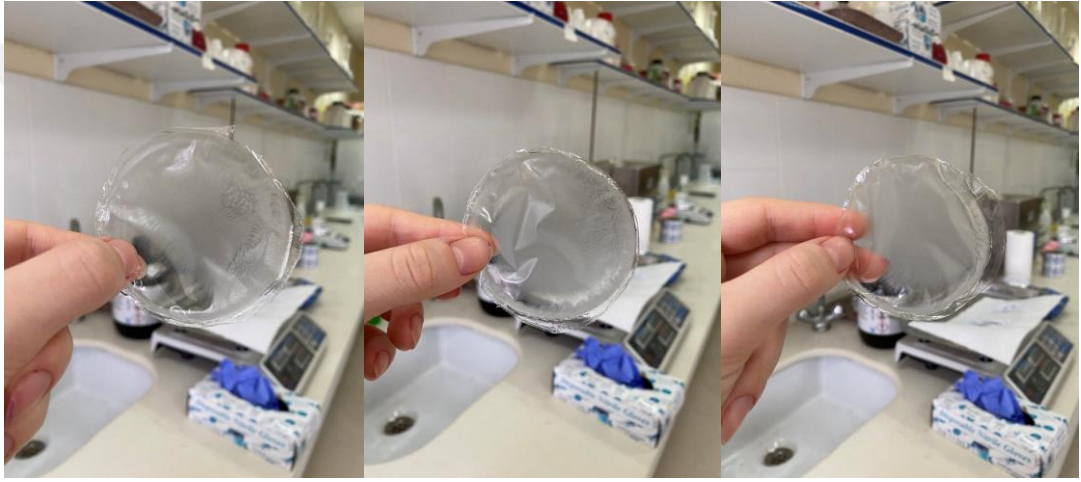
Şekil 5.4. Membran 2'ye ait görseller.

Membran 3: 10,4 mg 8-hidroksikinolin 30 mL THF içerisinde 3 saat karıştırılmıştır. Ayrı bir erlende 480,5 mg PVC 70 mL THF içerisinde 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bir saat sonunda bu çözeltiye 100 μ L NPOE ilave edilerek, 1 saat daha karıştırılmıştır. Ardından 1. ve 2. erlendeki çözeltiler 2 saat karıştırdıktan sonra homojen çözeltiler tek bir erlende toplanmıştır ve erlendeki çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu çözelti 3 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından çözelti 2 küçük petri kabına döküldü ve çözücünün buharlaştırılması için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Beş gün sonra petri kabında kuruyan membranlar saf su ile yıkanarak çıkartılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Membranın görseli Şekil 5.5'de görülmektedir.



Şekil 5.5. Membran 3'e ait görseller.

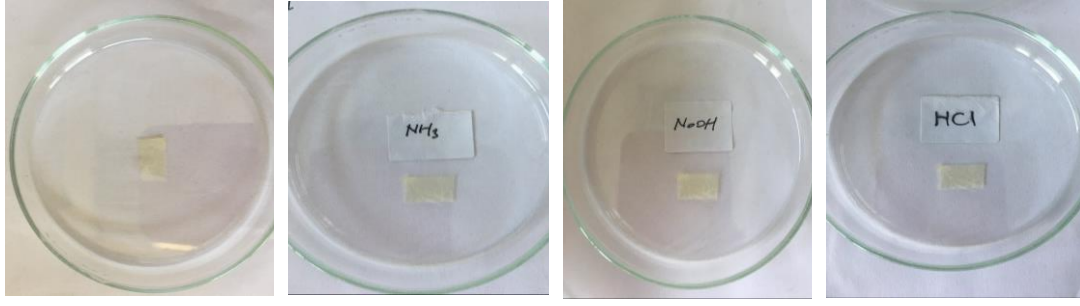
Membran 4: 10 mg 8-hidroksikinolin 30 mL THF içerisinde 2 saat karıştırılmıştır. Ayrı bir erlende 480,2 mg PVC 70 mL THF içerisinde 1 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bir saat sonunda bu çözeltiye 0.1 mL NPPE ilave edilerek, 1 saat daha karıştırılmıştır. Ardından 1. ve 2. erlendeki çözeltiler 2 saat karıştırdıktan sonra homojen çözeltiler tek bir erlende toplanmıştır ve erlendeki çözelti 22 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Bu çözelti ultrasonik banyoda bekletilmedi. Ardından çözelti 3 küçük petri kabına (~33'şer mL) döküldü ve çözücünün buharlaştırılması için bir gece oda sıcaklığında bekletilmiştir. Beş gün sonra petri kabında kuruyan membranlar saf su ile yıkanarak çıkartılmış ve kurumaya bırakılmıştır. Membranın görseli Şekil 5.6'da görülmektedir.



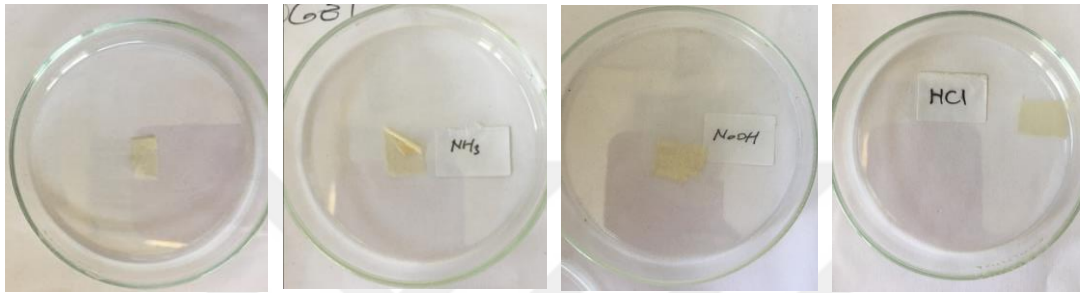
Şekil 5.6. Membran 4'e ait görseller.

Metal iyonları polimerik membran yoluyla sulu çözeltilerden uzaklaştırıldı. 4 saat süren adsorpsiyon sonrasında membran ve saf membran, bileşim analizleri ve yüzey morfolojileri açısından karakterize edildi.

Elde edilen membranların aside ve baza karşı dayanıklılığı incelemek için; 0,1 M HCl, 0,1 M NaOH ve 0,1 M NH₃ çözeltilerinde bir hafta bekletildi. Şekil 5.7'de 1 hafta sonunda herhangi bir parçalanma, yırtılma ve renk değişimi görülmedi. Şekil 5.8'de iki hafta sonra 0,1 M HCl' de bekletilen membranda yırtılma olmamasına rağmen renk değişimi gözlemlendi. Bu durum membranların aside karşı bir hafta dayanıklılığa sahip olduğunu göstermektedir. Baza karşı ise iki hafta dayanıklılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 5.7. Bir hafta sonraki membran görüntüleri.



Şekil 5.8. İki hafta sonraki membran görüntüleri.

5.4. Membranların Karakterizasyonu ve Metal Analizi

Hazırlanan PIM'lerin yüzey karakterizasyonları FTIR, SEM, SEM-EDS ve XRD ölçümü yapılarak gerçekleştirilmiştir.

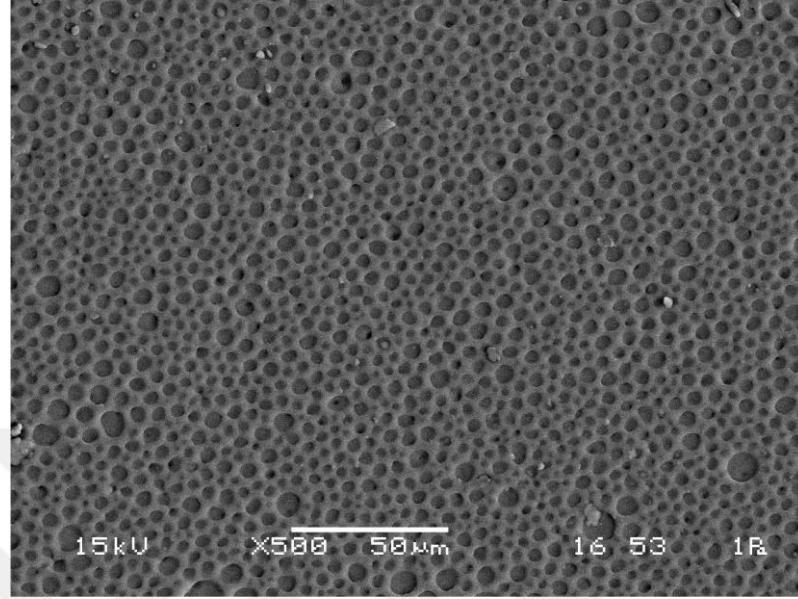
5.4.1. SEM ve SEM-EDS

8-HQ ve PVC içeren membranın adsorpsiyon işlemi öncesi ve sonrasındaki membran yüzeyine ait SEM ve SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.9' da adsorpsiyon öncesi membranın SEM görüntüsünde membran yüzeyinin homojen dağılmış küresel boşluklara sahip olduğu görülmektedir.

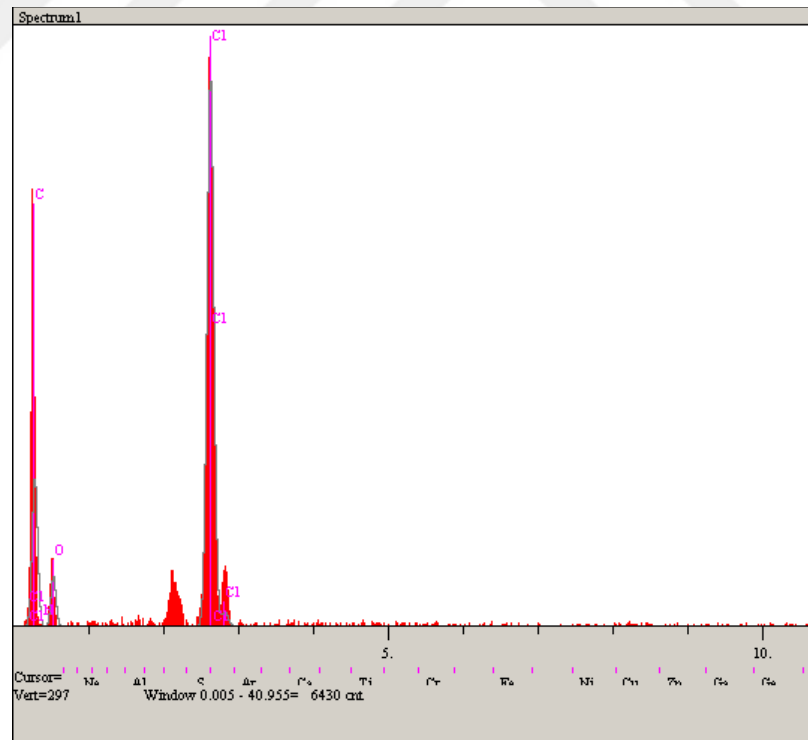
Şekil 5.10'da PVC-THF-8-HQ-2-NPPE adsorpsiyon öncesi membranın SEM-EDS görüntüsünde de membranın içeriğinde karbon, oksijen ve klor dışında herhangi başka bir iyon bulunmadığı görülmektedir.

Şekil 5.11' de adsorpsiyon işlemi sonrasında membranın gözeneklilik, pürüzlülük ve diğer yüzey özellikleri görülmektedir. Bu tür analizler malzemenin adsorpsiyon kapasitesini ve etkinliğini değerlendirmek için önemlidir. Adsorpsiyon sonrası membranın yüzey morfolojisi incelendiğinde, gözenek yapısı düzensizleşmiş ve bazı yerler kapanmıştır ve yüzeyde bazı partiküller ve birikintiler gözlemlenmiştir.

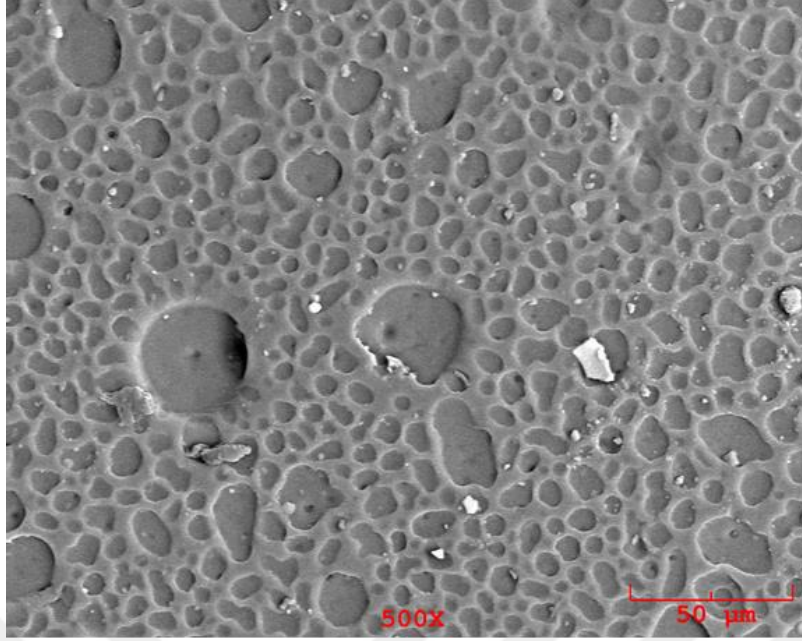
Adsorpsiyon işlemi sonrasında membranın yüzey morfolojisinin belirgin şekilde etkilendiği görülmektedir. Şelatlayıcı 8-HQ'nun aktif olarak metal iyonlarının tutunmasını sağladığını yorumlayabiliriz (Şekil 5.12).



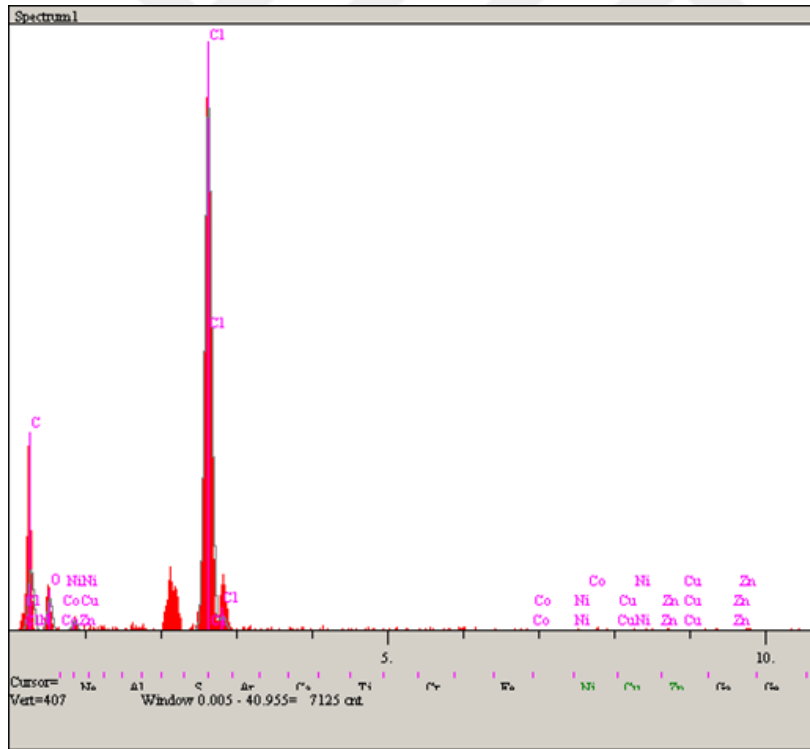
Şekil 5.9. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE adsorpsiyon öncesi membranın SEM görüntüsü



Şekil 5.10. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE adsorpsiyon öncesi membranın SEM-EDS görüntüsü



Şekil 5.11. Membranın (PVC-THF-8-HQ-2-NPPE) adsorpsiyon sonrası SEM görüntüsü

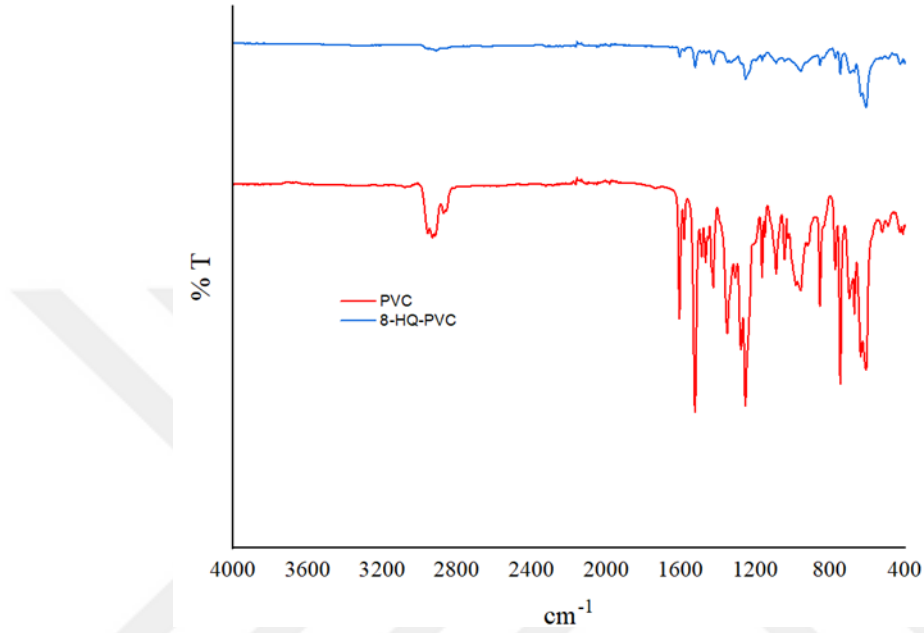


Şekil 5.12. Membranın (PVC-THF-8-HQ-2-NPPE) adsorpsiyon sonrası SEM-EDS görüntüsü

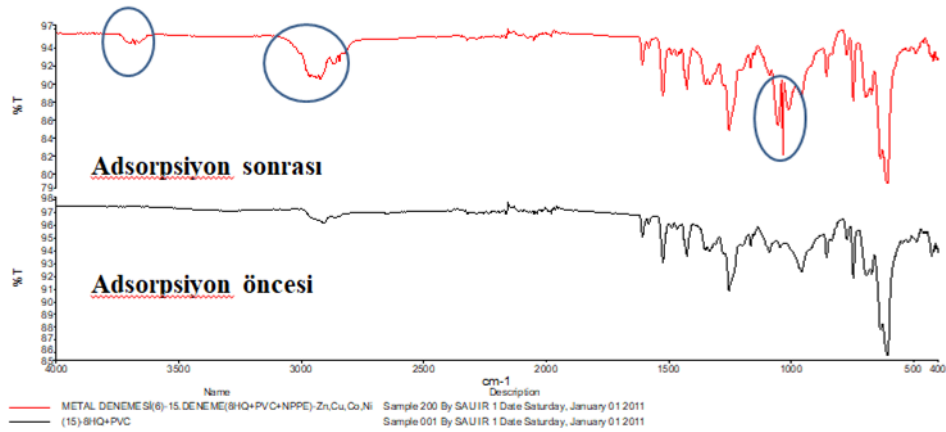
5.4.2. FTIR

Şekil 5.13' de FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) analizindeki PVC ve 2-NPPE den oluşan membran filminin yüzey modifikasyonunun membrana 8-HQ

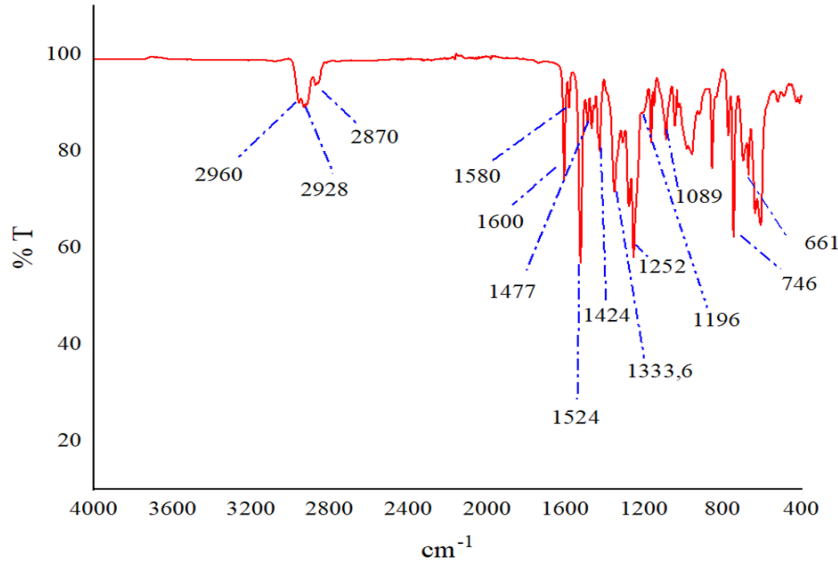
eklenmesiyle değiştiği görülmektedir. 8-HQ' in PVC'nin yan zincirlerine bağlandığını ve 8-HQ ile işlevleştirildiğini göstermektedir. PVC' nin bileşenlerinin bantlarını göstererek membran bileşenlerini doğrulamıştır ve bileşenler arasında kovalent bağ olmadığını Van der Waals bağlarının olduğunu söyleyebiliriz. 8-HQ taşıyıcısının uzun zincirli polimer matris içinde fiziksel biçimde dağıldığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.13. 8-HQ saf membranının ve 8-HQ'sız saf membranının FTIR da karşılaştırılması.



Şekil 5.14. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren saf membranının adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası FTIR karşılaştırılması.



Şekil 5.15. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren saf membranın FTIR görüntüsü.

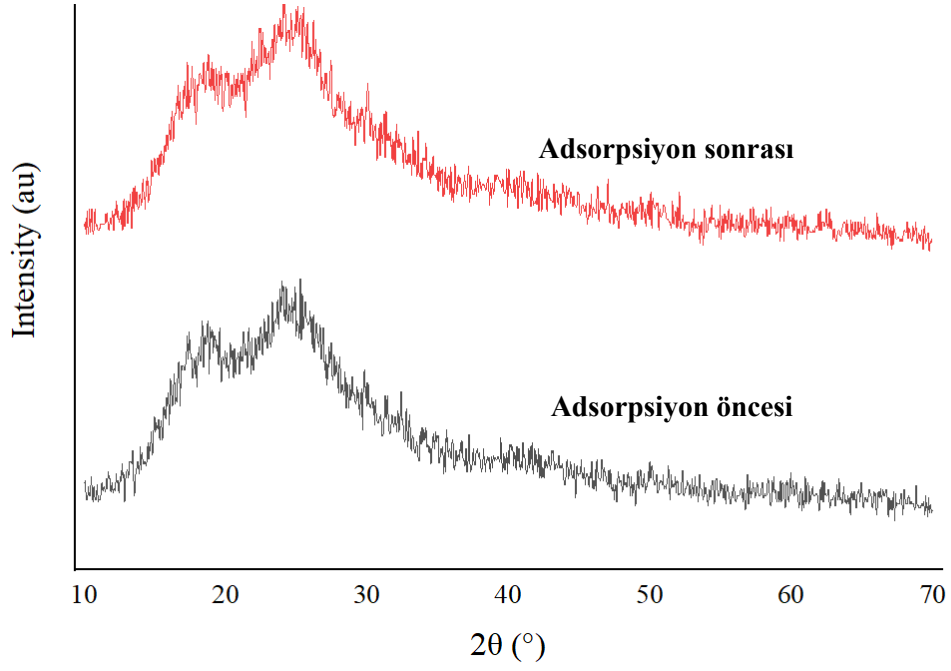
Şekil 5.14’ den de görüleceği gibi $1033,8 \text{ cm}^{-1}$ ’de metalik komplekslerdeki C-N gerilmesine atfedilen IR bandı bulunmaktadır (Crespi ve ark., 1999).

Şekil 5.15’ deki bant değerleri incelendiğinde, 2960 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} civarındaki zirveler alifatik C-H gerilme titreşimlere; 1477 cm^{-1} - 1424 cm^{-1} ve $1333,6 \text{ cm}^{-1}$ ’deki bantlar PVC omurgasındaki C-H bükülmelerine; 1089 cm^{-1} bandı C-C titreşimine atfedilmektedir. C-Cl gerilmesi $600-700 \text{ cm}^{-1}$ civarındaki güçlü soğurma zirvesi, PVC’deki titreşimini ifade etmektedir.

$1524-1600 \text{ cm}^{-1}$ civarında görülen pikler 8-HQ’ daki aromatik C=C gerilme titreşimine ve C=N gerilmesi; $1000-1300$ (1196 cm^{-1}) civarındaki pik ise 8-HQ’ daki C-O gerilme titreşimine; $3200-3500 \text{ cm}^{-1}$ civarında geniş bant 8-HQ’ daki O-H gerilme titreşimine atfedilmektedir.

5.4.3. XRD

Şekil 5.16’ da görüleceği gibi polimerik membranın XRD grafiği, adsorpsiyon öncesinde belirgin tepe noktası gösteren membran amorf yapıya sahiptir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası membranın yapısında bir değişiklik gözlenmedi. Bu, membranın yapısının amorf halini koruduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD sonuçları.

5.4.4. ICP

Cu, Zn, Co ve Ni iyonlarının polimerik bir membran üzerine adsorpsiyonunu ölçmek için İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) kullanılmıştır.

8-HQ içeren membran ile 4 saat süren adsorpsiyon sonrasında metallerin ekstraksiyon verimleri % 40 bakır ile % 6 çinko olarak belirlenmiştir.

5.4.5. TG-DSC

Membranların sıcaklıkla kütle kayıplarını incelemek için; sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belli bir hızla ısıtılan maddenin kütle kaybını kaydeden dinamik termogravimetri (TG) kullanıldı.

Membranların termal özelliği incelemek için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanıldı. Ölçümler DSC ile Al tavada, delikli kapakta, N₂ atmosferinde, dakikada 10 °C tarama hızıyla, 25–570 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. $2 \pm 0,2$ mg kesilmiş numuneler, 100 mL/dak akış hızına sahip bir azot (N₂) atmosferinde bir alüminyum tavada test edildi. Numuneler, disklerin termal geçmişini gidermek için başlangıçta 10°C/dak hızında 500/600°C'ye ısıtıldı ve ardından aynı hızda 40°C' ye soğutuldu. Daha sonra, numuneler aynı artış hızında 500/600°C' ye yeniden ısıtıldı.

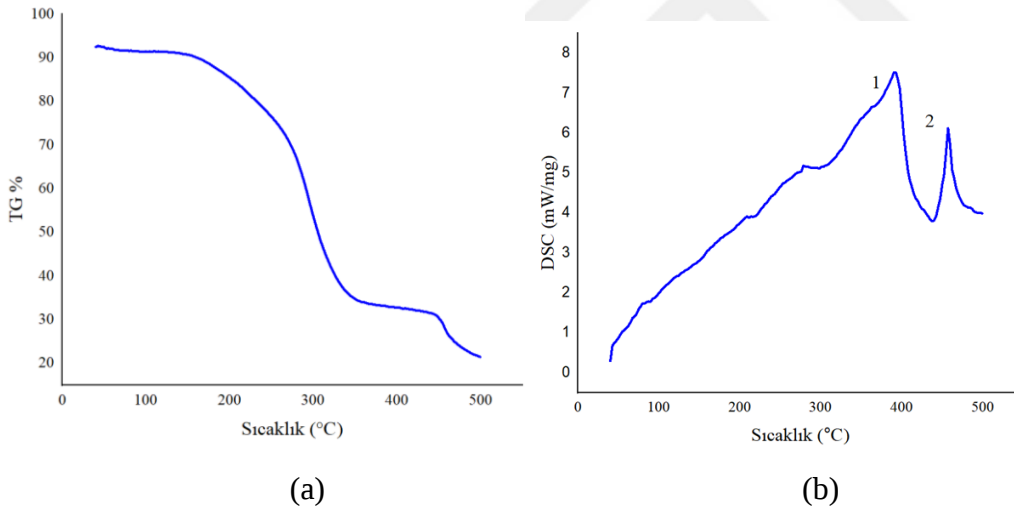
Saf PVC ve PVC- 8-HQ içeren polimerik membranın yapısal katmanlarındaki TG, ve DSC grafikleri sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18' de gösterilmiştir

Şekil 5.17 (a)' da sunulan TG analiz sonuçları, 40-200 °C'de meydana gelen bir ağırlık azalma sürecini göstermektedir. PVC membranın ilk bozunma sıcaklığı, HCl molekülünün zincirden ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Bu polimer sisteminin termal kararlılığı, karışım bileşiminden etkilenmektedir (Yıldız ve Manzak, 2024).

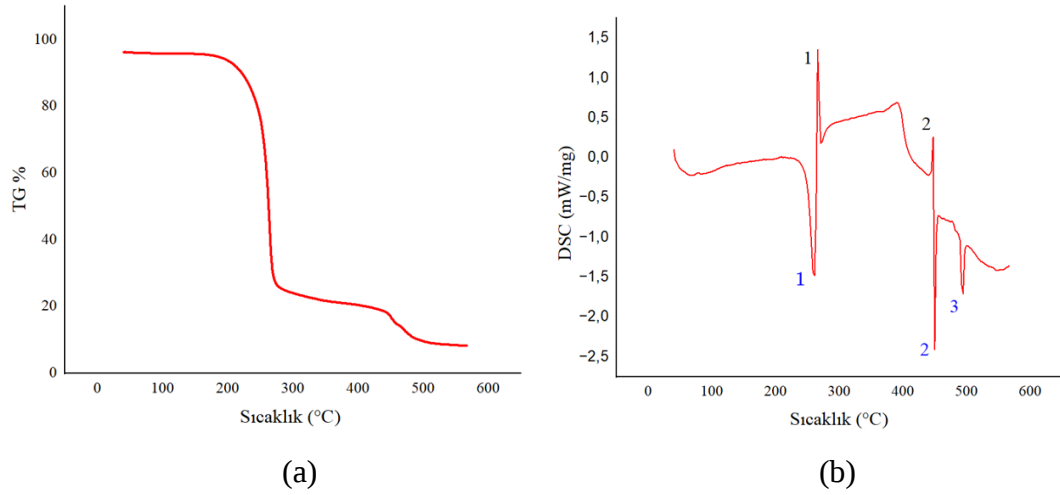
TG' den, saf PVC için üç ağırlık kaybı gözlenmektedir, yani HCl kaybı ve çapraz bağlı yapının oluşumu nedeniyle 290-340 °C sıcaklık bölgesinde %60-36, 255-290 °C sıcaklık bölgesinde %70-60 ve üçüncü son ağırlık kaybı, 44-272 °C sıcaklık aralığında %99-70 olarak elde edilmiştir (Choudhury & Ray, 2021).

Saf PVC, biri PVC'den HCl'nin serbest kalmasından kaynaklanan 270 °C'de ve diğeri ana polimer zincirinin bozunmasına karşılık gelen 430 °C'de olmak üzere iki endotermik tepe gösterir (Xu ve ark., 2013).

DSC analiz sonuçlarına göre PVC-THF-NPPE'de (saf PVC) biri 390 °C' de diğeri 456 °C' de olmak üzere iki yanma reaksiyonu meydana gelmektedir (Şekil 5.17 (b)) (Yıldız ve Manzak, 2024).



Şekil 5.17. PVC-THF-2-NPPE membranın TG ve DSC analizi.



Şekil 5.18. PVC-THF-8-HQ-2-NPPE içeren membranın TG ve DSC analizi

TG eğrisinde gözlemlenen 39 ila 218°C aralığındaki sıcaklıktaki kütle kaybı, hem adsorbe edilen suyun hem de 8-HQ moleküllerinin kaybına atfedilmektedir (Pastre ve ark, 2004). TG Eğrisi, Şekil 5.18 (a), sentetik bir azot atmosferinde iki kütle kaybı adımını gösterir. İlk adım 189,11°C'ye kadar gerçekleşir (%94,63) ve çözücünün dehidratasyonu ve buharlaşmasına karşılık gelir. TG eğrisindeki ikinci adım, 278,60 °C'de, susuz polimerik membranın kısmi buharlaşmasına (%25,51) ve ardından 447,64 °C'de (%17) kalan bileşiğin termal ayrışmasına atfedilmiştir.

DSC eğrisi, Şekil 5.18 (b), endotermik ve ekzotermik (yanma) zirveleri gösterir. Biri PVC'den HCl'nin serbest kalmasından kaynaklanan ve diğeri ana polimer zincirinin bozunmasına karşılık gelen olmak üzere üç endotermik tepe PVC-8-HQ membranına ait DSC eğrisinde (Şekil 5.18 (b)), sırasıyla 261,20°C' de ve 450,13°C' de görülmektedir. Aynı zamanda 494,86°C' de oluşan bir endotermik tepeyi göstermektedir.

Şekil 5.18 (b)' deki DSC analizi sonuçlarına göre 266,17°C' de ve 477,64°C' de olmak üzere (ekzotermik zirveler) iki yanma reaksiyonu meydana gelmektedir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PVC polimeri ve taşıyıcı 8-HQ ile polimer içerikli membran hazırlanmıştır. Çözelti içine konulan membrana metal iyonlarının (Cu, Co, Ni ve Zn) tutunma miktarlarına göre 8-HQ taşıyıcısının verimliliği incelenmiştir.

8-HQ içeren PVC membranın FTIR spektrum analiz sonuçlarına göre bağ yapıları incelenerek, membran karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bant gerilme titreşim değerlerine göre membran sentezi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Metallerin adsorpsiyon sonrası SEM-EDS görüntülerine göre küresel gözeneklerinin adsorpsiyon işlemi sonrasında dolduğu ve EDS yüzey kimyasal analizinde bakır, çinko iyonlarının varlığı tespit edilmiş ve metaller arasında en yüksek adsorpsiyonun bakır metalinde olduğu görülmüştür. Başlangıçtaki PVC membranla karşılaştırıldığında, iyon giderimi açısından gelişmiş performans göstermiştir. 8-hidroksikinolinin varlığı, araştırılan membranların bakır seçici davranışını önemli ölçüde arttırmıştır.

Yeniden kullanılabilirlik sonuçlarına göre PVC membranların rejenere ve geri dönüştürülebilir olduğu sonucuna varılabilir.

Şelatlama maddesi olan kimyasallar, atıklardan değerli iyonların geri kazanılmasını sağlayabilir. Spesifik iyon transferinin kinetiğini arttırmak ve bireysel iyonların sıralı bir şekilde geri kazanılmasını sağlayan membran malzemeleri geliştirmek, bireysel süzüntü akışlarının tamamının yüksek saflıkta ürünlerden oluştuğu sıfır sıvı deşarj üniteleri oluşturmak için ileriye doğru umut verici bir adımdır (Siekierka, 2023b).

Çalışmamızda pH'sı 6 olan sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Cu, Zn, Co ve Ni iyonlarının metaller arasında 8- Hidroksikinolin, en iyi adsorpsiyonunu bakır metalinde göstermiştir.

Membranın adsorpsiyon öncesi ve sonrasında amorf bir yapıya sahip olduğu ve yapısının değişmediği XRD analizi sonucunda belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sonrasındaki SEM görüntüleri membranın yüzey morfolojisinin belirgin şekilde etkilendiğini göstermektedir. Membranın gözenek yapısı düzensizleşmiştir.

Membranların diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal analiz (TG) sonuçlarından bozunma sıcaklığının kullanılacak proseslere uygun olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak adsorpsiyon ve polimerik membranların entegrasyonu, gelecekteki temiz teknolojiler ve sürdürülebilir çözümler için önemli bir araştırma alanı olmayı sürdürecektir.



KAYNAKLAR

- Aguilar, J.C., Castellanos, M.S., Miguel, E.R.S., Gyves, J. (2001). Cd (II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using kelex 100 as carrier. *Journal of Membrane Science*, 190, 107-118. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00433-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00433-1).
- Al-Baghdadi, M.A.R. (2009). A CFD study of hygro–thermal stresses distribution in PEM fuel cell during regular cell. *Renewable Energy*, 34(3), 674-682.
- Almeida, G.S., Cattrall, R.W., Kolev, S.D. (2012). Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 415–416, 9-23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>
- Arçevik, E. (2010). *Dehidrasyona yönelik zeolit dolgulu membranların saf çözücülerdeki sorpsiyon davranışın ve pervaporasyon performansının incelenmesi*. [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Arslan M. 2016. *Membran teknolojileri* (1. Baskı). T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı.
- Baker, R.W. (2004). *Membrane technology and applications* (2nd en.). John Wiley & Sons Ltd.
- Bankole, M.T., Abdulkareem, A.S., Mohammed, I.A., Ochigbo, S.S., Tijani, J.O., Abubakre, O.K. (2019). Selected heavy metals removal from electroplating wastewater by purified and polyhydroxybutyrate functionalized carbon nanotubes adsorbents. *Scientific Reports*, 36, 4475.
- Barlas, H. (2002). *Suların arıtımında ileri teknolojiler ders notları*, İ.Ü. Mühendislik Fakültesi.
- Başaran, F. (2019). *Yeni nesil polimer içerikli membranlar ile pestisit türevlerinin taşınımı ve geri kazanımı*. [Yüksek Tezi] Pamukkale Üniversitesi,
- Başçetin, E., Haznedaroğlu, H., Erkol, A. (2003). The adsorption behavior of cesium of silica gel. *Premagon*, 5-9.
- Baştürk, İ. (2013). *Zeytin karasularının membran prosesleri ile arıtımında çözünmüş madde, basınç ve akı ilişkisinin araştırılması*. [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Bayülken, S., Başçetin, E., Güçlü, K., Apak, R. (2011). Investigation and modelling of seziun (I) adsorption by Turkish clays: Bentonite, zeolite, sepiolite and kaolinite. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 30(1). doi:10.1002/ep.10452
- Bhattacharyya, A., Mohapatra, P.K., Hassan, P.A., Manchanda, V.K. (2001). Studies on the selective Am⁺³ transport, irradiation stability and surface morphology of polymer inclusion membranes containing Cyanex-301 as carrier extractant. *Journal of Hazardous Materials* 192, 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.105>

- Bhattacharya, M., Dutta, S.K., Sikder, J., Mandal, M.K. (2014). Computational and experimental study of chromium (VI) removal in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 450, 447-456.
- Borchardt, J.K. (2003). Nanotechnology providing new composites. *Reinforced Plastics*. 47, 36-39.
- Bożejewicz, D., Witt, K., Kaczorowska, M.A., Urbaniak, W., B. Ośmiałowski B. (2021). The application of 2,6-Bis(4-Methoxybenzoyl)-diaminopyridine in solvent extraction and polymer membrane separation for the recovery of Au(III), Ag(I), Pd(II) and Pt(II) ions from aqueous solutions. *International Journal of Molecular Science*, 22(17). <https://doi.org/10.3390/ijms22179123>
- Caner, C. (2021) *Manyetik katı faz ekstraksiyonu metodu ile bazı ağır metal iyonlarının önderiştirilmesi ve USN-ICP-OES ile tayini*. [Doktora Tezi] Sakarya Üniversitesi.
- Cardew, P.T., & Le, M.S. (1998). *Membrane processes: A Technology Guide*. Athenacum Press Ltd.
- Carletto, J., Di Pietro Roux, K.C., Maltez, H., Martendal, E., Carasek, E. (2008). Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration system for determination of zinc (II) by F AAS. *Journal of Hazardous Materials*, 157, 88-93.
- Chandra, A., Bhuvanesh, E., Mandal, P., Chattopadhyay, S. (2018). Surface modification of anion exchange membrane using layer-by-layer polyelectrolytes deposition facilitating monovalent organic acid transport. *Colloid and Surface A*, 558, 579-590.
- Chegrouche, S., Mellah, A., Barkat, M. (2009). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Elsevier*, 235, 306-318.
- Crespi, M. S., Ribeiro, C. A., Greenhalf V.C. M., Henrique E. Zorel Jr. (1999). Preparation and thermal decomposition of copper(II), zinc(II) and cadmium(II) chelates with 8-hydroxyquinoline. *Química Nova*, 22(1).
- Chakraborty, S., Dasgupta, J., Farooq, U., Sikder, J., Drioli, E., Curcio, S. (2014). Experimental analysis, modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 456, 139-154.
- Choudhury, S., Ray, S. K. (2021). Poly(4-vinylpyridine) and poly(vinyl acetate-co-4-vinylpyridine) grafted polyvinyl chloride membranes for removal of tetrahydrofuran from water by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 254, 117618. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117618>.
- Ciopec, M., Grad, O., Negrea, A., Duteanu, N., Negrea, P., Paul, C., Ianas, C., Mosoarca, G., Vancea, C. (2021). A new perspective on adsorbent materials based impregnated MgSiO₃ with crown ethers for palladium recovery. *International Journal of Molecular Science*, 22(19), 10718. <https://doi.org/10.3390/ijms221910718>
- Cui F., Jiang Y., Field R.W. (2010). *Membrane Technology A practical Guide to - Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing*. 1-18. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-632-3.00001-X>

- Demiral N. (2008). *Pamuklu tekstil endüstrisi atıksularının membran teknolojisi ile geri kazanımı*. [Yüksek Lisans Tezi] Kocaeli Üniversitesi.
- Djamila, Z., Omar, A., Mourad, A., Hacene, K. (2011). Polymer inclusion membrane: effect of the chemical nature of the polymer and plasticizer on the metallic ions transference. *Macromolecules*, 7(3), 93-101.
- Durmaz, F., Kara, H., Cengeloglu, Y., (2005). Fluoride removal by donnan dialysis with anion exchange membranes. *Desalination*, 177, 51-57.
- Erkut, E., (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*. [Yüksek Lisans Tezi] Anadolu Üniversitesi
- Fried, J.R., (2003). *Polymer Science and Technology* (2nd en.) Prentice-Hall PTR.
- Dowling, A.P. (2004). Development of nanotechnologies. *Materialstoday*, 7(12), 30-35. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00628-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00628-5).
- Gardner, J.S., Walker, O., Lamb, J.D. (2004). Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 229, 87-93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.09.017>
- Gao, B., Fang, L., Zhang, R., Men, J. (2013). Synthesis and luminescence properties of polymeric complexes of Cu(II), Zn(II) and Al(III) with 8-hydroxyquinoline side group-containing polysulfone. *Synthetic Metals*, 165, 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.12.031>.
- Grad, O.A., Ciopec, M., Negrea, A., Duteanu, N., Negrea, P., Vodă, R. (2021). Evaluation of performance of functionalized amberlite XAD7 with dibenzo-18-crown-ether-6 for palladium recovery. *Materials*, 14(4), 1003. <https://doi.org/10.3390/ma14041003>.
- Guo, W., Meng, X., Liu, Y., Ni, L., Hu, Z., Chen, R., Meng, M., Wang, Y., Han, J., Luo, M. (2015). Synthesis and application of 8-hydroxyquinoline modified magnetic mesoporous carbon for adsorption of multivariate metal ions from aqueous solutions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 341-349.
- Hebrant, M., Rose-Helene, M., Joly, J.P., Walcarius, A. (2011). Kinetics of the complexation of Ni²⁺ ions by 5-phenyl-azo-8-hydroxyquinoline grafted on colloidal silica particles. *Colloid and Surface A; Phosicochemical and Engineering Aspects*, 380 (1-3), 261-269. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.02.047>.
- Hosseini, S.M., Jashni, E., Jafari, M.R., Bruggen, B., Shahedi, Z. (2018). Nanocomposite polyvinyl chloride-based heterogeneous cation exchange membrane prepared by synthesized ZnQ₂ nanoparticles: Ionic behavior and morphological characterization. *Journal of Membrane Science*, 560, 1-10.
- Hosseini, S.M. (2010). Preparation and characterization of ABS/HIPS heterogeneous cation exchange membranes with various blend ratios of polymer binder. *Journal of Membrane Science*, 351, 178-188.
- Hu, Q., Tang, D., Xiang, Y., Chen, X., Lin, J., Zhou, Q. (2023). Magnetic ion-imprinted polyacrylonitrile-chitosan electro-spun nanofibrous membrane as recyclable adsorbent with selective heavy metal removal and antibacterial fouling in water treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 241, 124620. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124620>.

- Huang, Y., Wu, D., Wang, X., Huang, W., Lawless, D., Feng X. (2016). Removal of heavy metals from water using polyvinylamine by polymer-enhanced ultrafiltration and flocculation. *Separation Purification Technology*, 158, 124-136.
- Husein, D.Z, Abdelkreem, M. (2012). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto orange peel: Isoterm, kinetics and thermodynamic studies, Egypt. *Journal Environmental Research*. 1(1):42-62.
- İmamoğlu, M., Öztürk, A., Aydın, Ş., Manzak, A., Gündoğdu, A. & Duran C. (2018). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solution by hazelnut husk activated carbon prepared with potassium acetate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39, 1144-1148. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1385479>
- İslam, Z., Manzak, A., Yıldız Y., Derin, Y., Yılmaz, R.F., Shahinuzzaman, M. & Tutar, A. (2023). An efficient technique for the purification of fulvic acid extracted from leonardite. *Chemical Engineering Communications*, 21(7), 1223-1233. <https://doi.org/10.1080/00986445.2023.2185516>
- Jashni, E., Hosseini, S.M. (2020). Promoting the electrochemical and separation properties of heterogeneous cation exchange membrane by embedding 8-hydroxyquinoline ligand: Chromium ions removal. *Separation and Purification Technology*, 234. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116118>
- Judd, S. (2010). *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*, Elsevier.
- Kebiche-Senhadj, O., Tingry, S., Seta, P., Benamor, M. (2010). Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier. *Desalination*, 258, 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03>.
- Keskin, B., Yüksekdağ, A., Zeytuncu, B., Koyuncu, I. (2023). Development of polymer inclusion membranes for palladium recovery: Effect of base polymer, carriers, and plasticizers on structure and performance. *Journal of Water Process Engineering*, 52, 103576. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103576>
- Kim, J.S., Kim, S.K., Cho, M.H., Lee, S.H., Kim, J.Y., Kwon, S.G., Lee, E.H. (2001). Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 22(10), 1076-1080.
- Kitiş, M., Yiğit, N. (2009). *Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-arıtılmış atıksuların geri kullanımı*. Ders Notu, Süleyman Demirel Üniversitesi
- Kosa, S.A., Al-Zhrani, G., Salam, M.A. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline. *Chemical Engineering Journal*, 181-182, 159-168. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.044>.
- Koyuncu, İ. (2001). *Nanofiltrasyon membranları ile tuz gideriminde organik iyon etkisi*. [Doktora Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Kozłowski C., Apostoluk W., Walkowiak E., Kita A. 2002. Removal of Cr (VI), Zn (II) and Cd (II) ions by transport across polymer inclusion membranes with basic ion carriers. *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 36, 115-122.

- Kumbasar, R.A., Şahin I. (2008). Separation and concentration of cobalt from ammoniacal solutions containing cobalt and nickel by emulsion liquid membranes using. *Journal of Membrane Science*, 325, 712–718. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.08.044>
- Lamb, J.D., Nazarenko, A.Y. (1997). Selective metal ion sorption and transport using polymer inclusion membranes containing dicyclohexano-18-crown-6. *Separation Science and Technology*. 32, 2749-2764.
- Li, C., Sun, G., Ren, S., Liu, J., Wang, Q., Wu, Z., Sun, H., Jin, W., (2006). Casting nafion–sulfonated organosilica nano-composite membranes used in direct methanol fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 272, 50–57.
- Li, Y.B., Gao, B.J., Fang, X.L. (2013). Preparation of 8-hydroxyquinoline-type composite chelating material HQ-PHEMA/SiO₂ and its adsorption behavior for heavy metal ions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(8), 1459-1467.
- Lin, Y.S., (2001). Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. *Separation and Purification Technology*, 25(1-3), 39-55.
- Liu, Y., Xie, H., Qin, Z., Lu, L., Wang, L., Sun, L., Gu, Y., Zhang, Y. (2024). Synergism induced intensification for the recovery of phenolic compounds using polymer inclusion membranes containing binary mixed carriers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(3). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112981>
- Madaeni, S.S., (1999). The application of membrane technology for water disinfection. *Water Research*, 33(2), 301-308. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00212-7)
- Mahmoud, M.E., Amira, M.F., Seleim, S.M., Mohamed A.K. (2017). Comparative assessment of magnesium-enhanced-extraction by various sequestering derivatives of 8-hydroxyquinoline via layer-by-layer chemical deposition technique. *Journal of Molecular Liquids*, 237, 455-465.
- Manzak, A., Tutkun, O. (2011). The extraction of lactic acid by emulsion type of liquid membranes using Alamine 336 in Escaid 100. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89 (6), 1458-1463. <https://doi.org/10.1002/cjce.20501>
- Manzak, A., Demirbaş, Ö., Yıldız, Y. (2024). Adsorption and transport of acid dye through polymer inclusion membrane with Aliquat 336 and TBP. *Water Air Soil Pollut* 235, 501. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07318-8>.
- Martins, A.O., Luiz da Silva, E., Carasek, E., Gonçalves, N.S., Laranjerira, M.C.M., Favere, V.T. (2004). Chelating resin from functionalization of chitosan with complexing agent 8-hydroxyquinoline: application for metal ions on line preconcentration system, *Analtica Chimica Acta*, 521 (2) 157-162.
- Mebarkia, S., Vipulanandan, C. (1995). Mechanical properties and water diffusion in polyester polymer concrete. *Journal of Engineering Mechanics*, 121(12), 1359-1365.
- Miguel, E.R.S., García, A.V.G., Aguilar, J.C., Gyves, J. (2007). Gold (III) transport through polymer inclusion membranes: Efficiency factors and pertraction mechanism using kelex 100 as carrier. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46(9), 2861–2869. <https://doi.org/10.1021/ie061454t>

- Miguel, E.R.S., Aguilar, J.C., & De Gyves, J. (2008). Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *Journal of Membrane Science*, 307, 105-116. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.09.012>
- Mishra, A.P., Tiwari, V.K., Singhai, R. (2002). Mishra, A.K., Tiwari, V.K., Singhai, R. (2002). Synthesis, characterization, thermal decomposition and kinetic parameters of Ni (II) and Cu (II) terephthalate-8Hq complexes. *Indian Journal of Chemistry*, 41A, 2092-2095.
- Mogopodi, D., Torto, N. (2005). Maximising metal ions flux across a microdialysis membrane by incorporating poly-L-aspartic acid, poly-L-histidine, 8-hydroxyquinoline and ethylenediaminetetraacetic acid in the perfusion liquid. *Analytica Chemical Acta*, 534, 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.11.035>.
- Muthumareeswaran, M.R., Alhoshan, M., Agarwal G.P. (2017). Ultrafiltration membrane for effective removal of chromium ions from potable water. *Scientific Reports*, 7, 41423.
- Nitti, F., Selan, O.T.E., Hoque, B., Tambaru, D., Djunaidi, M.C. (2021). Improving the performance of polymer inclusion membranes in separation process using alternative base polymers: A review. *Indonesian Journal of Chemistry*, 22, 284-302.
- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W. and Kolev, S.D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281, 7-41.
- Ouchn, R., Chaouqi, Y., Louafy, R., Avcı, A.H., Curcio, E., Santoro, S., Cherkaoui, O., Hlaibi, M. (2023). Polymer inclusion membranes with long term-stability in desalination via membrane distillation. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification* 191, 109442.
- Özkan, Ü. (2007). *Tekstil endüstrisi proses suyu hazırlanmasında membrane proseslerinin uygulanması*. [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Özer, G., Özcan, A., Bilge, E., Özcan, A.S. (2008). Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 317, 174-185.
- Özeroğlu, M. (2012). Adsorption of uranium ions by crosslinked polyester resin functionalized with acrylic acid from aqueous solutions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292(2), 923-935.
- Öztürk, İ., Timur, H. ve Koşkan U. (2005). *Atıksu arıtımının esasları-evsel, endüstriyel atıksu arıtımı ve arıtma çamurlarının kontrolü*. Çevre ve Orman Bakanlığı.
- Pastre, I. A., Nascimento- Oliveira, I., Moitinho, A.B.S., Souza, G.R. de, Ionashiro E.Y., and Fertonani, F.L. (2004). Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75, 661–669.

- Pereira, N., St John, A.M., Cattrall, R.W., Perera, J.M., Kolev, S.D. (2009). Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility. *Desalination*, 236, 327-333. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.083>
- Pinto, C.G., Laespada, M.E.F., Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., (1999). Analytical applications of separation techniques through membranes. *Laboratory Automation and Information Management*, 34, 115-130.
- Pont, N., Salvado, V., Fontas, C. (2008). Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 318(1-2), 340-345. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.057>
- Pośpiech, B., 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. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.07.005>
- Rao, T.P., Gladis, J.M. (2002). Quinoline-8-ol and its derivatives as preconcentration agents in flow injection analysis coupled to atomic and molecular spectrometric techniques. *Analytical Sciences*, 18, 517-524.
- Runge, S.W., Shelton, K.R., Melton, S.A., Moran, W.M. (2005). Maintaining the ionic permeability of a cellulose ester membrane. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 64, 200–206.
- Ryi, S.K., Park, J.S., Kim, S.H., Cho, S.H., Park, J.S., Kim, D.W. (2006). Development of a new porous metal support of metallic dense membrane for hydrogen separation. *Journal of Membrane Science*, 279, 1-2, 439-445.
- Saf, A. (2010). *Kromat iyonlarının transportunun tiyadiazin türevi içeren polimer İçerikli membran ile incelenmesi*. [Doktora Tezi] Selçuk Üniversitesi
- Safarpour, M., Safikhani, A., Vatanpour, V. (2021). Polyvinyl chloride-based membranes: A review on fabrication techniques, applications and future perspectives. *Separation and Purification Technology*, 279: 119678. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119678>
- Salam, M.A., Al-Zhrani, G., Kosa, S.A. (2014). Removal of heavy metal ions from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes modified with 8-hydroxyquinoline: Kinetic study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 572-580. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.05.016>
- Salehi, E., Madaeni, S.S., Heidary, F. (2012). Dynamic adsorption of Ni (II) and Cd(II) ions from water using 8-hydroxyquinoline ligand immobilized PVDF membrane: Isotherms, thermodynamics and kinetics. *Separation and Purification Technology*, 94, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.04.004>
- Salem, N.M., Ebraheem, K.A.K., Mubarak, M.S. (2004). The effects of spacer groups on the chelation characteristics of some new mannich polymers containing 8-hydroxyquinoline. *Reactive and Functional Polymers*, 59, 63-69.
- Salt, Y., Dinçer, S. (2006). An option for special separation operation: membrane processes. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 24(4), 1-23.

- Sankar, R., Vijayalakshmi, S., Subramanian, S., Rajagopan, S., Kaliyappan T. (2007). Synthesis and chelation properties of new polymeric ligand derived from 8-hydroxy-5-azoquinoline hydroxyl benzene. *European Polymer Journal*, 43, 4639-4646.
- Savrik, M. (2017). *Yeni polimer membranlar kullanılarak ağır metallerin sulu çözeltilerden değişik filtrasyon teknikleriyle ayrılması* [Yüksek lisans tezi] Afyon Kocatepe Üniversitesi
- Sezer, M. (2019). *Sulu çözeltilerden metal iyonlarının fenantrolin içeren polimer içerikli membranlarla ekstraksiyonu* [Yüksek lisans tezi] Sakarya Üniversitesi
- Shakerian, F., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H. (2012). Synthesis and application of nano-pore size ion imprinted polymer for solidphase extraction and determination of zinc in different matrices. *Food Chemistry*, 134, 488-493.
- Siekierka, A., Nowicka, J., Ostrowska, M. (2023a). Mechanism of selective transportation of metal ions across chelating membranes in electrodialysis. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, 189, 109408. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109408>.
- Siekierka, A., Callahan, D.L. Kujawski, W., Dumée, L.F. (2023b). Ultra-selective chelating membranes for recycling of cobalt from lithium-ion spent battery effluents by electrodialysis. *Desalination*, 556, 116561. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116561>.
- Singh, R. (2006). *Hybrid membrane systems for water purification technology, Systems Design and Operations*, (1nd ed.). Elsevier Sciences& Technology Books. <https://shop.elsevier.com/books/hybrid-membrane-systems-for-water-purification/singh/978-1-85617-442-8>.
- Sivagamasundari, M., Ramesh, R. (2007). Luminescent property and catalytic activity of Ru (II) carbonyl complexes containing N, O donor of 2-hydroxy-1-naphthylideneimines, *Spectrochim Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66 (2),427-433. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.03.017>.
- Sodaye, S., Suresh, G., Pandey, A.K., Goswami, A. (2007). Determination and theoretical evaluation of selectivity coefficients of monovalent anions in exchange polymer inclusion membrane. *Journal of Membrane Science*, 295, 108-113.
- Stroeve, P., (2002). *Nanotechnology-based filter separates protein or dna molecule mixtures”, an international newsletter-membrane technology*, Elsevier Advanced Technology.
- Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S. (1987). Effect of plasticizer on carrier mediated transport of zinc ion through cellulose triacetate membranes. *Separation Science and Technology*, 22, 2263-2268.
- Sugiura, M., Kikkawa, M., Urita, S. (1989). Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes. *Journal of Membranes Science*, 42, 47-55.
- Suk, D.E., Matsuura, T., (2006). Membrane-based hybrid processes: a review. *Separation Science and Technology*, 41, 595–626.

- Suwal, Sh., Doyen, A., Bazinet L. (2015). Characterization of protein, peptide and amino acid fouling on ion-exchange and filtration membranes: Review of current and recently developed methods. *Journal of Membrane Science*, 496, 267-283.
- Tabrizi, A.B., (2007). Cloud point extraction and spectrofluorimetric determination of aluminium and zinc in foodstuffs and water samples. *Food Chem.*, 100, 1698-1703.
- Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S., Seta, P. (2005). Cd (II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by lasalocid A. *Separation and Purification Technology*, 42(2), 189-193.
- Teomoori, M., Nokhbatolfoghahaei, H., Khojasteh, A. (2023). Bilayer scaffolds/membranes for bone tissue engineering applications: A systematic review. *Biomaterials Advances*, 153, 213528. <https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213528>
- Thazhathuparambil, E.M., Krishnapillai, P.P., Talasila P.R. (2011). Synthesis of surface imprinted nanospheres for selective removal of uranium from simulants of sambhar salt lake and ground water. *Journal of Hazardous Materials*, 188, 384-390.
- Torab-Mostaedi, M., Ghaemi, A., Ghassabzadeh, H., Ghannadi-Maragheh, M. (2011). Removal of strontium and barium from aqueous solutions by adsorption onto expanded perlite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 89(5), 1247-1254.
- Vancea, C., Mihailescu, M., Negrea, A., Mosoarca, G., Ciopec, M., Duteanu, N., Negrea, P., Minzatu V. (2020). Batch and fixed-bed column studies on palladium recovery from acidic solution by modified MgSiO_3 . *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1-17. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249500>
- Vera, R., Antic, E., Eguiaz, I., Aranburu, N., Fortas, C. (2019). First report on a solvent-free preparation of polymer inclusion membranes with an ionic liquid. *Molecules*, 24(10),1845. <https://doi.org/10.3390/molecules24101845>
- Vicente, O.V., Padro, A., Martinez, L., Olsina, R., Marchevsky E. (1998). Determination of some rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry using flow injection preconcentration. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 53, 1281-1287.
- Wang, F., Lu, X., Li, X.Y. (2016). Selective removal of heavy metals (Pb^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+}) from wastewater by gelation with alginate for effective metal recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 308, 75-83.
- Woll, R.P. (1993). Polymer entanglements, *Macromolecules*, 26(7), 1564-1569.
- Xu, J., Liu, C., Qu, H., Ma, H., Jiao, Y., Xie, J. (2013). Investigation on the thermal degradation of flexible poly(vinylchloride) filled with ferrites as flame retardant and smoke suppressant using TGA-FTIR and TGA-MS. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1506–1514. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.016>.

- Xu, T., (2005). Ion exchange membranes: state of their development and perspective. *Journal of Membrane Science*, 263, 1-29.
- Xu, Z., Li, L., Wu, F., Tan, S., Zhang Z. (2005). The application of the modified PVDF ultrafiltration membranes in further purification of Ginkgo biloba extraction. *Journal of Membrane Science*, 255, 125-131.
- Yazıcı, S. (2012). *Elektrodiyaliz bipolar membran proseslerin tıkanma mekanizması ve önleme çalışmalarının analizi: sızıntı suyu örneği*. [Yüksek Lisans Tezi] Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Yildiz, Y., Manzak, A. (2024). The effect of a hydrophilic polymer on the morphology of polymeric membranes and the retention of metals. *Water Air Soil Pollution*, 235: 517. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07324-w>.
- Zhang, L., Chen, X., Zeng, C., Xu, N. (2006). Preparation and gas separation of nano-sized nickel particle-filled carbon membranes. *Journal of Membrane Science*. 281, 1-2, 429-434.
- Zhou, R., Pan, Y., Xing, W., Xu, N. (2021). Advanced microporous membranes for H₂/CH₄ separation: Challenges and perspectives. *Advanced Membranes*, 1:100011. <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2021.100011>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Öget ÖZMUT KARAKAŞ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2006, Sakarya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2006-2007 yılları arasında Kamer Boya' da kimyager olarak çalıştı.
- 2015-2016 yılları arasında Efekt Tekstil ve Apre' de kimyager olarak çalıştı.
- 2016 yılından beri HNK Tekstil' de kimyager olarak çalışmaktadır.