

**MİSEL DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİNİN
Cu(II) veCd(II) İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYIRILMASI**

Deniz TAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MART 2006
ANKARA**

**MİSEL DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİNİN
Cu(II) veCd(II) İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYIRILMASI**

Deniz TAŞ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

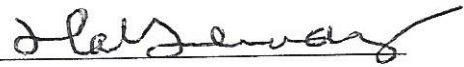
**MART 2006
ANKARA**

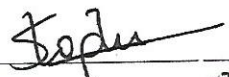
Deniz TAŞ tarafından hazırlanan MİSEL DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİ
İLE Cu(II) VE Cd (II)İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYIRILMASI adlı bu tezin
doktora tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



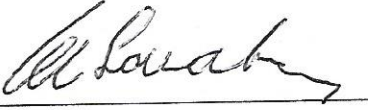
Prof.Dr. Senay TAŞCIOĞLU
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında doktora tezi olarak kabul
edilmiştir.

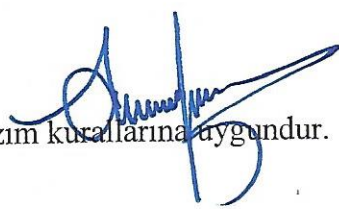
Başkan: : Prof.Dr. Hazma YILMAZ 

Üye : Prof.Dr. Senay TAŞCIOĞLU 

Üye : Prof.Dr. Muzaffer TALU 

Üye : Prof.Dr. Mehmet SAÇAK 

Üye : Prof.Dr. Rehber TÜRKER 



Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

**MİSEL DESTEKLİ ULTRAFİLTRASYON YÖNTEMİ İLE Cu(II) ve Cd (II)
İYONLARININ SEÇİMLİ OLARAK AYIRILMASI
(Doktora Tezi)**

Deniz TAŞ

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mart 2006**

ÖZET

Bu çalışmada endüstriyel atık sulardaki ve sentetik örneklerdeki Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının misel destekli ultrafiltrasyon (MDUF) ve ligandla etkinleştirilmiş MDUF yöntemleri ile ortamdan uzaklaştırılmaları için optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmanın ilk safhasında besleme çözeltisindeki yüzey aktif madde (sodyum dodesil sülfat, (SDS); setil trimetil amonyum bromür (CTAB); triton-X-100 (TX100)) derişimi, süzme basıncı, karıştırma hızı ve membran gözenekliliği bakımından optimum koşullar belirlenmiştir.

Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının MDUF ile olarak ayrılması amaçlandığından MDUF etkinliğine çeşitli ligandların etkisi de araştırılmıştır. Bu amaçla 20 adet azo bileşiğinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile kompleksleşme davranışı SDS, CTAB ve TX100 varlığında değişik pH'larda incelenmiş ve bu iyonlarla etkileşim farklılığı gösterdikleri pH'lar belirlenmiştir.

MDUF denemelerinde, Cu^{2+} ve Cd^{2+} ayrımları için ligand varlığında ve yokluğundaki optimum koşullar belirlenmiş ve Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının kompleksleşmesinden ve yüzey aktif misellerinin ortam ve yük etkilerinden yararlanılarak Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının seçimli ayrımlarının tam olarak gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.



Bilim Kodu : 201
Anahtar Kelimeler : Ligandla Etkinleştirilmiş Misel Destekli
Ultrafiltrasyon, Bakır, Kadmiyum, SDS, CTAB,
TX100
Sayfa Adedi : 129
Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU

**SELECTIVE SEPARATION OF Cu(II) and Cd (II) IONS
BY MICELLAR ENHANCED ULTRAFILTRATION
(Ph.D. Thesis)**

Deniz TAŞ

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
March 2006**

ABSTRACT

In this study, optimum conditions have been determined for removal of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from industrial waste waters and from synthetic samples by micellar enhanced ultrafiltration (MEUF) and by ligand-modified MEUF. In the first stage of the study, optimum conditions in terms of the concentration of surface active agent (sodium dodecyl sulfate (SDS); cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB); triton-X-100 (TX100)), filtering pressure, stirring rate and membrane porosity have been determined.

Since selective separation of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions has been aimed, effects of various ligands on MEUF efficiency have also been investigated. For this purpose, complexation behaviors of 20 azo compounds with Cu^{2+} and Cd^{2+} have been investigated in the presence of SDS, CTAB and TX100 at different pH's; and the pH values at which differences have been observed in their interactions with these ions have been determined.

In MEUF experiments, optimum conditions for the separation of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions in the presence and absence of ligands have been determined and, it has been shown that selective separation of Cu^{2+} and Cd^{2+} ions can be realized utilizing from the complexation of these ions and from the medium and charge effects of surfactant micelles.



Science Code : 201
Key Words : Ligand Modified Micellar Enhanced Ultrafiltration, Copper, Cadmium, SDS, CTAB, TX100
Page Number : 129
Adviser : Prof. Dr. Senay TAŞCIOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1.Yüzey Aktif Misellerinin Oluşumu	2
2.2. Misel Yapısı ve Özellikleri	3
2.3. Misel İçinde Madde Çözünürleştirilmesi	6
2.3.1. Misellerdeki çözünme bölgeleri	6
2.3.2. Çözünürleştirmeye etki eden faktörler	7
2.4. Misellere Karşıt İyon Bağlanması.....	8
2.5. Misel Etkilerinin Mekanizmaları	9
2.5.1. Derişikleştirme etkisi	9
2.5.2. Ortam etkisi	9
2.6. Kolloit Destekli Ultrafiltrasyon Tekniği	11

2.7. Yüzey Gerilimi.....	15
2.7.1. Yüzey geriliminin damla sayısı yöntemi ile tayini	16
2.8. Deneysel Veri Hataları	17
2.9. Cu^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının MDUF İşleminde Alıkonulma Katsayılarının Hesaplanması	18
2.10. Çalışmanın Amacı.....	18
3. MATERYAL VE METOT	20
3.1. Kullanılan Malzeme, Düzenek ve Cihazlar.....	20
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
3.2.1. Metal tuzları	20
3.2.2. Yüzey aktif maddeler.....	21
3.2.3. Kompleksleştiriciler	21
3.3. Deneysel Yöntem.....	22
3.3.1. Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nın karıştırıcılı membranla süzme aygıtı ile ayırımı	22
3.3.2. Membranların ardarda kullanımlardan önce tabi tutulduğu işlemler.....	23
3.3.3. Süzüntülerdeki Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayini	23
3.3.4. Deneysel veri hatalarının hesaplanması	24
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	25
4.1. Çalışmada Kullanılacak Yüzey Aktif Maddelerin Kritik Miselleşme Değişimlerinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Çalışmalar.....	25
4.1.1. SDS, CTAB VE TX100'ün kmd değerlerinin belirlenmesi.....	25
4.1.2. Ortamda Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığının SDS, CTAB ve TX100'ün kmd değerlerine etkisinin incelenmesi.....	30
4.2. MDUF ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} Ayırımı İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi	40

4.2.1. Ultrafiltrasyon denemelerinde süzüntüye geçen YAM miktarının ve süzme hızının başlangıçtaki YAM derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığının incelenmesi	40
4.2.2. Süzme basıncının artırılmasının süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisinin incelenmesi	52
4.2.3. Karıştırma hızının artırılmasının süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisinin incelenmesi	53
4.3. MDUF İşleminin Etkinliğinin Arttırılması Amacı ile Yararlanılacak Kompleksleştiricilerin Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	54
4.3.1. Ligandların Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile SDS varlığındaki etkileşimlerinin incelenmesi	54
4.3.2. Ligandların Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile CTAB ve TX100 varlığındaki etkileşimlerinin incelenmesi	66
4.4. SDS Varlığında MDUF ile Cu^{2+} ayırımı İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	71
4.4.1. Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile ligand yokluğunda ayırımı için optimum SDS derişiminin belirlenmesi	71
4.4.2. Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile pH=5'te ayırımını kolaylaştıran ligandların ve optimum SDS ve ligand derişimlerinin belirlenmesi	77
4.5. SDS Varlığında MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} Ayırımı İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	81
4.5.1. Cd^{2+} iyonlarının MDUF ile ligand yokluğunda ayırımı için optimum SDS derişiminin belirlenmesi	81
4.5.2. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar	87
4.6. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} Ayırımına Ligand Etkisinin CTAB Varlığında İncelenmesi	89
4.7. MDUF ile TX100 Varlığında Cu^{2+} Ayırımına Ligand Etkisinin TX100 Varlığında İncelenmesi	91

Sayfa

4.8. MDUF Yöntemi ile Sulu Ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} Seçimli Ayırımını Sağlayabilmek Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar	93
4.8.1. MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacıyla pH=5'te gerçekleştirilen çalışmalar	93
4.8.2. MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacıyla pH=7'te gerçekleştirilen çalışmalar	102
4.8.3. MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacıyla pH=3'te gerçekleştirilen çalışmalar	106
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	110
6. KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	129

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. Cu^{2+} ve Cd^{2+} için s ve GS değerleri.....	24
Çizelge 4.1. γ değerlerinin SDS derişimine bağılılığı.....	26
Çizelge 4.2. γ değerlerinin CTAB derişimine bağılılığı	26
Çizelge 4.3. γ değerlerinin TX100 derişimine bağılılığı	26
Çizelge 4.4. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	31
Çizelge 4.5. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi	31
Çizelge 4.6. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	31
Çizelge 4.7. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi	32
Çizelge 4.8. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	32
Çizelge 4.9. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi	32
Çizelge 4.10. Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında kmd belirlenmesi çalışmalarında elde edilen sonuçlar	39
Çizelge 4.11. Başlangıçtaki YA derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzüntüye geçen YA miktarına ve süzme hızına etkisi	44
Çizelge 4.12. Süzme basıncının süzüntüye geçen YA miktarına ve süzme hızına etkisi.....	52
Çizelge 4.13. Süzüntüye geçen YA miktarının ve süzme hızının karıştırma hızına bağılılığı	53
Çizelge 4.14. Ligandların SDS varlığında Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşimlerini incelemek amacıyla hazırlanan örnek çözeltilerin hazırlanışını gösteren çalışma tablosu	56

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.15. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile SDS varlığındaki etkileşimlerinde farklılık belirlenen kompleksleştiriciler ve farklılıklarının belirlendiği pH değerleri	65
Çizelge 4.16. pH = 5'te Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile TX100 ve CTAB varlığında etkileşim farklılığı gösteren kompleksleştiriciler, farklar ve farklılık dereceleri	70
Çizelge 4.17. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M ve $2,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında değişimi	72
Çizelge 4.18. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına SDS derişiminin etkisi	75
Çizelge 4.19. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi.....	78
Çizelge 4.20. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici derişiminin etkisi.....	79
Çizelge 4.21. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının SDS derişimine bağıllığı.....	80
Çizelge 4.22. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M ve $2,00 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında değişimi	82
Çizelge 4.23. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS derişiminin etkisi	85
Çizelge 4.24. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi	88
Çizelge 4.25. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 12P2N miktarının SDS derişimine bağıllığı.....	88
Çizelge 4.26. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi.....	90
Çizelge 4.27. MDUF ile pH= 5'te Cu^{2+} ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi.....	92
Çizelge 4.28. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi	94
Çizelge 4.29. MDUF ile pH =5'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi	95

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.30. MDUF ile pH =5'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi	96
Çizelge 4.31. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının SDS derişimine bağılılığı	98
Çizelge 4.32. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli CAL miktarının SDS derişimine bağılılığı	98
Çizelge 4.33. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli ZNCN miktarının SDS derişimine bağılılığı	99
Çizelge 4.34. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli ZNCN miktarının SDS derişimine bağılılığı	100
Çizelge 4.35. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının CTAB derişimine bağılılığı.....	100
Çizelge 4.36. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 12P2N miktarının SDS derişimine bağılılığı	101
Çizelge 4.37. MDUF ile pH =7'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi.....	103
Çizelge 4.38. MDUF ile pH =7'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi.....	104
Çizelge 4.39. MDUF ile pH =7'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi	105
Çizelge 4.40. MDUF ile pH=3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi.....	107
Çizelge 4.41. MDUF ile pH=3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi	108
Çizelge 4. 42. MDUF ile pH =3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi	109

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. Bir komisel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşme yeri ve yönlenmesi	7
Şekil 2.3. MDUF işlemi ile metal katyonlarının uzaklaştırılması	13
Şekil 2.4 Sıvı içindeki ve yüzeyindeki moleküller üzerine etkiyen kuvvetler.....	14
Şekil 2.5. Yüzeyi büyütmek için uygulanan kuvvet ve sisteme verilen yüzey gerilimi işi	15
Şekil 2.7. Trauble stalogrammetrisi	16
Şekil 4.1. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağıllığı	27
Şekil 4.2. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağıllığı	28
Şekil 4.3. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağıllığı	29
Şekil 4.4. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	33
Şekil 4.5. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi	34
Şekil 4.6. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	35
Şekil 4.7. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi	36
Şekil 4.8. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	37
Şekil 4.9. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi	38
Şekil 4.10. SDS kalibrasyon grafiğı	41
Şekil 4.11. CTAB kalibrasyon grafiğı	42

Şekil	Sayfa
Şekil 4.12. TX100 kalibrasyon grafiği	43
Şekil 4.13. Süzüntüdeki SDS derişiminin besleme çözeltisinin SDS derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığı	46
Şekil 4.14. Süzüntüdeki CTAB derişiminin besleme çözeltisinin CTAB derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığı	47
Şekil 4.15. Süzüntüdeki TX100 derişiminin besleme çözeltisinin TX100 derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığı	48
Şekil 4.16. Besleme çözeltisindeki SDS derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi	49
Şekil 4.17. Besleme çözeltisindeki CTAB derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi	50
Şekil 4.18. Besleme çözeltisindeki TX100 derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi	51
Şekil 4.19. SDS'nin absopsiyon spektumunun pH'ya bağılılığı	57
Şekil 4.20. Cu^{2+} 'nın absopsiyon spektumunun pH'ya bağılılığı	58
Şekil 4.21. Cd 'nin absopsiyon spektumunun pH'ya bağılılığı	59
Şekil 4.22. SDS- Cu^{2+} ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının pH'ya bağılılığı	60
Şekil 4.23. SDS- Cd^{2+} ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının pH'ya bağılılığı	61
Şekil 4.24. 12P2N'nin absopsiyon spektrumunun SDS varlığında pH'ya bağılılığı	62
Şekil 4.25. 12P2N- Cu^{2+} ve 12P2N- Cd^{2+} ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının SDS varlığında pH'ya bağılılığı	63
Şekil 4.26. 12P2N- Cu^{2+} ve 12P2N- Cd^{2+} ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının SDS varlığında pH'ya bağılılığı	64
Şekil 4.27. CTAB'nin Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında absopsiyon spektrumu	67
Şekil 4.28. TX100'ün Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında absorpsiyon spektrumu	68

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.29. 12P2N'nin TX100, CTAB ; TX100 + Cu ²⁺ ; CTAB + Cu ²⁺ ; TX100 + Cd ²⁺ ; CTAB+ Cd ²⁺ varlığında pH=5'teki absorpsiyon spektrumları	69
Şekil 4.30. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin 5,0x10 ⁻⁴ M Cu ²⁺ varlığında derişimle değışimi.....	73
Şekil 4.31. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin 2,0x10 ⁻⁴ M Cu ²⁺ varlığında derişimle değışimi.....	74
Şekil 4.32. MDUF ile Cu ²⁺ SDS derişiminin etkisi	76
Şekil 4.33. 5,0x10 ⁻⁴ M Cd ²⁺ varlığında kalibrasyon grafiğı.....	83
Şekil 4.34. 2,0x10 ⁻⁴ M Cd ²⁺ varlığında kalibrasyon grafiğı.....	84
Şekil 4.35. MDUF ile Cd ²⁺ SDS derişiminin etkisi	86

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
γ	Yüzey Gerilimi
ρ	Yoğunluk
μA	Mikroamper
nm	Nanometre
Da	Dalton
[]	Molarite
s	Nümune standart sapması
N	Tekrarlanan ölçüm sayısı
x_i	Her bir ölçüm değeri
x	Ede edilen verilerin ortalaması

Kısaltmalar	Açıklama
kmd	Kritik miselleşme derişimi
YA	Yüzey aktif madde
SDS	Sodyum dodesil sülfat
CTAB	Setil trimetil amonyum bromür
TX100	Triton-X-100
UF	Ultrafiltrasyon
MDUF	Misel destekli ultrafiltrasyon
GS	Güven sınırı
R	Alıkonulma faktörü
PDUF	Polimer destekli ultrafiltrasyon

1. GİRİŞ

Çevre kirlenmesinin günümüzde çok büyük boyutlara ulaştığı bilinen bir gerçektir. Çevre kirliliğinin oluşmasının başlıca nedeni ise fabrikaların atık sularını arıtmadan çevreye vermeleridir. Fabrikaların atık sularını arıtmaları zorunluluğunu getiren kanun ve yönetmeliklerin varlığına rağmen bu işlemin iş gücü ve enerji tüketimi ile maddi harcama gerektirmesi nedeni ile çok sayıda fabrikada ve özellikle küçük sanayi işletmelerinde uygulanmadığı bir gerçektir. Bunu sağlamanın başlıca yolu ise üreticiye önemli bir maddi külfet getirmeyen ve uygulanması basit olan arıtma yöntemlerinin geliştirilmesidir.

Sunulan bu çalışmada çevresel önem taşıyan toksik ağır metal iyonları olan Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının atık sulardan mevcut arıtma yöntemlerinden daha ucuz, basit ve dolayısı ile uygulanabilirliği daha fazla olan MDUF yöntemi ile uzaklaştırılabilmeleri için optimum koşullar belirlenmiştir. Çalışmada anyonik (SDS), katyonik (CTAB) ve noniyonik (TX100) yüzey aktif maddeler (YAM) kullanılarak Cu^{2+} ve Cd^{2+} ayırımına misellerin yük etkileri de araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında MDUF yönteminin etkinliğinin ortamda kompleksleştirici bulundurularak artırılabilceği de gösterilmiştir. Çeşitli pH koşullarında Cu^{2+} ile etkileşip, Cd^{2+} ile etkileşmeyen bazı kompleksleştiriciler belirlenmiş ve bu kompleksleştiriciler kullanılarak bu iyonların seçimli olarak ayırımının sağlanabileceği optimum koşullar da belirlenmiştir.

MDUF diğer ayırma yöntemlerine nazaran enerji, zaman, emek, finans ve çevresel faktörler açısından üstünlük göstermektedir. MDUF yöntemi ile ayırma sonrası küçük bir hacimde önemli ölçüde derişikleştirilen Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının atık sulardan geri kazanımları da büyük ölçüde kolaylaşmakta ve mümkün olabilmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yüzey Aktif Misellerinin Oluşumu

Miseller ampifilik yüzey aktif molekülleri tarafından oluşturulan dinamik kolloidal kümelerdir (1). Böyle moleküler ampifilik karakterdedirler; yani yapılarında hidrofilik ve hidrofobik kısımlar bulunur. Yüzey aktif molekülleri küçük bir polar baş grup ile uzunca bir hidrokarbon zincirinden oluşurlar. Ampifiller baş gruplarının yapısına bağlı olarak iyonik (katyonik, anyonik), zwitteriyonik veya iyonik olmayan olarak adlandırılırlar. Oluşturdukları miseller de yapılarına bağlı olarak benzer şekilde sınıflandırılabilir.

Seyreltik çözeltilerde, ampifil moleküller ortamda tek moleküller olarak bulunurlar ve böyle çözeltiler ideal fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Ampifil derişimi artarken, fiziksel ve kimyasal özellikler de ideallikten giderek uzaklaşır ve monomerlerin misel oluşturmak üzere bir araya toplandığı bir derişimde belirgin değışikler gösterirler. Bu derişim kritik miselleşme derişimi (kmd) olarak adlandırılır. Deneysel olarak kmd, yüzey aktif madde çözeltisinin uygun bir fiziksel özelliğı ile derişimi arasında çizilen grafiğın dönüm noktasından bulunur (2-15). kmd değeri sıcaklık, hidrokarbon kuyruğunun uzunluğu, karşıt iyonun yapısı, tuz veya organik ilavelerin varlığı gibi farklı faktörlerden etkilenir. Ampifiller verilen şartlar altında karakteristik kmd değerine sahiptirler. Bununla birlikte; belli bir yüzey aktif için farklı yöntemlerle belirlenen kmd değeri arasında küçük farklar gözlenebilmektedir (16). Misellerin oluşumu sırasında baş grup itmeleri, hidrofobik çekim kuvvetleri ile iyonik miseller için baş gruplar ve karşıt iyonlar arasındaki çekimlerle dengelenir. Komşu baş grupları arasında hidrojen bağları da oluşabilir (10, 17). kmd'nın altındaki derişimlerde ortamda iyon çiftleri ya da yüzey aktif moleküllerinin misel öncesi kümeleri bulunabilir (18-21). Misellerin kümeleşme sayıları çok sayıda faktörden etkilenir (18-25). Miseller oldukça dinamik moleküler yapılar olduklarından çözeltideki miseller belirli bir kümeleşme sayısına sahip değildirler ve miseller çözeltide polidisperstirler. Bir çözücü,

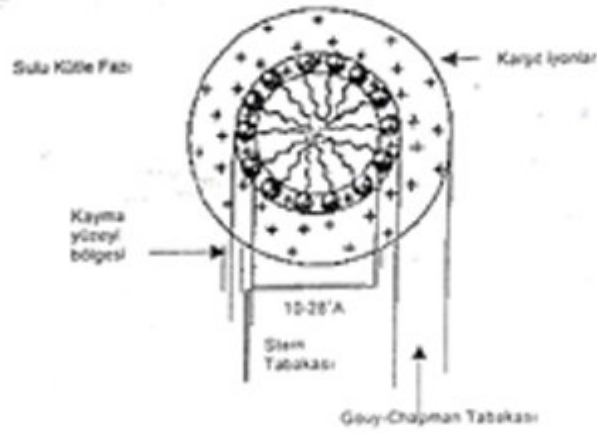
yüzey aktif ve misellerde çözünürleşecek bir maddeden oluşan üçlü sistemlerde miselleşme yüzey aktifin karakteristik kmd'nde gerçekleşmez. Çünkü; çözünen madde monomer-misel dengesinde bir değişikliğe yol açar. Bu nedenle; kinetik ifadelerde kullanılacak miselleşme derişimleri reaksiyon koşullarında belirlenmelidir (26-28). İki tane kendiliğinden kümeleşen bileşik aynı çözeltide aynı zamanda bulunurlarsa, karşılıklı çözünme sonucunda karışık misel ya da komisel oluşumu gerçekleşir. Komiseller bazen miselde çözünürleştirilmiş madde veya katalizörlerle de oluşur. Böyle miseller her iki maddenin moleküllerinden oluşurlar (21, 28-34). Benzer yükteki iyonik yüzey aktifler ve noniyonik olanlarla iyonik olanlar birbirleri ile belirli oranlarda karışık misel oluştururlar. Ters yüklü yüzey aktifler ise yalnızca belirli oranlarda karışık misel oluşturabilirler (35).

2.2. Misel Yapısı ve Özellikleri

Su gibi polar çözücülerde monomerler hidrokarbon kuyrukları miselin merkezinde toplanarak sudan korunacak ve baş grupları polar çözelti içine, dışa doğru yönlendirilerek misel-su ara yüzeyinde yerleşecek şekilde kümeleşirler (19, 25, 36) (Şekil 2.1). Bu miseller, % 100 H_2SO_4 , D_2O ve sol-jel sisteminde olduğu kadar 1,2 dioller ve formamit gibi çözücülerde de oluşabilir (37).

Misel üzerindeki elektriksel yük, etrafındaki elektriksel çift tabakadaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilir. Misel yüzeyine en yakın tabaka Stern tabakası olarak isimlendirilir (38). Bu tabakada karşıt iyonlar misellere, termal hareketler olmayacak ve bir elektrik alanında koloidal misellerle birlikte hareket edecekleri şekilde sıkıca bağlıdırlar. Geniş ölçüde kabul edilen görüşe göre yüzey aktif moleküllerinin baş grupları da bu tabakada yer alır. Çift tabakanın geri kalan kısmı termal hareketin sonucu olarak bu bölgedeki iyonların çözeltiye difüzlendirmeleri nedeniyle Difüz (Gouy-Chapman) tabaka olarak isimlendirilir. Bu tabakada misel yüzeyinden olan uzaklıkla karşıt iyon derişimi üstel olarak azalır (2, 9). Misel merkezinin çapı yaklaşık olarak amfifilin açık

zincir uzunluğuna eşittir ve iç ve dış merkez olarak isimlendirilen iki bölgeden oluşur. Dış merkez yaklaşık olarak ilk dört metilen grubunu içerir. Miselde tanımlanan bir diğer bölge ise, birkaç metilen grubunu ve baş grupları içeren manto tabakasıdır. Hartley modeline göre bir miselin tüm hacmi Stern tabakasının yaklaşık iki katıdır (39).



Şekil 2.1. Bir küresel iyonik miselin iki boyutlu şematik gösterimi

kmd'ne yakın derişimlerde miseller küçük, küresel veya küre benzeridir. Yüzey aktif derişimi arttıkça miseller büyür ve belli bir derişimden sonra uzayarak çubuğumsu misellere dönüşürler. Tuz veya inorganik maddelerin varlığı da bu dönüşüme yol açabilir veya ilave maddelerin yapısına bağlı olarak dönüşüm derişimini etkileyebilir (20, 22, 36, 40-43). Misel büyüklüğü organik çözücü ilavesiyle ve sıcaklığa bağlı olarak da değişir (23, 24, 44).

Kümeler apolar çözücülerde de oluşabilir. Böyle durumlarda yüzey aktif moleküllerinin baş grupları polar merkez oluşturmak üzere iç kısımda yerleşir ve hidrokarbon kuyrukları miselin dış kabuğunu oluşturmak üzere çözücü kütlelerine doğru yönlendirilir. Bunlar ters veya tersinmiş misel olarak isimlendirilir (45 - 51). Ortamda su bulunursa misellerin merkezinde tutularak

bir su havuzu oluşturur ve böyle ters miseller mikroemülsiyon olarak da isimlendirilirler (52-55).

Miselin farklı bölgelerindeki polarite ve su içeriği bu bölgelerdeki reaksiyon hızlarında önemli bir rol oynar. Bir miselin yüzey tabakası, dielektrik sabiti suyunkinden daha düşük olan bir derişik elektrolit czeltisine benzer. Misel fazı sudan daha az polardır ve iyonik miseller Stern tabakasında bile saf etil alkole yakın bir polariteye sahiptirler. Misel yüzeyi ya da yakınındaki elektriksel potansiyel kütle fazınıninkinden bir kaç yüz milivolt daha düşüktür. Kümeleşme sayısındaki artış yüzey polaritesinde azalmaya neden olur (56-58). Misel içine su girmesinin derecesi ile ilgili deneysel sonuçlar uyuşmamaktadır. Porz küme modeline göre misel yapısı dinamiktir ve miselin derinlerinde bile su molekülleri vardır ve miseller salınım yapan ampifil moleküllerinin suyla dolu boşluklara sahip gevşek kmelerdirler . Bu teori kinetik ve diğer tekniklerden gelen delillerle uyum içerisinde-dir. Yine de su içermeyen merkezli misel modellerini destekleyen deneysel veriler de vardır (39, 59, 60).

Misellerin akışkanlığı ve sıvı-damlası karakteri ESR spektroskopisi ve floresans depolarizasyon ölçümleri ile desteklenmiştir. ESR incelemelerinde misele bağlı moleküller suda tek olarak czndkleri zamanki kadar hızlı dönme yapabilmektedir. Kmeleşmiş moleküllerle monomerler arasında dinamik bir denge vardır. Misellerle kütle czcs arasında su molekülleri ve karşıt iyonlar da değiştirilir. Miseller o kadar hızlı oluşur ve bozunurlar ki monomerlerin kümeleşmesi ve dağılması aynı zamanda gerçekleşir. Bu nedenle misel sınırı terimi keyfidir ve misellerin bazı özelliklerini açıklamak için kullanılır. Miseller dinamik kümeler olduklarından bir misel czeltisine kütlenin etkisi kanunu uygulanabilir (61-64). nc bir bileşen (cznen) sisteme ilave edildiğinde monomer-misel dengesini etkiler. Ancak cznenin misellerle czc kütlesi arasındaki dağılımı değerlendirilirken miselleri ayrı bir faz olarak ele almak gerekmektedir.

2.3. Misel İçinde Madde özünürleştirilmesi

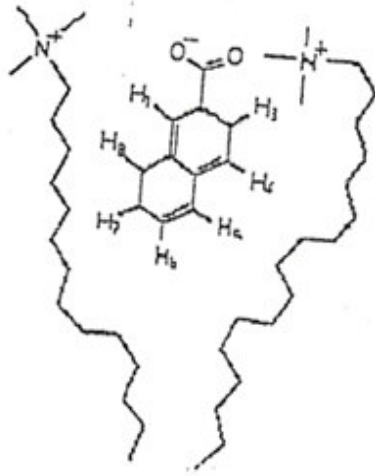
Reaksiyonlar üzerindeki misellar etkilere yol açan en önemli işlemlerden birisi maddelerin misel içinde özünürleştirilmesidir. Suda çözünmeyen maddelerin sulu misellar çözeltelerde özünürleştirilmesi veya az çözünen maddelerin çözünürlüğünün artırılması mümkündür. Bu maddeler misellerin hidrokarbon benzeri merkezlerine doğru nüfuz ederler (65-70). Çözücü molekülleri polar baş gruplardan öteye nüfuz ettikleri için çözücü fazındaki madde hem yüzey aktif moleküllerinin polar olmayan zincirleri ile hem de polar baş grupları ile etkileşebilir. Bu nedenle misel fazının hem polar hem de polar olmayan türlere ilgi duyan amfifilik yapıya sahip olduğu düşünölebilir. Misel merkezi organik faz gibi davranır ve buradaki çözünürleştirme işleminde hidrofobik kuvvetler önemli bir rol oynar. Bu nedenle polar olmayan maddeler organik çözücülerden sulu misellar çözeltilere ekstrakte edilebilirler (71-75). Ters misellerin değişik bölgelerinde ise hem miselin hem de maddenin yapısına bağlı olarak polar maddeler özünürleştirilebilir (45, 76-80). Maddelerin misel ortamında özünürleştirilmesi çözünenin misel ve kütle fazı arasında dinamik bir dengeye yol açar. özünen madde misellerin içindeki hidratasyon suyunun yerini alır. Misele dahil olan maddeler su ile H bağı oluşturur yani maddeler misel içinde de su ile temas halindedirler (42, 43, 68, 74, 81). Genelde özünenin varlığı hem misel boyutunun artmasına hem de küreselden elipsoide veya ubuğumsuya bir şekil dönüşümüne neden olur, hacimli bir madde misel yapısını bozabilir (27, 68, 82).

2.3.1. Misellerdeki özünme bölgeleri

Çözünürleştirilen moleküller misellerin polar baş grupları ile etkileşime girerler ve merkeze doğru difüzlenirler. Bu moleküller i merkezde (42), dış merkezde (68, 72), manto tabakasında (82, 83) veya polar baş gruplar arasında (84) yerleşirler. Çözünenin misele bağlanma yerinin belirlenmesinde hem elektrostatik hem de hidrofobik kuvvetler rol oynar. Bu nedenle özünürleşmenin derecesinin ve çözünenin misel içine difüzlenmesinin

belirlenmesinde hem ampifilin hem de çözünenin yapısı büyük önem taşır. Birisinin hidrofobluğu artarsa çözünenin birleşme sabiti de artar ve çözünen misel içinde daha derine nüfuz eder (73, 75, 85-88). Yüzey aktif baş grubunun boyutundaki artış da çözünenin nüfuz derinliğini artırır (82).

Eğer bileşik hem polar hem hidrofobik uç içeriyorsa, polar bölge yüzey aktif moleküllerinin baş gruplarına doğru yönelir, diğer uç ise miselin iç kısmındaki hidrofob kuyruklara katılır. Aromatik anyonların misel-su ara yüzeyine yakın yer aldıkları gözlenmiştir (82, 83, 85, 89). Yüklü kısımlar su tarafından solvatize olabilecekleri şekilde misel ara yüzeyine yakın yerleşirken, molekülün aromatik kısmı manto tabakasına yerleşir (Şekil 2.2) (27, 68, 69, 71, 72, 82, 83, 89-92).



Şekil 2.2. Bir komisel oluşturmak üzere bir katyonik miselin manto tabakasına giren 2-naftoat anyonunun yerleşme yeri ve yönelmesi

2.3.2. Çözünürleştirmeye etki eden faktörler

En önemli faktör yüzey aktif ve maddenin hidrofobluğudur. Misele maddenin bağlanma sabiti (K_s) yüzey aktifin yapısından alkil gruplarının uzunluğunun azalması ile hızla azalacak şekilde etkilendir. K_s değeri maddenin hidrofobikliği ölçüsünde büyüktür ve misel içinde daha derine difüzyon gerçekleşir. Çözünenin molekül ağırlığı, zincir uzunluğu, ampifilin baş grup yapısı,

sıcaklık, ortamda ilave tuzların varlığı etkileyen diğer faktörlerdir. Çözünecek bileşiğin derişimi ve kütle fazının pH'sı da çözünme miktarını etkiler (35, 69, 80, 93, 94).

İlave tuzlar maddenin yapısına bağılı olarak K_s değerlerinde artma veya azalmaya neden olabilir (95-97) .

2.4. Misellere Karşıt İyon Bağlanması

Misellar kataliz veya inhibisyonda rol oynayan diğer bir önemli işlem de misele karşıt iyon bağlanmasıdır. Miseller baş grupların elektriksel yüküne bağılı olarak reaktif iyonları çeker ya da iterler. Böylece miseller çözünürleştirilmiş maddelerle reaktif iyonları reaksiyonların hızlandırılacağı ya da yavaşlatılacağı şekilde biraraya getirebilir ya da ayrı tutabilirler. Bazen substratlar da misellere karşıt iyon olarak bağlanırlar.

İyonik misellerin baş grupları genellikle yaklaşık olarak % 30 oranında iyonizedir, yani %70'i Stern tabakasındaki karşıt iyonlar tarafından nötralize edilmiştir. Bununla beraber, misellerin kmd'lerindeki iyonizasyon derecesi için elde edilen deneysel veriler % 10-70 arasındadır. Karşıt iyon bağlanmasının derecesi bazı faktörlere bağılıdır (7, 19, 89, 98, 99). Karşıt iyonlar baş gruplar ile yalnızca elektrostatik olarak değil aynı zamanda hidrofobik olarak da etkileşir. Halojen iyonları gibi bazı iyonların bağlanmasını hem spesifik hem elektrostatik etkileşimler kontrol ederken SO_4^- iyonları gibi bazı iyonlar büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlerle bağlanır. Hem anyonların hem de kasyonların misellere olan bağılılgileri için bazı seriler oluşturulmuştur (1, 19, 82, 95, 98, 100). Miselli çözeltiye bir tuz ilave edildiğinde tuzun karşıt iyonu çözeltide var olan yüzey aktifin karşıt iyonu ile misellerin baş grupları için yarışır. Bu nedenle baş grup ve karşıt iyonların yapılarına yani karşıt iyonların baş gruplarına olan bağılılgilerine bağılı olarak yer değiştirme gerçekleşebilir (19, 98).

İlave edilen karşıt iyonlar reaktif iyonlar olduğunda, yer değiştirmeden sonra misellar reaksiyon hızı arttırması gözlenir. Tersine, ilave edilen iyonlar inert olduklarında ve reaktif iyonlar yüzey aktif karşıt iyonları olduğunda reaktif iyonları misel yüzeyinden uzaklaştırarak inhibisyona neden olurlar.

2.5. Misel Etkilerinin Mekanizmaları

2.5.1. Derişikleştirme etkisi

Kinetik incelemeler ve madde çözünlüşleştirilmesi verilerine göre, deterjanlar reaksiyon hızlarını suyun çözücü özelliklerini değiştirmekten ziyade, maddeyi misel kümesine katarak etkilerler. Yani iki moleküllü reaksiyonların hız artırımındaki ana faktör reaksiyona giren maddelerin hidrofobik ve elektrostatik etkileşimlerle küçük bir hacimde derişikleştirilmeleridir (101-103).

Maddenin misel fazına dahil edilmesi onu misellere elektrostatik olarak çekilmiş olan reaktifle yakınlılaştırır. Bu nedenle madde çözünlüşleştirilmesini ve reaktif karşıt iyonların misellere bağlanmasını etkileyen her faktör miselli çözeltilerdeki reaksiyon hızlarını da etkiler. Misele bağlanmış olan madde ile karşıt iyonlar Stern tabakasında reaksiyona girerler. Misellerin substratı çözünlüşleştirdikleri fakat reaktif iyonları elektrostatik olarak ittikleri veya etkin olarak çekemedikleri durumlarda reaktifler ayrı tutulacaklarından miseller inhibisyona neden olurlar. İnhibisyonun derecesi maddenin misel içindeki yerleşme konumuna bağlıdır ve misel içinde derinlere yerleştiği ölçüde büyük olur (104-105).

2.5.2. Ortam etkisi

Derişikleştirme etkisinin yanında miseller hem maddenin hem de reaktif iyonun reaktivitesini değiştiren bir ortam etkisi gösterirler. Bu etki kafes, ön yönlendirme, mikroviskozite, polarite ve elektriksel yük etkilerinin bir kombinasyonu ile oluşur (11, 106).

Miseller iki reaktif türü homojen çözeltilerinden daha uzun bir zaman içinde bir arada tutma kabiliyetindedirler. Bu kafes etkisinin bir sonucu olarak reaksiyon olasılığı ve böylece reaktiviteler artar (104).

Ön yönlendirme etkisi, yani misellerin maddeleri özel yönlendirmeye sahip olacak şekilde çözebilme kabiliyetleri, reaksiyonları kolaylaştıran ve stereo seçimlilik üzerinde kontrol sağlayan en önemli faktörlerden birisidir. Yapılarında elektriksel yük taşıyan gruplar bulunan maddeler misellerdeki zıt yüklü baş gruplarının arasına yüklü grupları misel-su ara yüzeyine yönelecek şekilde yerleşirler (Bkz. Şekil 2.2) Böylece maddenin reaktif grubu, dolayısıyla madde misel ara yüzeyine elektrostatik çekimle bağlanmış olan reaktif karşıt iyonlarla en kolay reaksiyon vereceği şekilde yönlenmiş olur ki bu misellerin iki moleküllü reaksiyonların hızlarını arttırmalarında en önemli faktördür (27, 92, 93, 107-109).

Misel içinde çözündürülmüş maddeler polarite ve akışkanlık bakımından çözücü kütlesinden çok farklı bir mikro çevreye sahip olurlar. Miselin iç kısımlarında dielektrik sabiti kütle fazınınkinden oldukça düşüktür. Misel yüzeyinde ise oldukça yüksek bir polarite vardır. Bunun sonucunda çözünen maddelerin, çözünürlük, asitlik sabiti, denge sabiti, fotofiziksel özellikler, reaksiyon hızları gibi fizikokimyasal özelliklerinde önemli değişiklikler oluşur.

Misel içindeki mikroviskozite miseli çevreleyen homojen çözücünün viskozitesinden çok daha yüksek olduğu için misellerde çözünürleştirilen madde molekülleri daha az dönme ve öteleme serbestliğine sahip olurlar ve bu onların reaktiviteleri ile ürün ve stereo seçimliliklerine yansır (54, 102).

Misel fazının polaritesinin kütle fazınınkinden yani suyunkinden farklı olması iyonik maddelerin yanında apolar maddelerin de misellerle etkileşime girmelerine ve böylece reaksiyon hızlarının ve dengelerinin değiştirilmesine imkan verir (110, 111).

2.6. Kolloit Destekli Ultrafiltrasyon Tekniği

Organik ve anorganik kirleticileri içeren atık sular çeşitli alanlardaki endüstrilerin ortak ve büyük çevresel sorunudur. Genellikle toksik olan bu kirleticilerin atık su çevreye verilmeden ya da yeniden kullanıma sunulmadan önce uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Enerji, zaman, emek ve çevresel faktörler açısından diğer arıtma işlemlerine üstünlük göstereceği için (93) atık sulardaki kirleticilerin bir süzme işlemi ile ortamdaki ayrılmasının olabilirliği araştırılmış fakat yalın bir ultrafiltrasyon (UF) işlemi ile atık sudaki metal iyonlarının ve molekül kütlesi 300 g/mol ve aşağısında olan organik maddelerin uzaklaştırılmasının sağlanamayacağı belirlenmiştir. Böyle küçük boyutlu iyon ya da moleküllerin ultrafiltrelerle süzme yolu ile ortamdaki uzaklaştırılması ancak ortamda kolloitlerin bulundurulmasıyla sağlanabilmektedir.

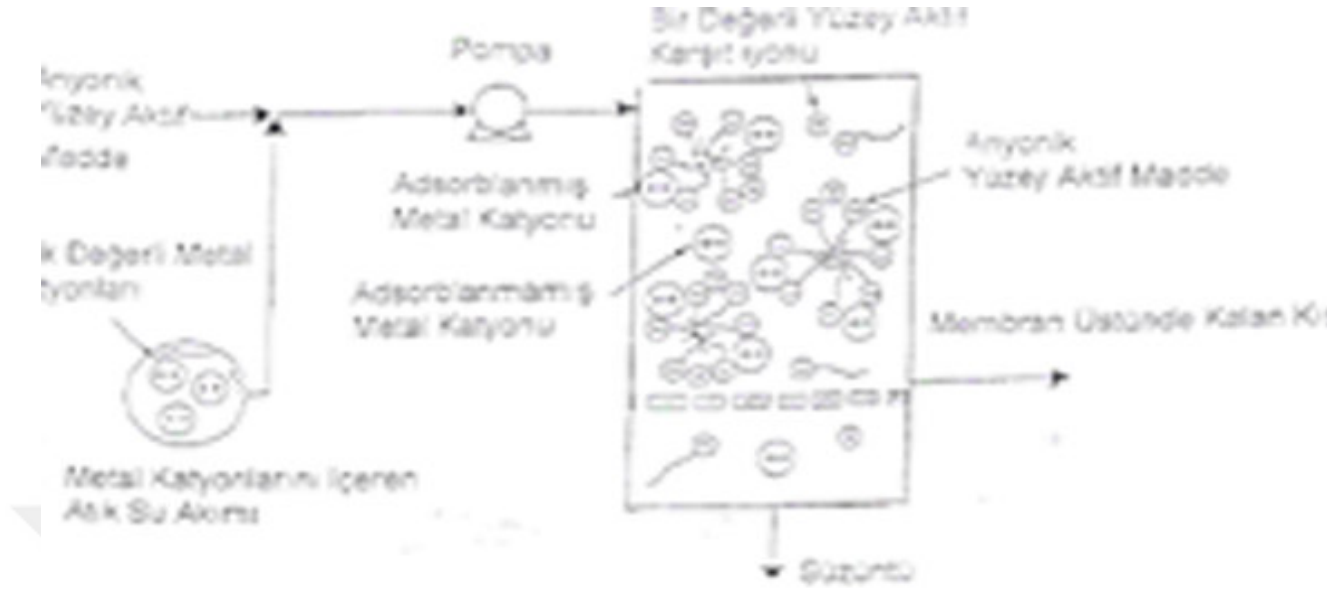
Son yıllarda geliştirilen ve uzaklaştırılması ya da deşişiklendirilmesi istenen iyon veya moleküllerin ortamdaki kolloitlere adsorpsiyon ya da kompleks oluşturma yolu ile bağlandırılmasını takiben süzme işleminin kolloitleri geçirmeyecek gözeneklilikteki membranlarla gerçekleştirilmesi esasına dayanan bu teknik (Kolloit Destekli UF yöntemleri) 3 sınıfa ayrılmaktadır:

1. Anorganik Kolloit Destekli UF
2. Misel Destekli UF (MDUF)
3. Polimer Destekli UF (PDUF)

Birinci yöntemde uzaklaştırılması istenen anyon ya da katyonların anorganik kolloidal taneciklerin yüzeyinde adsorplanmaları sağlanmaktadır (112-114). Bu yöntemin ayırma etkinliğinin düşük oluşu, kısıtlı pH aralıklarında uygulanabilmesi ve seçiciliğinin olmaması gibi nedenlerle araştırmalar diğer iki yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. PDUF yöntemi metal iyonlarının uzaklaştırılması amacı ile kullanılmakta ve birer kolloit olan polimer moleküllerinin bu iyonlarla kompleksleşmesi sağlanmaktadır (115-135).

Polimer moleküllerinin metal iyonu bağlama kapasiteleri çeşitli ligandlarla kopolimerleri (polikelatojenler) oluşturularak arttırılmaya çalışılmaktadır (126, 130, 136).

MDUF yönteminin esası yüzey aktif madde misellerinin ortamdaki çözünmüş organik ya da anorganik maddeleri elektriksel yüklerine ve hidrofobluk derecelerine bağlı olarak yüzeylerinden (karşıt iyon bağlanması) merkezi iç kısımlarına kadar (çözünürleştirme) değişen çeşitli bölgelerinde tutabilmesidir. Mesela metal katyonlarının uzaklaştırılması söz konusu olduğunda bir anyonik yüzey aktif madde atık su ortamında kmd'nin üzerindeki bir derişimde bulundurulur. Oluşan (-) yüklü yüzey aktif madde miselleri metal katyonlarını elektrostatik olarak kendilerine bağlarlar. Kolloidal boyuttaki yüzey aktif madde misellerini geçirmeyecek gözeneklilikteki bir UF membranı kullanılarak süzme yapıldığında süzüntüye yalnızca yüzey aktif monomerleri ve miseller tarafından tutulmamış metal iyonları geçer (Şekil 2.3). Bu yöntem yardımıyla çeşitli metal iyonları %90-100 oranında ortamdan uzaklaştırılabilmektedirler (137-150). İşlem sonrasında atık sudaki kirlilikler başlangıçtakine nazaran çok daha küçük bir hacimde toplanacaklarından giderilmeleri ve/veya geri kazanımları çok daha kolay ve ekonomik olmaktadır (140, 151-154).



Şekil 2.3. MDUF işlemi ile metal katyonlarının uzaklaştırılması

MDUF ile metal iyonlarının uzaklaştırma etkinliği ortamda kompleks yapıcı bileşikler bulundurularak artırılabilir (15,151,152,155-161). Türevlendirme reaksiyonlarına gerek olmaksızın kompleks oluşumundan yararlanılabilmesi MDUF'un PDUF'a bir üstünlüğüdür. MDUF'un bir diğer üstünlüğü yüzey aktif misellerinin kompleks oluşma dengelerini etkileyip kompleks stokiyometrisini ve oluşma sabitlerini değiştirerek ayırma yönteminin seçiciliğini arttırabilecek olmasıdır .

Seçimlilik ayrıca ortama bir apolar sıvının ilavesi ile misellerin mikroemülsiyonlara dönüştürülmesi ile de artırılabilir (162). MDUF ile anyonik ve organik kirleticiler de uzaklaştırılabilir. Bu amaçla noniyonik ve katyonik YAM'lerden yararlanılmaktadır (163-169).

2.7. Yüzey Gerilimi

Sıvı içindeki bir molekül, komşu sıvı molekülleri tarafından ortalama olarak aynı kuvvetle çekildiğinden bu moleküllere etkiyen çekim kuvvetinin bileşkesi sıfırdır. Yani moleküller hiçbir kuvvetin etkisi altında değilmiş gibi hareket eder. Yüzeydeki sıvı molekülleri ise sadece sıvı tarafındaki moleküller tarafından içe çekilirler (Şekil 2.5). Sıvı yüzeyinin küçülmesine sebep olan bu çekim kuvvetini yenmek için dışarıdan sıvıya enerji vermek gerekmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta sıvı yüzeyini 1 m^2 veya 1 cm^2 büyötmek için verilmesi gereken enerjiye yüzey gerilimi (γ) adı verilir. Yüzey gerilimi bir sıvı yüzeyindeki 1 m veya 1 cm 'lik uzunluğu dikine keserek ikiye ayırmak için uygulanması gereken kuvvete eşit olarak da düşünölebilir. Buna göre yüzey gerilimi SI birimi Jm^{-2} veya Nm^{-1} , CGS birimi ise ergcm^{-2} veya dyncm^{-1} olur.



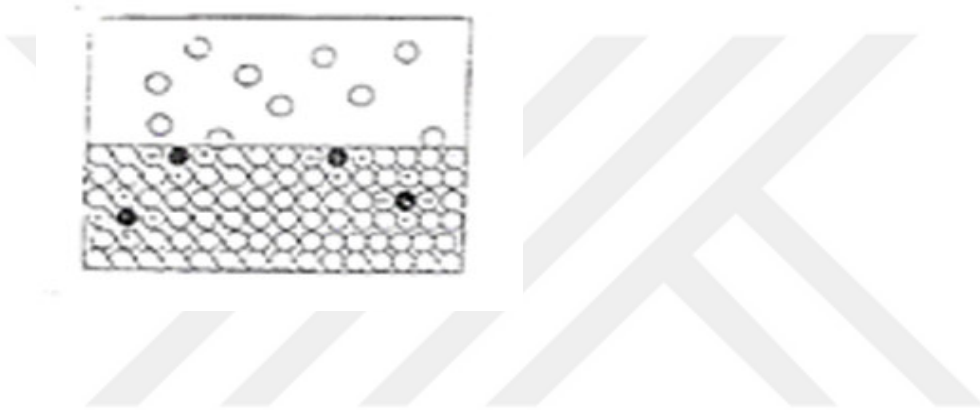
Şekil 2.5. Sıvı içindeki ve yüzeyindeki moleküller üzerine etkiyen kuvvetler

Yüzey gerilimi yalnız sıvılar için söz konusu değildir. Benzer gerilimler çeşitli fazlar arasındaki bütün yüzeylerde vardır. Yani yüzeyler arası gerilim ve enerji söz konusudur. Şekil 2.6'daki gibi U şeklindeki bir telin belli bir yerinde U'nun kollarına dik olarak bağı ve sürtünmesiz olarak eden l uzunluğunda bir tel daha bulunmaktadır. U telinin kollarına dik olarak bağı olan bu tele F kuvveti uygulanarak bu sıvı filmin alanı büyötülebilir. Böyle bir işlem sırasında Oluşan çok ince de olsa bir sıvı katmanıdır ve bu katmanın iki yüzeyi vardır. Buna göre, sıvının yüzeyi F kuvvetinin etkisi ile taranan alanın iki katı kadar büyöyecektir. Uzunluğu l olan tel d uzaklığı kadar sola hareket ettirildiğinde sıvının alanındaki artma $2ld$ olur. Sıvının yüzey gerilimi γ olduğundan bu alan

artışı için gerekli enerji $2ld\gamma$ olur. Bu enerji F kuvvetinin d yolunu alırken yaptığı Fd işine eşittir. Bu eşitlik;

$$Fd = 2ld\gamma \quad [2.1]$$

şeklinde verilir ve yüzey gerilimi boyutunun enerji/yüzey ya da kuvvet/uzunluk olduğu ortaya çıkar.



Şekil 2.6. Yüzeyi büyütmek için uygulanan kuvvet ve sisteme verilen yüzey gerilimi işi

2.7.1. Yüzey geriliminin damla sayısı yöntemi ile tayini

Yüzey gerilimi ölçümü için birbirinden farklı çok sayıda yöntem vardır. Sıvıların bir kılcalda yükselmesi veya düşmesi, damla kütlelerini belirleme veya damla sayma (stalagmometre), bir halkanın sıvıdan koparılması veya maksimum kabarcık basıncının belirlenmesi yöntemleri bunlardan en önemli olanlarıdır.

Bu çalışmada yararlanılan belli hacimdeki damlaların sayılması yöntemine göre stalagmometrede sınırları belirlenen V hacmine doldurulan sıvıların alt uçtan akışı yüzey geriliminden dolayı damlalar halinde olur. Stalogmemetrenin en alt ucundaki $2\pi r$ çevresine etkileyen $2\pi r\gamma$ toplam yüzey gerilim kuvvetini kendi ağırlığıyla yenen bir damla koparak düşer. Kopma

konumundaki kuvvet denkliğinden, V hacmindeki sıvıdan oluşan damlaların sayısı n ve sıvının yoğunluğu ρ olmak üzere;

$$2\pi r\gamma = mg = (V/n) \rho g \quad [2.2]$$

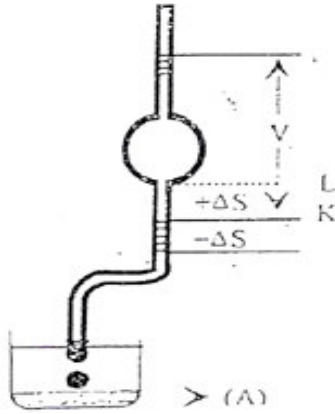
eşitliği yazılabilir. Farklı iki sıvı için bu bağıntıdan yazılan iki eşitliğin taraf tarafa oranlanması ile;

$$\gamma_2/\gamma_1 = m_2/m_1 = n_1\rho_2 / n_2\rho_1 \quad [2.3]$$

Yoğunlukları birbirine yakın olan sıvılar için $\rho_2 / \rho_1 \approx 1$ alınabileceğinden

$$\gamma_2/\gamma_1 = n_1/n_2 \quad [2.4]$$

yazılabilir (174). Buna göre, damla sayıları yüzey gerilimi ile ters orantılıdır.



Şekil 2.7. Traube Stalagmometresi

Yüzey gerilimi stalogrametrede (Şekil 2.7) ölçülecek olan sıvı belirlenen V hacminde damlalar halinde akarken son damla tamamlanmamış, hacmi aşmış veya hacmin son seviyesine gelmeden kalmış olabilir. Bu durumda damla sayısı $n = n' \pm (\Delta S / S)$ eşitliği ile verilir.

Bu eşitlikte S: bir damla , ΔS : Damlanın belirlenen hacmin altında veya üstünde kaldığı bölme sayısı $n' = V$ hacmine karşılık gelen damla sayısıdır.

Çözeltiler için $\rho_2 = \rho_1$ kabulü yapılmışsa Eş. 2.4 kullanılarak γ hesaplanır ve γ - C grafiği çizilerek sonuçlar değerlendirilir (175).

2.8. Deneysel Veri Hataları

Numune standart sapması (s) ve %95 güven seviyesindeki güven sınırı (GS) aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hesaplanır.

numune standart sapması

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}}$$

güven sınırı

$$GS = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}}$$

s = Nümune standart sapması

N = Tekrarlanan ölçüm sayısı

x_i = Tekrarlanan N ölçümden oluşan bir takımdaki her bir ölçüm değeri

$\bar{x}$ = Nümune için elde edilen verilerin ortalaması

$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$ = Bir verinin ortalamadan standart sapma birimi ile ifade edilen

sapması

μ = Verilerin gerçek ortalaması ($N \rightarrow \infty$)

GS = Güven sınırı

σ = Gerçek standart sapma

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N}}$$

2.9. Cu^{2+} ve Cd^{2+} İyonlarının MDUF İşleminde Alıkonulma Katsayılarının Hesaplanması

$$\% R = \left(1 - \frac{C_s}{C_0} \right) \times 100$$

C_s = Süzüntüdeki derişim

C_0 = Başlangıçtaki derişim

2.10. Çalışmanın Amacı

Bu alışmada MDUF tekniği ile sulu çözeltilerden ayırımları incelenecek olan Cu^{2+} ve Cd^{2+} katyonları çevresel önem taşıyan ağır geçiş metali iyonlarıdır. Bu katyonlar metal üretimi, saflaştırılması, işlenmesi, elektro kaplama, demir galvanizlenmesi, yarı-iletken üretimi ve fotoğraf endüstrileri gibi endüstrilerin atık suları ve evsel atıklar vasıtası ile doğal sulara karışmaktadırlar. Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin içme sularındaki toksik etki yapmayacak miktarları sırasıyla 3 ppm ve 10 ppb'dır. Bazı zel durumlarda bu limitler daha da azalabilmektedir. İnsan sağlığı ve ekolojik dengenin korunabilmesi için bu gibi toksik metalleri içeren atık suların doğaya verilmeden önce arıtılmaları gerekmektedir.

Çalışmamızda bu iki metal katyonunun diğer ayırma yöntemlerine nazaran enerji, zaman, emek ve çevresel faktörler açısından üstünlük gösteren MDUF yöntemi kullanılarak atık sulardan seçimli olarak ayırımları

amaçlanmıştır. Böylece bu metal iyonlarının atık sulardan geri kazanımı da mümkün olabilecektir.

Literatürde Cu^{2+} (151, 152, 157, 158, 161, 170, 171); Cd^{2+} (145, 150); diğer metal iyonları varlığında Cu^{2+} (141, 142, 149, 159, 172, 173); ve diğer metal iyonları varlığında Cd^{2+} (141, 142, 172, 173) iyonlarının ortamdan ayırımını sağlamak üzere gerçekleştirilen az sayıda MDUF ve LM-MDUF çalışması bulunmaktadır. Bu çalışmalarda Cu^{2+} iyonu için % 90-100 arasında alıkonulma katsayıları, Cd^{2+} iyonu için ise % 96-99,9 arasında alıkonulma katsayıları bildirilmiştir. Benzer alıkonulma katsayıları PDUF ile de sağlanabilmektedir (Cd^{2+} için % 98,0; Cu^{2+} için % 99,0). Ancak her iki yöntemle de seçimli ayırım sağlanamamıştır. Literatürde yer alan 4 ayrı çalışmada kimyasal özellikleri daha farklı olan Cu^{2+} ve Ca^{2+} iyonlarının ayırımının ligand etkisinden de yararlanılarak sağlandığı bildirilmektedir (152,155,157,160). Bu çalışmada ise periyodik cetvelde komşu gruplarda yer alan dolayısıyla kimyasal özellikleri çok benzer olan Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının sulu ortamlardan MDUF yardımı ile seçimsel olarak ayrılmalari amaçlanmıştır.

Söz konusu metal katyonlarının bu çalışma ile seçimli olarak ayrılabilmeleri hususunda yüzey aktif misellerinin yük ve ortam etkilerinden (11) yararlanılması planlanmıştır. Kompleksleştiricilerin miseller tarafından misellerin farklı bölgelerinde çözünürleştirilmesinin, böylece kompleks oluşma dengelerinin misel ortamından etkilenmesi sonucunda kompleks stokiyometrisinin ve kararlılık sabitlerinin değişmesinin ve ayrıca sonuçta oluşan komplekslerin de misellerle yapılarına ve elektriksel yüklerine bağlı olarak farklı şekillerde etkileşime girmelerinin ayırma etkinliğini arttırabileceği düşünülmüştür.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzeme, Düzenek ve Cihazlar

- Ultrafiltrasyon Membranları (Amicon Millipore, rejenere selüloz, 1000 Da ve 5000 Da gözenekli.
- Karıştırıcı Membranla Süzme Aygıtı (5122 Millipore Model Amicon 8050).
- UV /GB spektrofotometre (UNICAM UV2-100).
- İyonmetre (Orion 720 A plus)
- Cu^{2+} seçimli elektrot (Orion 9629 BN)
- Cd^{2+} seçimli elektrot (Orion 9648 BN)
- Traube Stalagmometresi.
- Dijital Takometre (Optik DT-838)
- Magnetik Karıştırıcı (Chiltern MS21S).
- Analitik terazi (Sartorius 1608-MP8-1).
- Basıncılı Hava Düzeneği (Basınç regülatörü, polietilen hortumlar ve bağlantılar).

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.2.1. Metal tuzları

Bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Merck), kadmiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Merck).

- Θ 2-Hidroksi-1-(2-hidroksi-4-sülfo-1-naftilazo)naftelen-3-karboisillasit
(Kalgon Karbolli asit,CALCA)
- Θ Kongo kırmızısı (COR)
- Θ 5-(3-nitrofenilazo)-2-hidroksi benzoik asit sodyum tuzu (Alizarin Sarısı,AY)
- Θ 2-[(4-dimetilamino) fenilazo] benzoik asit (Metil Kırmızısı, MR)
- Θ 4-(4-nitrofenilazo) rezorsin (44NPR)
- Θ 4-([2,4-dihidroksifenil]azo) benzen sülfonik asit sodyum tuzu
(Tropaeolin O, Acid Orange 6, Rezorcinol Sarısı, TROP)
- Θ 4-[4-(dimetilamino)fenilazo] benzen sülfonik asit sodyum tuzu (Metil Oranj,
MO)
- Θ 2-Karboksi-2'-hidroksi-5'-sülfoformazil-benzen sodyum tuzu (Zinkon,
ZNCN)
- Θ 2-Hidroksi-1-(1-hidroksi-2-naftil azo)- naftelen-5-nitro-8- sülfonik asit
sodyum tuzu (Eriokrom Siyahı ,ECST)
- Θ 1-(2-piridilazo)-2-naftol (12P2N)
- Θ Difeniltiyokarbazon(Ditizon,DZ)
- Θ İndigo-5-5'-disülfonik asit disodyum tuzu (Indigo Karmin, INCAR)
- Θ 2,9-Dimetil-1,10-fenantrolin (Neokuproin, NEOC)
- Θ 3,5,6-Trifenil-2,3,5,6-tetraazo[2.1.1.]bisiklo-1-heksen (Nitron, NTR)
- Θ 2,4,6-tri (2-piridil-1,3,5-triazin) (246T2PT)

Diğer kimyasal maddeler de nitrik asit, sodyum hidroksit, etil alkol. Çalışmada deiyonize su kullanılmıştır.

3.3. Deneyisel Yöntemler

3.3.1. Cu^{2+} ve Cd^{2+} 'nin karıştırıcılı membranla süzme aygıtı ile ayırımı

YAM, Cu^{2+} ve/veya Cd^{2+} içeren 30 mL hacmindeki çözeltiler karıştırıcılı süzme aygıtında 4 bar basınç altında, 500 devir/dak hızla karıştırılarak süzüldü. Süzüntünün ilk 5 mL si atıldı. Cu^{2+} ve Cd^{2+} ve YAM analizleri

takibeden 20 mL süzüntüden yapıldı. Süzme aygıtında kalan 5 mL'lik çözelti kısmı ise süzme yapılmadan atıldı.

3.3.2. Membranların ardarda kullanımlardan önce tabi tutulduğu işlemler

Membranlar UF işleminde kullanıldıktan sonra tekrar kullanımdan önce 50 mL suda 30 dakika karıştırılarak bekletildiler. Bu işlemden sonra membranlar 4 bar basınç altında 20 mL su ile süzülerek yıkandılar. pH 7'de yapılan süzme işlemlerinden sonra oluşan hidroksitlerin çözünebilmesi için bekletme işlemi pH'sı 4,5'a getirilmiş olan su ile gerçekleştirildi.

3.3.3. Süzüntülerdeki Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının tayini

Elde edilen süzüntülerdeki Cu^{2+} ve Cd^{2+} derişimleri iyon seçici elektrotlar kullanılarak bir iyonmetre yardımı ile ölçülmüştür. Ölçüm öncesi 15 mL süzüntü örneğine ortamın iyonik kuvvetinin ayarlanması için 0,3 mL 0,1 M NaNO_3 (ISA) çözeltisi ilave edilmiştir. Ölçümlerden önce iyonmetre, standart çözeltiler kullanılarak kalibre edilmiştir. Ölçümler 3'er defa yapılmıştır.

3.3.4. Deneysel veri hatalarının hesaplanması

Derişimleri alışmalardaki Cu^{2+} ve Cd^{2+} rneklerinin derişimlerini kapsayacak şekilde seçilen 6 farklı derişimdeki Cu^{2+} ve Cd^{2+} rnekleri kullanılarak iyon seçici elektrot ile Cu^{2+} ve Cd^{2+} tayini için hata hesaplamaları yapılmıştır (Bkz. Bölüm 2.8)

Çizelge 3.1. Cu^{2+} ve Cd^{2+} için s ve GS değerleri

Analit Derişimi (mg/L)	Cu^{2+}			Cd^{2+}		
	s	GS	N	s	GS	N
31,76	0,083	31,98±0,08	5			
25,42	0,092	26,11±0,2	5			
12,71	0,047	12,78±0,04	5			
6,35	0,018	6,47±0,05	5			
3,17	0,012	3,13±0,01	5			
1,27	0,042	1,46±0,04	5			
67,44				0,054	68,06±0,05	5
25,00				0,091	25,00±0,08	5
12,50				0,071	12,50±0,06	5
6,25				0,021	6,13±0,07	5
3,12				0,012	3,20±0,08	5
1,56				0,009	1,60±0,01	5

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çalışmada Kullanılacak Yüzey Aktif Maddelerin Kritik Miselleşme Derişimlerinin Belirlenmesi İçin Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.1.1. SDS, CTAB ve TX100'ün kmd değerlerinin belirlenmesi

Bu çalışmada bazı metal iyonlarının (Me) ultrafiltrasyon (UF) yöntemi kullanılarak ortamdan yüzey aktif madde (YAM) misellerinin yardımıyla ayrılımları amaçlandığından UF çalışmalarında YAM'lerin ortamda kmd'lerinin üzerindeki derişimlerde bulundurulmaları gerekecektir. Bu nedenle, deneysel çalışmaların başlangıcında ilk olarak misel destekli ultrafiltrasyon (MDUF) çalışmalarında kullanılması planlanan YAM'lerden SDS, CTAB ve TX100'ün kmd değerleri belirlenmiştir. Bu amaçla söz konusu YAM'lerin çözeltilerinin yüzey gerilimlerinin derişime bağılı olarak değişimi incelenmiş (Çizelge 4.1 - 4.2 - 4.3) ve yüzey gerilimi (γ) - derişim grafikleri çizilmiştir. kmd değerlerinin belirlenmesi amacıyla SDS, CTAB ve TX100 için çizilen bu grafikler sırasıyla Şekil 4.1 - 4.2 ve 4.3'te verilmişlerdir. Bu grafiklerin yardımıyla SDS, CTAB ve TX100'ün kmd değerleri sırasıyla $5,90 \times 10^{-3}$ M, $9,10 \times 10^{-4}$ M ve $3,60 \times 10^{-4}$ M olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.1. γ değerlerinin SDS derişimine bağılılığı

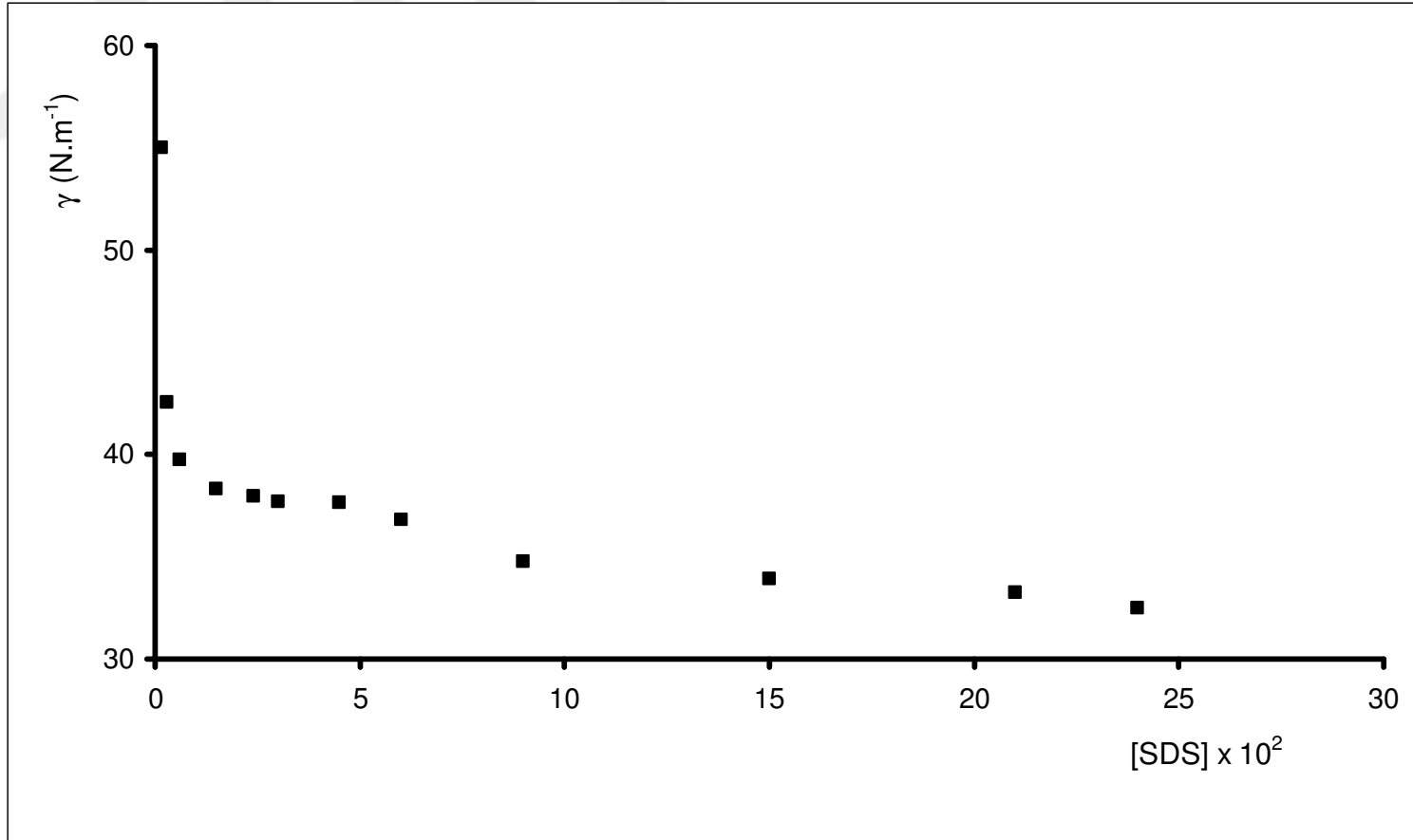
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[SDS] $\times 10^2$	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00	7,00	9,00
γ (Nxm ⁻¹)	70,89	66,73	62,66	45,83	38,28	37,38	36,43	35,78	35,64	35,18

Çizelge 4.2. γ değerlerinin CTAB derişimine bağılılığı

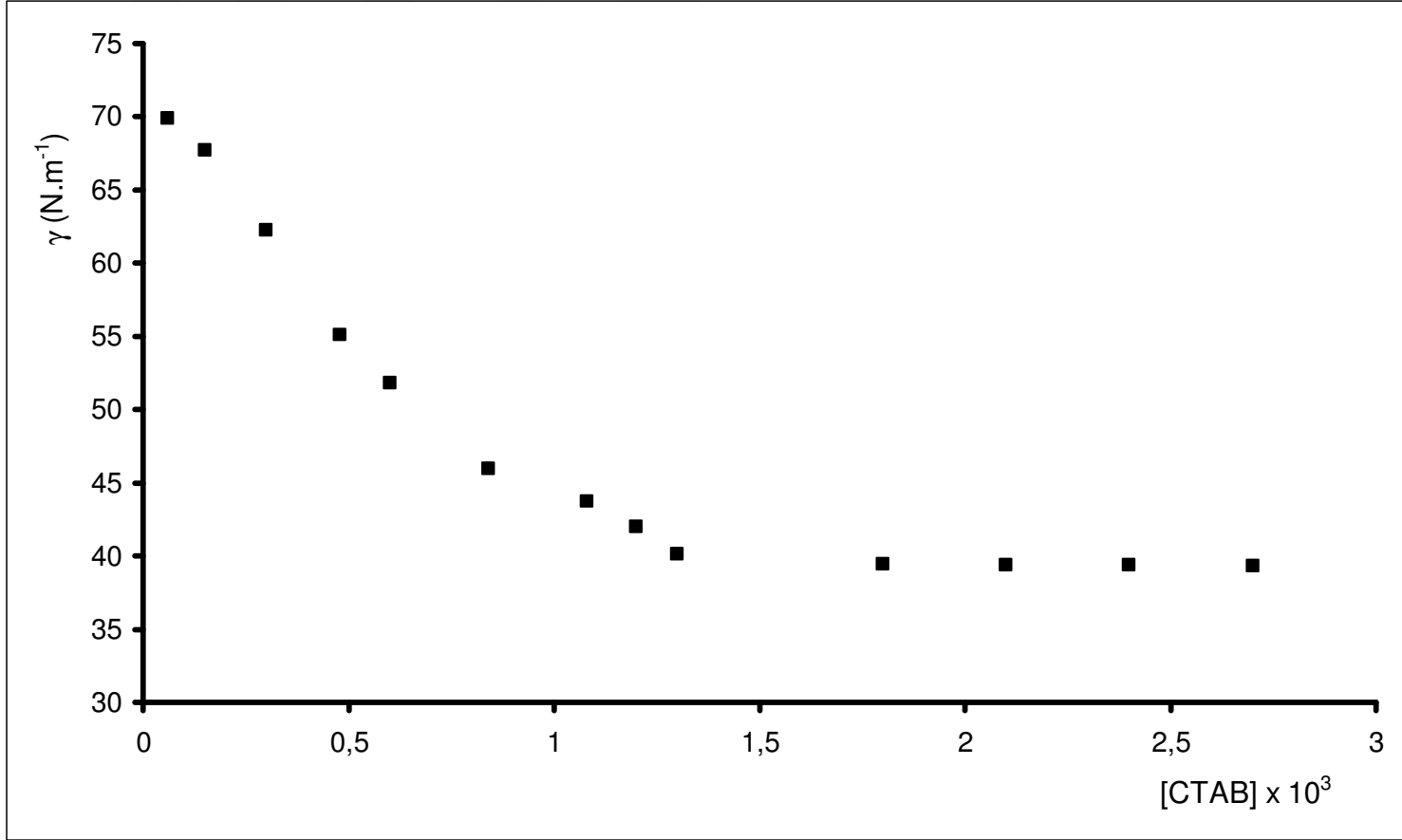
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[CTAB] $\times 10^4$	0,06	0,15	0,30	0,48	0,60	0,84	1,05	1,20	1,50	1,80	2,10	2,40
γ (Nxm ⁻¹)	69,91	67,74	62,25	55,12	51,80	45,97	43,72	41,97	40,13	39,43	39,41	39,37

Çizelge 4.3. γ değerlerinin TX100 derişimine bağılılığı

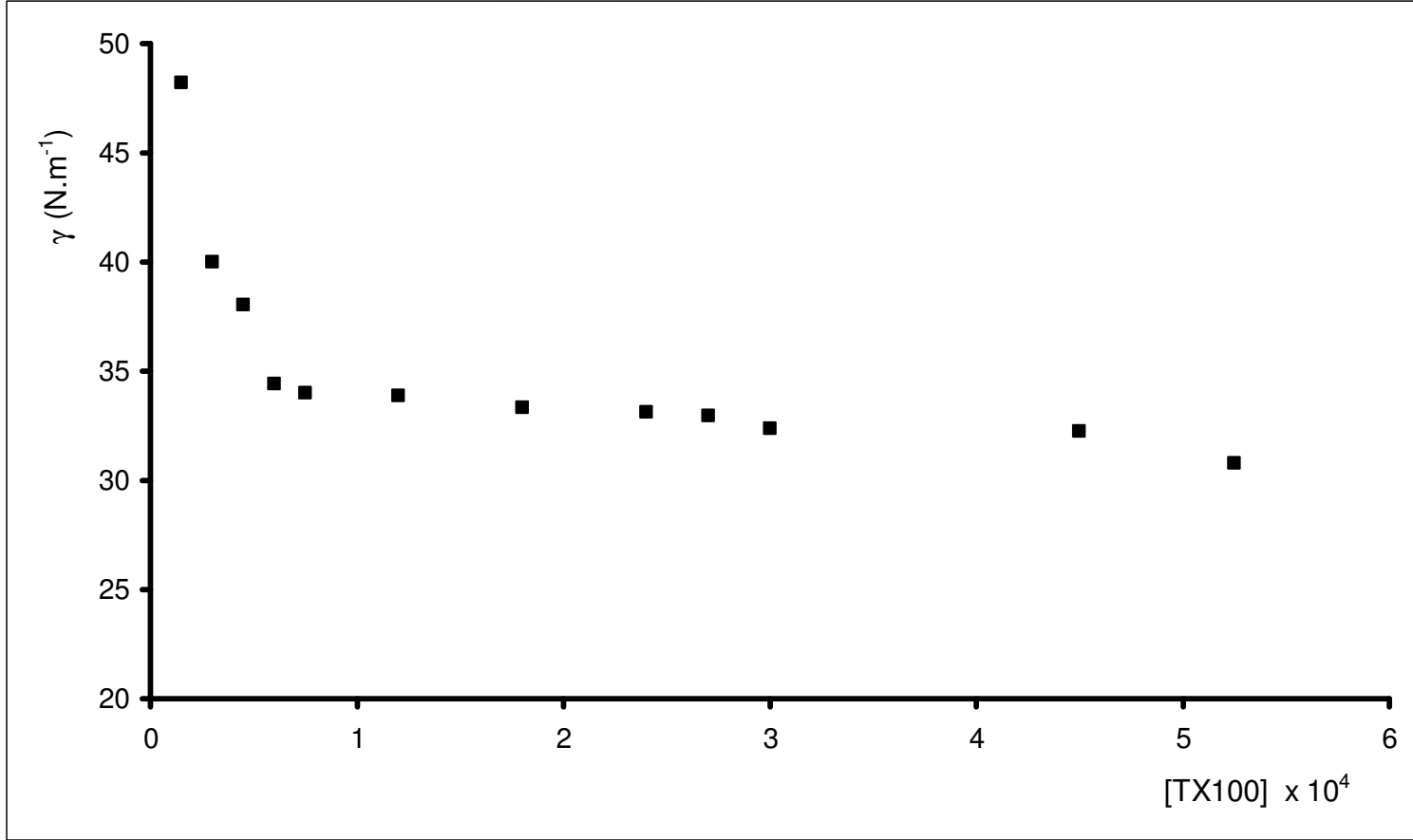
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
[TX100] $\times 10^4$	0,15	0,45	0,60	0,75	1,20	1,80	2,40	3,00	4,50	6,00	6,75
γ (Nxm ⁻¹)	71,63	70,15	69,37	67,65	58,28	53,43	47,73	41,88	39,43	35,46	35,27



Şekil 4.1. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağılılığı



Şekil 4.2. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağılılığı



Şekil 4.3. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin derişime bağılılığı

4.1.2. Ortamda Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığının SDS, CTAB ve TX100'ün kmd değerlerine etkisinin incelenmesi

Bu sonuçların elde edilmesinden sonra literatürde ortamda bulunan maddelerin YAM'lerin kmd değerlerini etkileyebileceği yönünde bilgiler bulunduğundan (15, 56, 155) ortamda Me varlığının kmd değerlerini etkileyip etkilemeyeceği araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen kmd belirleme çalışmaları ortamda MDUF çalışmalarında besleme çözeltilerinde bulundurulması planlanan derişimde yani $5,00 \times 10^{-4}$ M Me varlığında tekrarlanmıştır. Bu çalışmaların sonucunda sırasıyla Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında SDS (Çizelge 4.4- 4.5 ; Şekil 4.4 - 4.5), CTAB (Çizelge 4.6 - 4.7 ; Şekil 4.6 - 4.7) ve TX100 (Çizelge 4.8 - 4.9 ; Şekil 4.8 - 4.9) için γ -derişim grafikleri çizilmiştir.

kmd Tayini çalışmalarında elde edilen sonuçlar toplu olarak Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.4. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[SDS] $\times 10^2$	0,05	0,10	0,20	0,50	0,80	1,00	1,50	2,00	3,00	5,00	7,00	9,00
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	36,92	34,66	33,98	33,17	32,55	32,25	31,80	31,37	30,81	30,14	29,63	29,01

Çizelge 4.5. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[SDS] $\times 10^2$	0,05	0,10	0,20	0,50	0,80	1,00	1,50	2,00	3,00	5,00	7,00	9,00
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	40,24	38,52	37,68	36,91	36,68	36,56	36,50	36,30	36,11	36,10	36,00	35,90

Çizelge 4.6. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[CTAB] $\times 10^4$	0,12	0,15	0,30	0,48	0,72	0,96	1,08	1,20	1,80	2,10	2,25	2,40
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	56,25	50,12	44,95	42,12	40,49	40,15	40,08	40,06	40,04	39,84	39,84	39,31

Çizelge 4.7. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

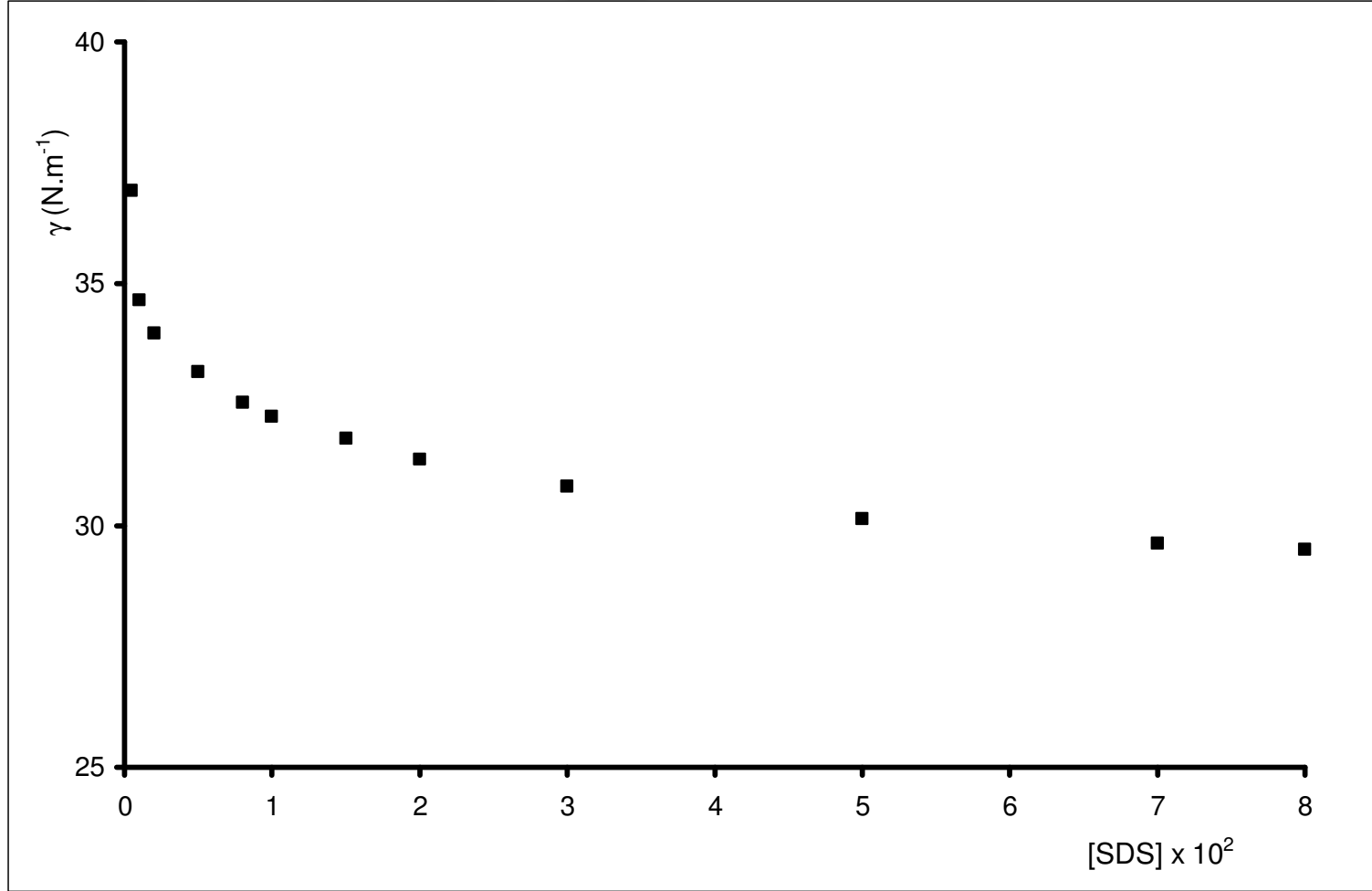
Deney No	1	2	3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
[SDS] $\times 10^2$	0,12	0,15	0,30	0,48	0,72	0,96	1,08	1,20	1,80	2,10	2,25	2,34	2,40
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	59,74	50,15	43,33	42,03	41,28	41,02	40,08	39,68	38,95	38,95	39,01	38,26	39,31

Çizelge 4.8. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

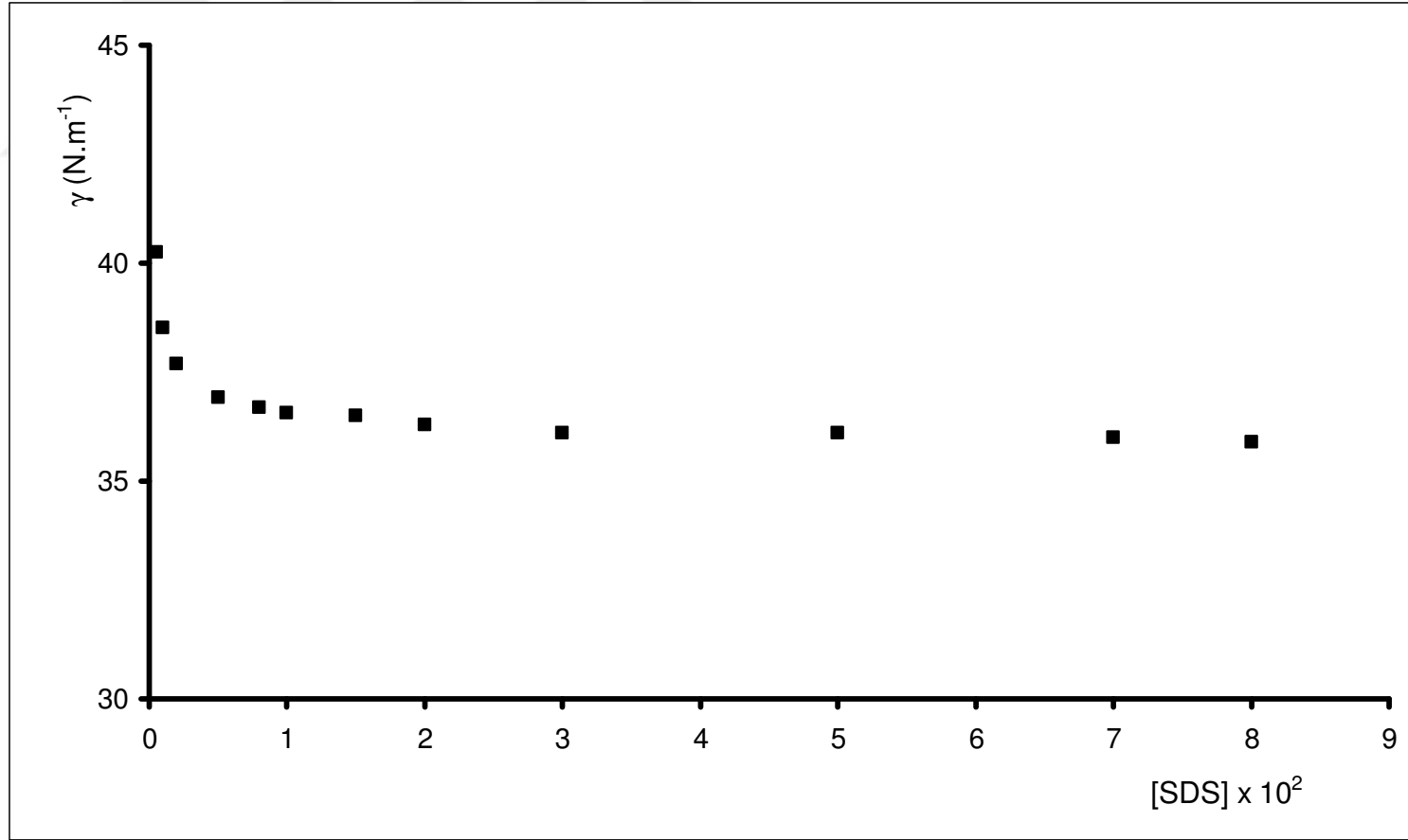
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	8	9	10
[TX100] $\times 10^4$	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	1,80	2,40	2,70	3,00	4,50	6,00
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	48,35	42,80	41,01	40,78	39,84	39,39	38,95	38,52	38,30	37,68	36,88

Çizelge 4.9. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında konsantrasyonla değişimi

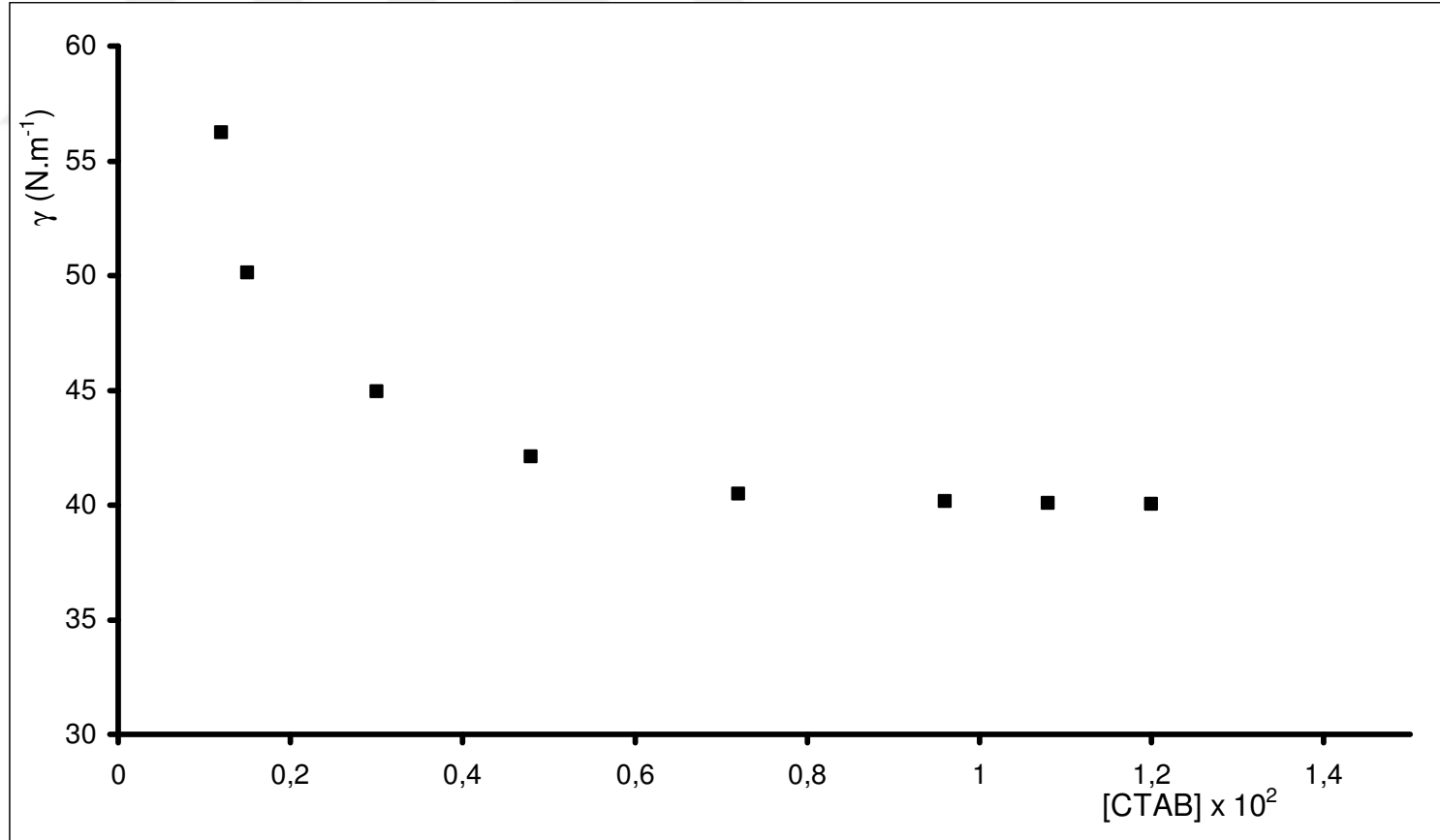
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	8	9	10
[TX100] $\times 10^4$	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75	1,80	2,40	2,70	3,00	4,50	6,00
$\gamma(\text{Nxm}^{-1})$	55,91	49,16	40,77	36,19	33,99	33,39	33,34	33,17	32,0	31,95	30,95



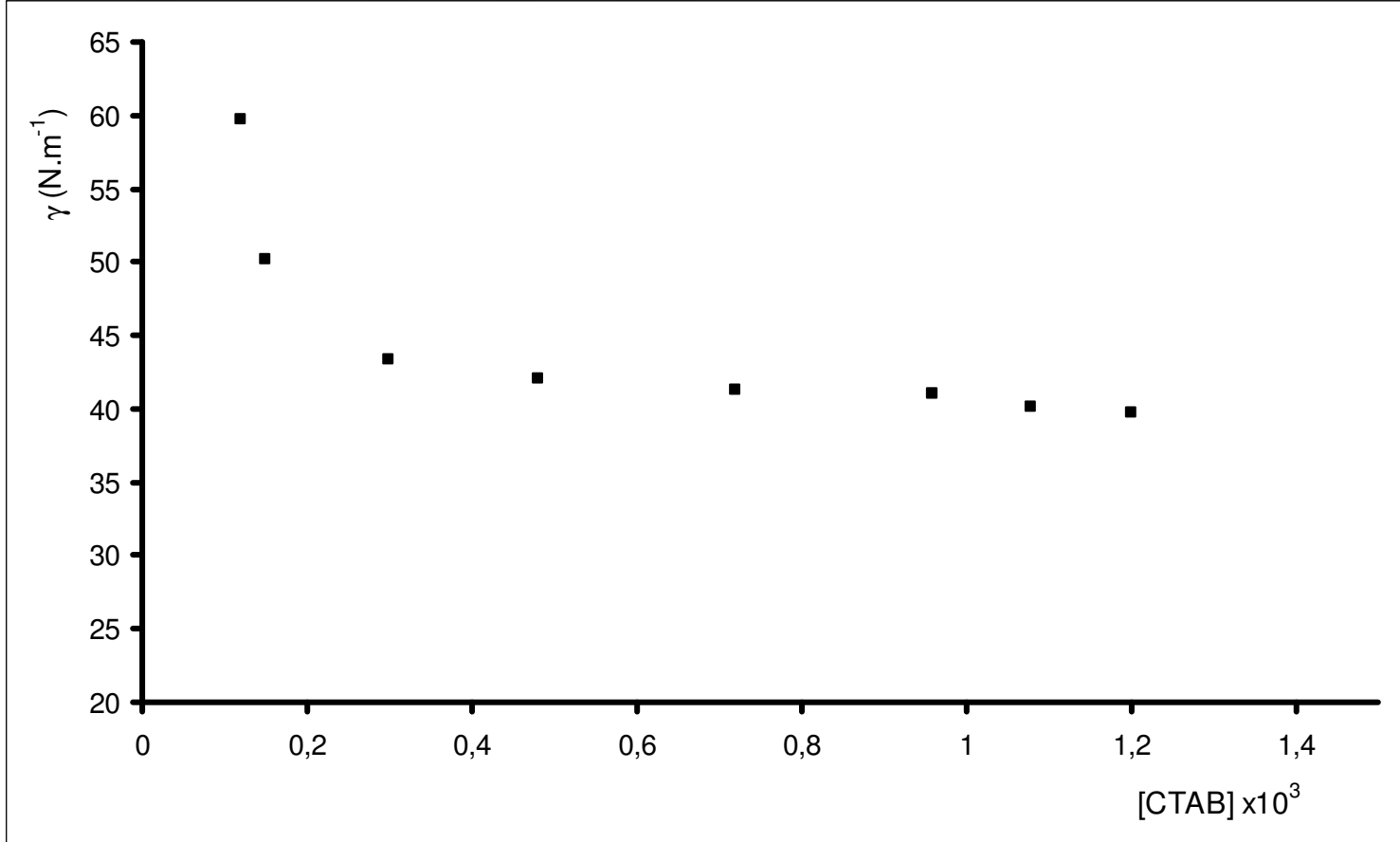
Şekil 4.4. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi



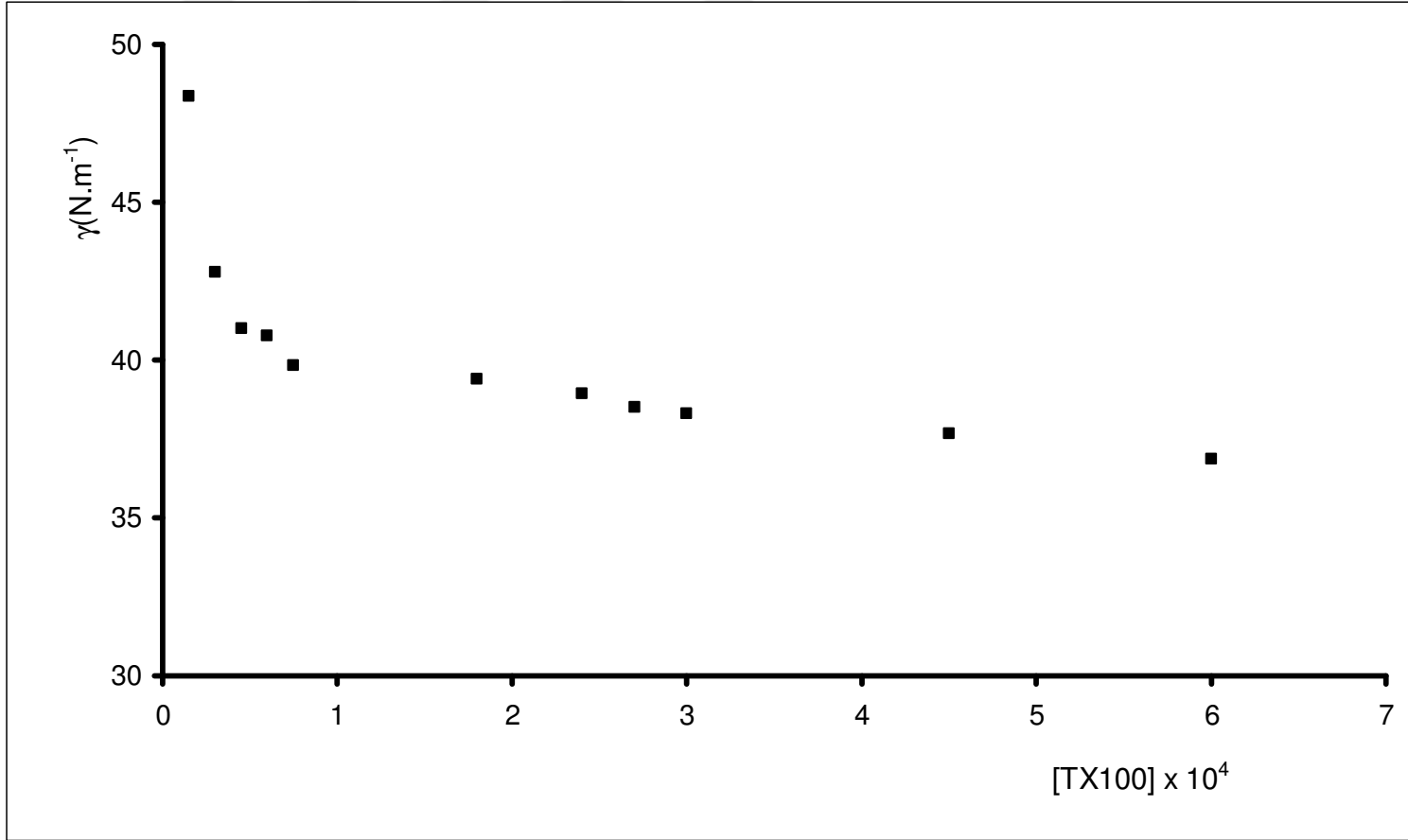
Şekil 4.5. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi



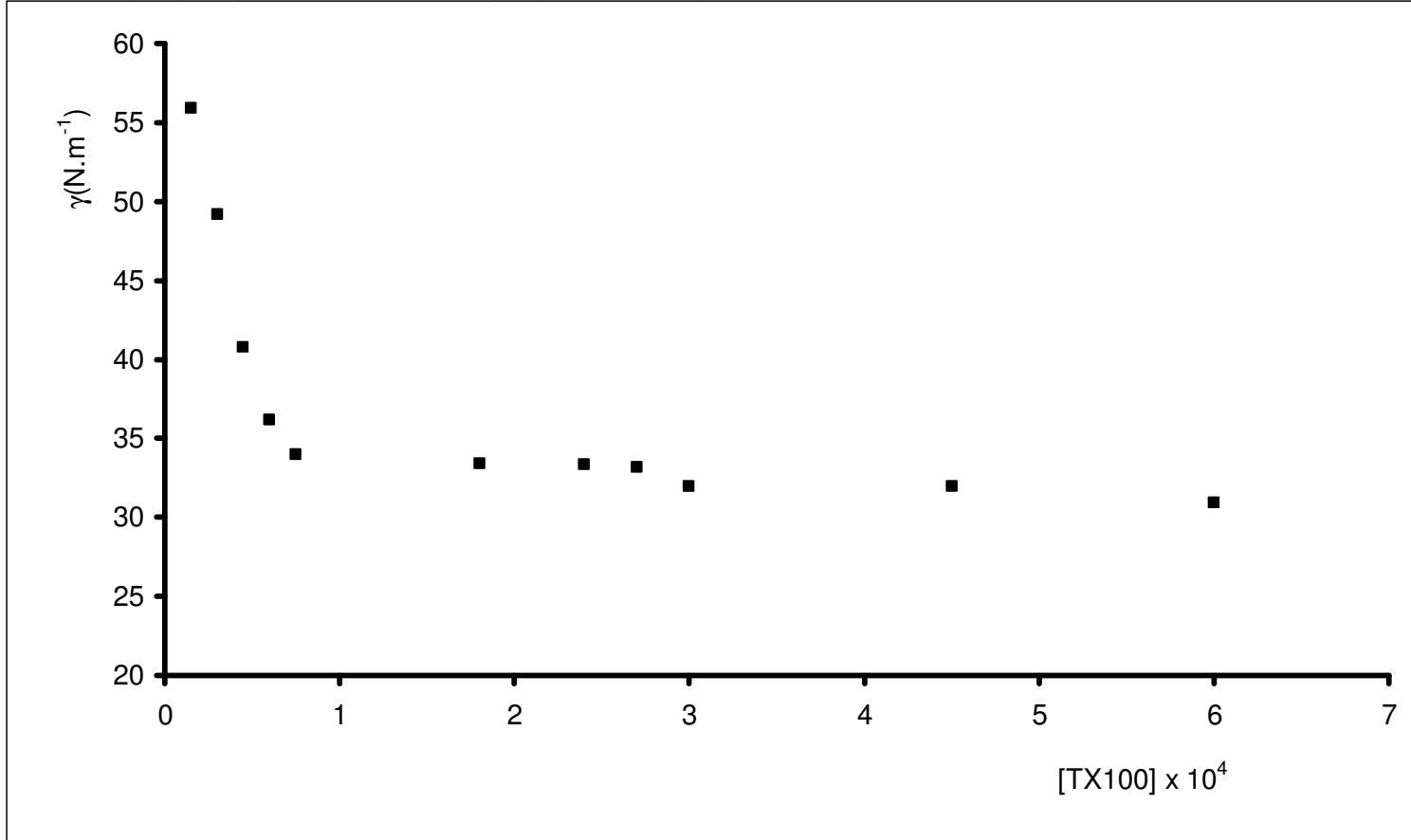
Şekil 4.6. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değişimi



Şekil 4.7. CTAB çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi



Şekil 4.8. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında derişimle değışimi



Şekil 4.9. TX100 çözeltisinin yüzey geriliminin $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında derişimle değışimi

Çizelge 4.10. Cu^{2+} ve Cd^{2+} varlığında kmd belirlenmesi çalışmalarında elde edilen sonuçlar

YAM	$[\text{Cu}^{2+}]$	$[\text{Cd}^{2+}]$	kmd, M
SDS	0,00	0,00	$5,90 \times 10^{-3}$
SDS	$5,00 \times 10^{-4}$	0,00	$1,80 \times 10^{-3}$
SDS	0,00	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,20 \times 10^{-3}$
CTAB	0,00	0,00	$9,10 \times 10^{-4}$
CTAB	$5,00 \times 10^{-4}$	0,00	$2,60 \times 10^{-4}$
CTAB	0,00	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$
TX100	0,00	0,00	$3,60 \times 10^{-4}$
TX100	$5,00 \times 10^{-4}$	0,00	$4,40 \times 10^{-5}$
TX100	0,00	$5,00 \times 10^{-4}$	$5,70 \times 10^{-5}$

Çizelge 4.10'daki sonuçlar incelendiğinde ortamda metal varlığının kmd değerlerinin azalmasına yol açtığı gözlenmektedir. Literatürde ortamda bir diğer madde varlığının YAM' nın kmd değerini bir miktar azaltabileceği bildirilmektedir (3, 11, 24, 28, 29, 170). Ancak çalışmamızda ortamda Me varlığında gözlenen kmd azalmaları çok daha büyük miktarlarda gerçekleşmiştir.

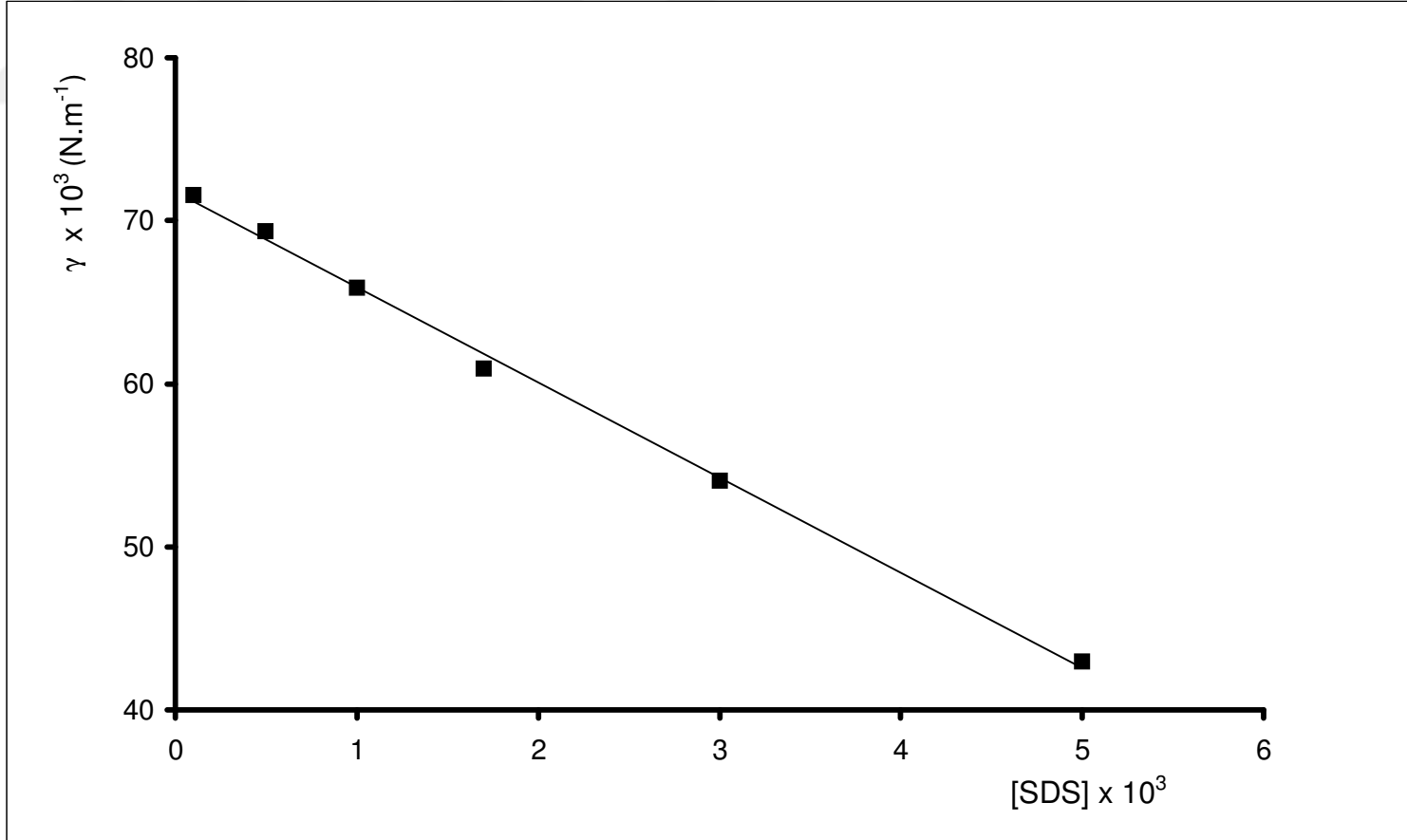
4.2. MDUF ile Cu²⁺ ve Cd²⁺ Ayırımı İçin Optimum Çalışma Koşullarının Belirlenmesi

Bu çalışmada bazı metal iyonlarının misel destekli ultrafiltrasyon (MDUF) yöntemi kullanılarak ortamdaki yüzey aktif madde (YAM) misellerinin yardımıyla ayırılmaları amaçlandığından öncelikle MDUF çalışmalarında optimum çalışma koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır.

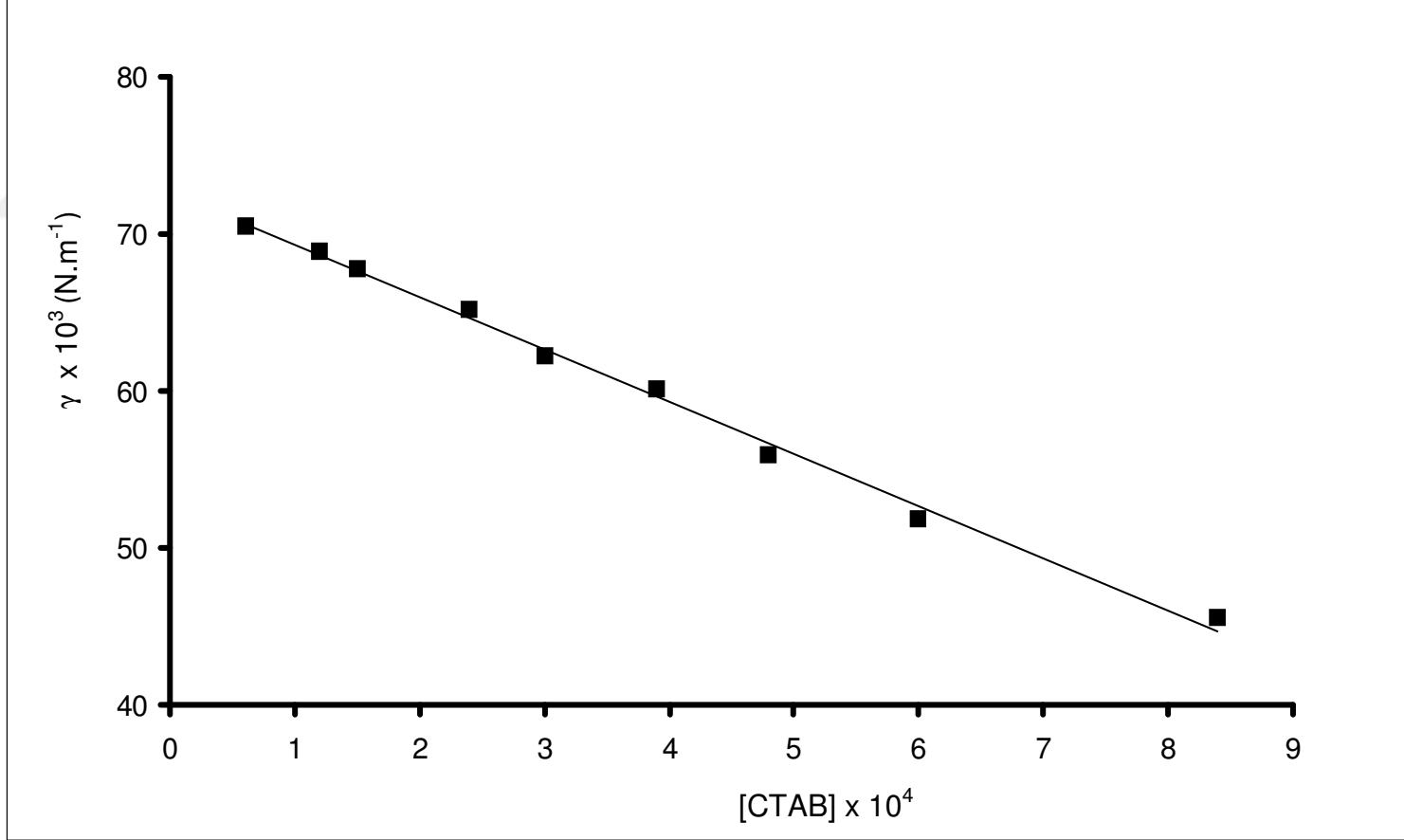
Tez çalışmasının bu safhasında ultrafiltrasyon denemelerinde süzüntüye geçen YAM miktarının ($[YAM]_s$) ve süzme hızının başlangıçtaki YAM derişiminden, membran gözenekliliğinden, süzme basıncından ve karıştırma hızından ne şekilde etkileneceği araştırılmıştır.

4.2.1. Ultrafiltrasyon denemelerinde süzüntüye geçen YAM miktarının ve süzme hızının başlangıçtaki YAM derişimine ve membran gözenekliliğine bağlılığının incelenmesi

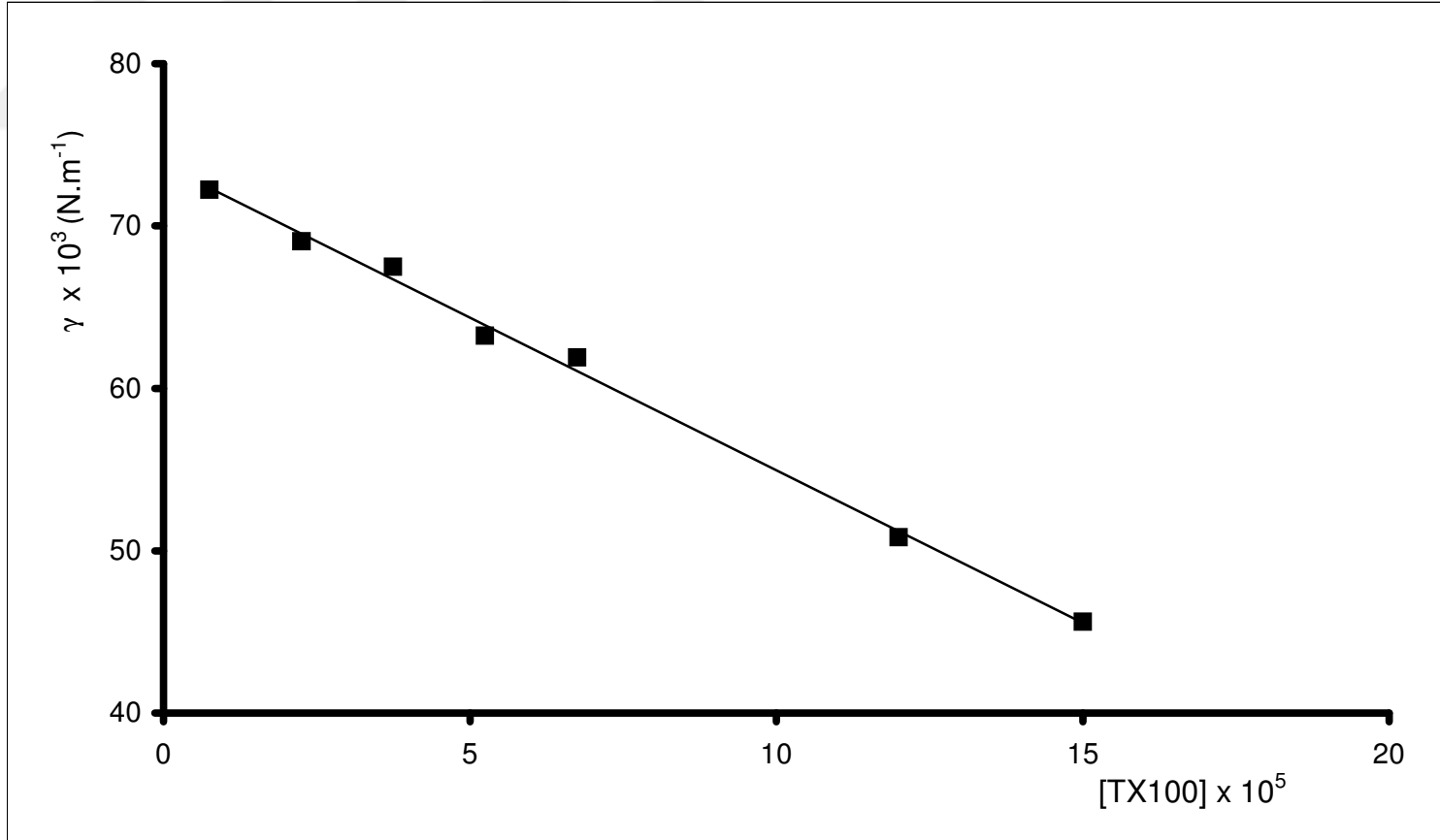
İlk olarak süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına, başlangıçtaki YAM derişiminin ve membran gözenekliliğinin etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11’de gösterilmiştir. $[YAM]_s$ değerlerinin yüzey gerilimi ölçümleri ile daha hassas olarak belirlenebilmesi için kmd’ne yakın ve daha düşük YAM derişimlerinde çalışılarak Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de gösterilen kalibrasyon grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.10. SDS kalibrasyon grafiği



Şekil 4.11. CTAB kalibrasyon grafiği



Şekil 4.12. TX100 kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.11. Başlangıçtaki YAMderişiminin ve membran gözenekliliğinin süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisi

Deney No	[SDS] $\times 10^2$	[CTAB] $\times 10^3$	[TX100] $\times 10^3$	[YAM] _s $\times 10^4$		Süzme Hızı (mLxmin ⁻¹)	
				1000 Da	5000 Da	1000 Da	5000 Da
1	2,00			21,00	28,00	0,360	0,740
2	5,00			-	33,00	-	0,660
3	10,00			34,00	40,00	0,270	0,540
4	20,00			-	52,00	-	0,360
5	30,00			55,00	60,00	0,072	0,170
6		2,00		4,70	4,85	0,300	0,630
7		5,00		4,75	4,88	0,290	0,620
8		10,00		4,75	4,90	0,280	0,600
9		20,00		4,78	4,90	0,275	0,550
10		30,00		4,80	4,93	0,270	0,530
11			0,50	0,65	0,95	0,350	0,630
12			1,25	-	1,05	-	0,610
13			2,50	0,66	1,10	0,349	0,600
14			5,00	-	1,20	-	0,600
15			7,50	0,78	1,30	0,348	0,600

Çizelge 4.11'deki denemeler en uygun gözeneklilikteki membranın da seçilebilmesi amacı ile farklı gözenekliliklerdeki (1000 Da ve 5000 Da) membranlarla yürütülmüştür. Bu denemelerde süzme basıncı olarak 3 bar'lık bir basınç uygulanmıştır. 30 mL hacimdeki örneklerle çalışılmış ve UF işlemi süresince 500 rpm 'lik bir hızla karıştırma yapılmıştır.

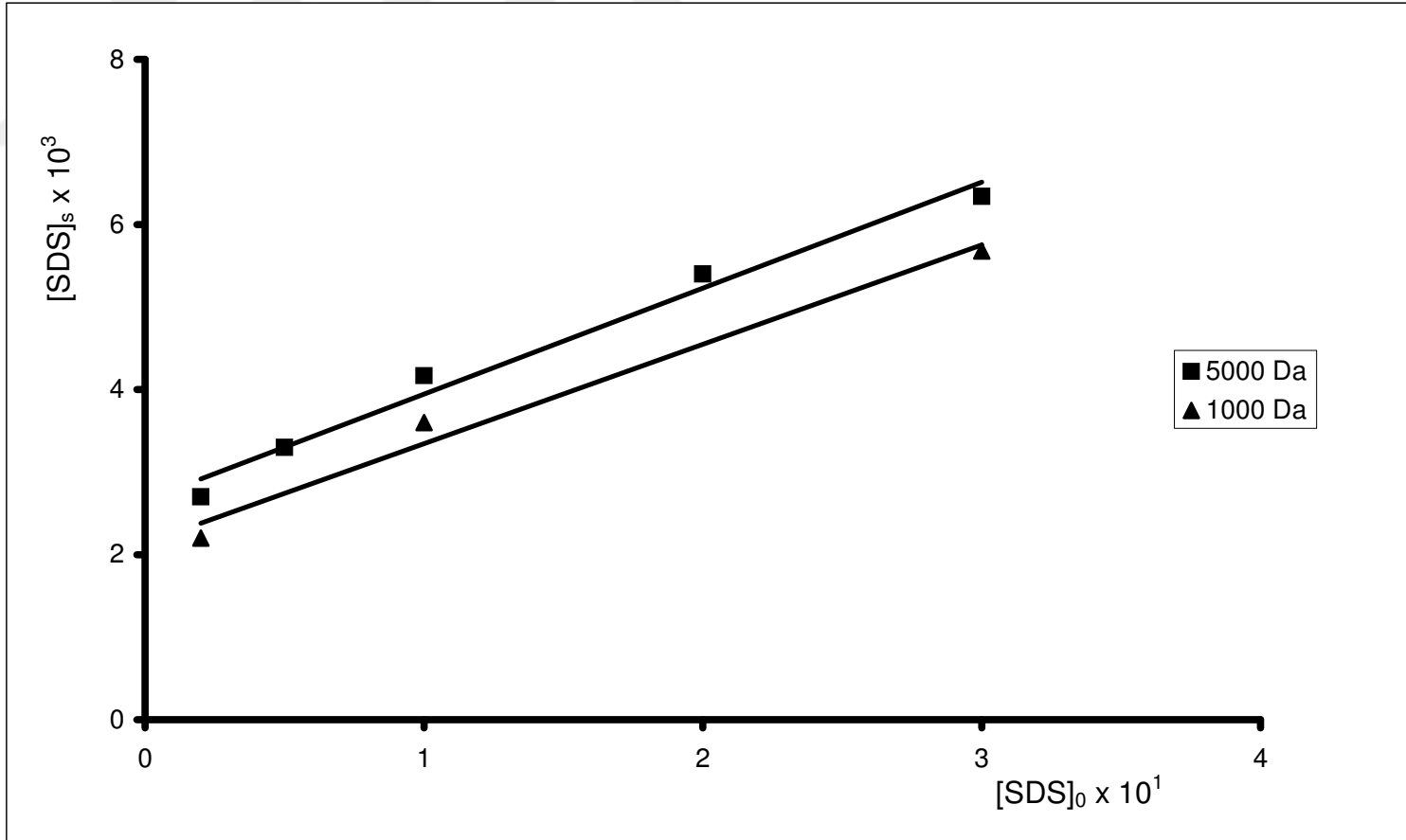
Çizelge 4.11'de verilen süzüntüdeki YAM ([YAM]_s) değerleri ile UF işleminden önceki YAM ([YAM]₀) derişimleri arasında farklı gözenekliliklerdeki membranlarla gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen

sonuçlarla çizilen grafikler SDS, CTAB ve TX100 için sırasıyla Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de gösterilmiştir. Başlangıçtaki YAM derişiminin süzme hızlarına etkileri ise SDS, CTAB ve TX100 için sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

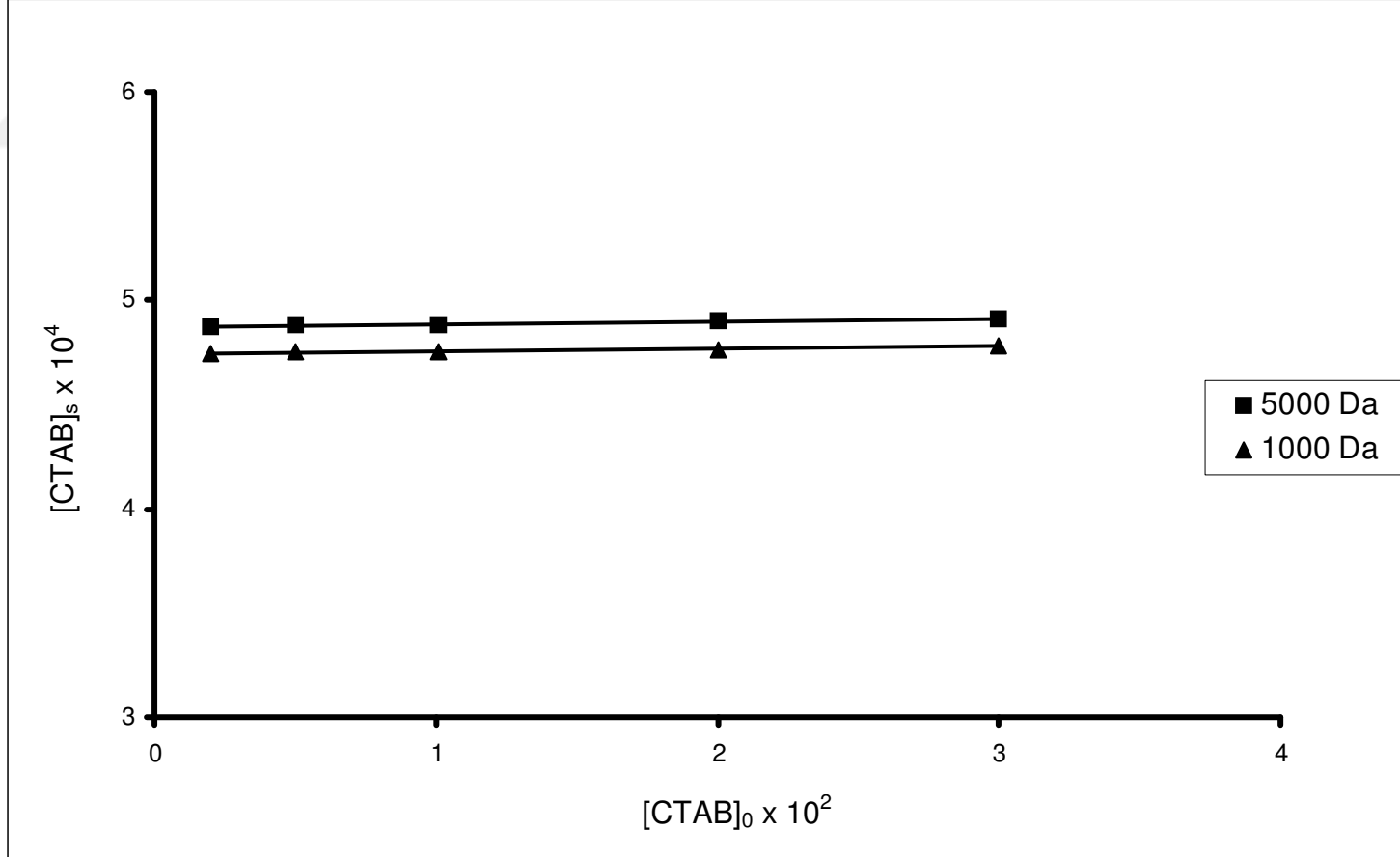
Bu çalışmalarda her iki tür membran ve her YAM için süzüntüye geçen YAM miktarının artan $[YAM]_0$ derişimi ile az miktarda arttığı gözlenmiştir. Süzüntüye geçen miktarların SDS ve CTAB için kmd değerlerine yakın TX100 için ise kmd değerinden daha düşük olmasının nedeninin molekül ağırlığı daha yüksek olan TX100 moleküllerinin miselleşme öncesi kümelerinin de bu gözenekliliklerdeki membranlardan geçememesinin olabileceği düşünülmüştür.

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde membran gözenekliliğinin 5000 Da'dan 1000 Da'a azaltılmasının süzüntüye geçen YAM miktarını önemli ölçüde etkilemediği görülmektedir. Bu durumda süzüntüye geçen YAM miktarındaki azalmalar CTAB ve TX100 için 10^{-5} M, SDS için ise 10^{-4} M mertebesindedir.

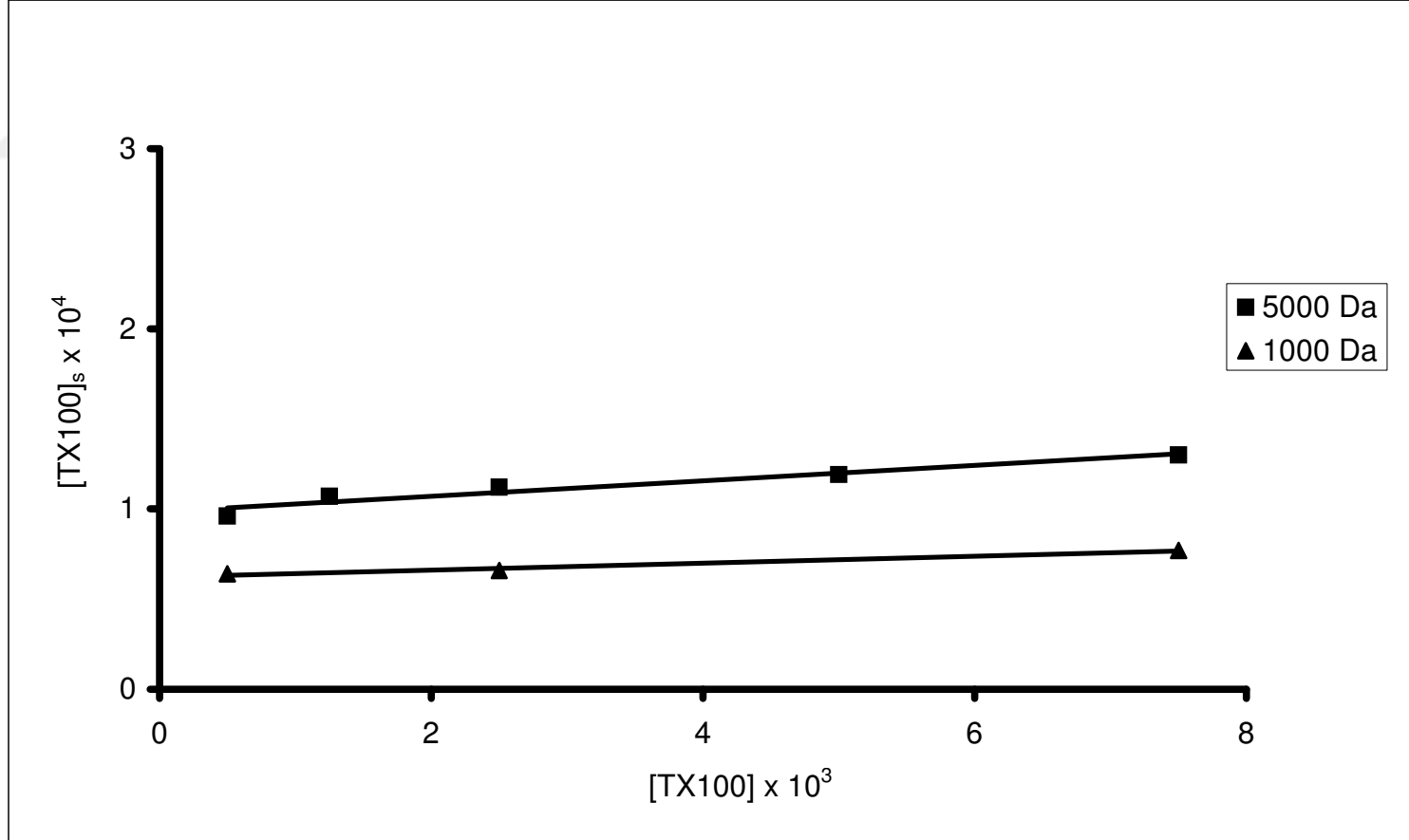
Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 incelendiğinde ise membran gözenekliliğinin 1000 Da'dan 5000 Da'a arttırılmasının süzme hızını yaklaşık 2 katı arttırdığı gözlenmektedir. Bu sonuçların elde edilmesinden sonra süzüntüye geçen YAM miktarındaki artışın çok küçük olacağı, buna karşılık MDUF işleminin önemli derecede hızlandırılacağı düşünceleri ile çalışmanın bundan sonraki safhalarının 5000 Da gözenekliliğindeki membranlar kullanılarak yürütülmesine karar verilmiştir.



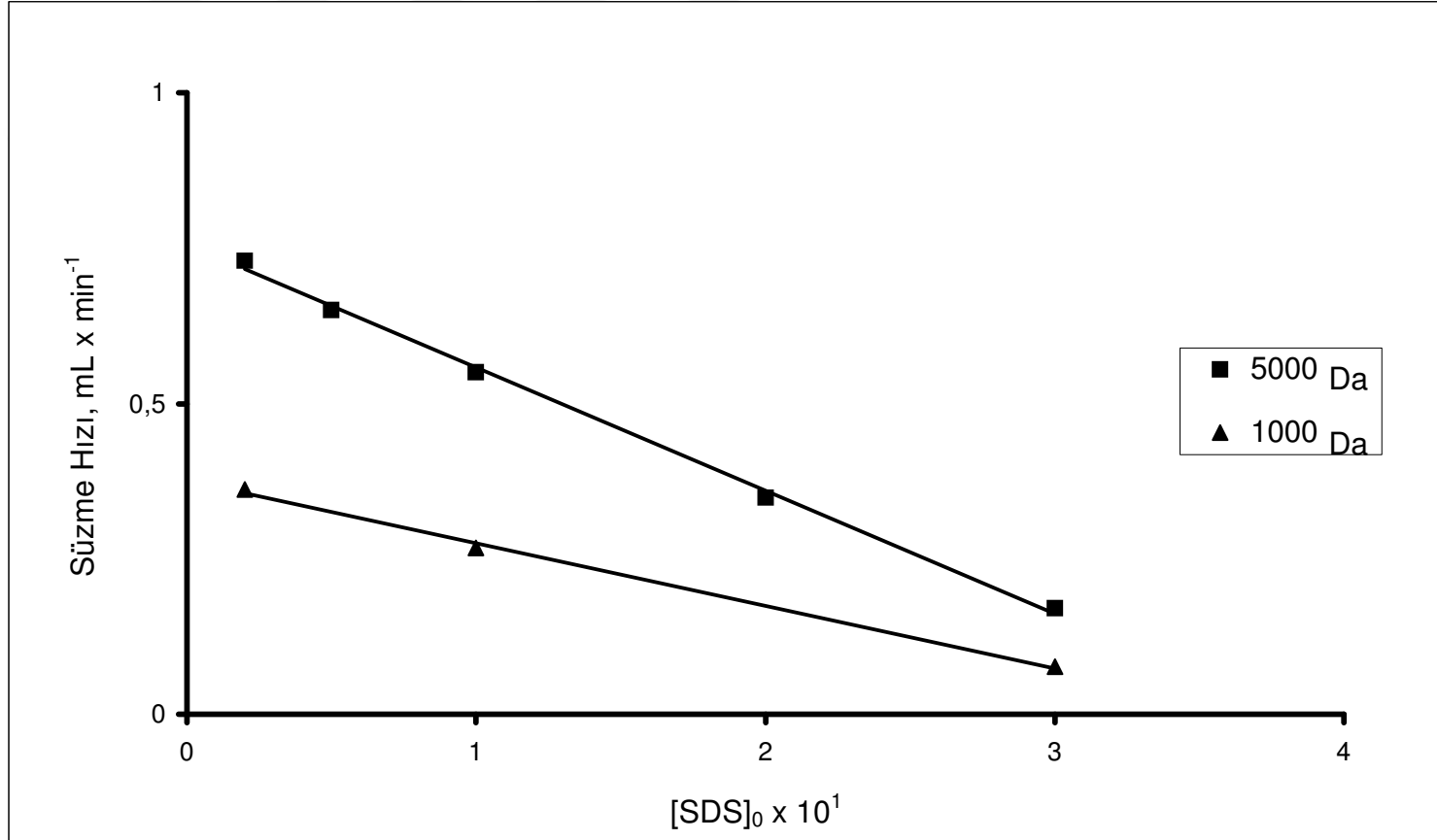
Şekil 4.13. Süzüntüdeki SDS derişiminin besleme çözeltisinin SDS derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığı



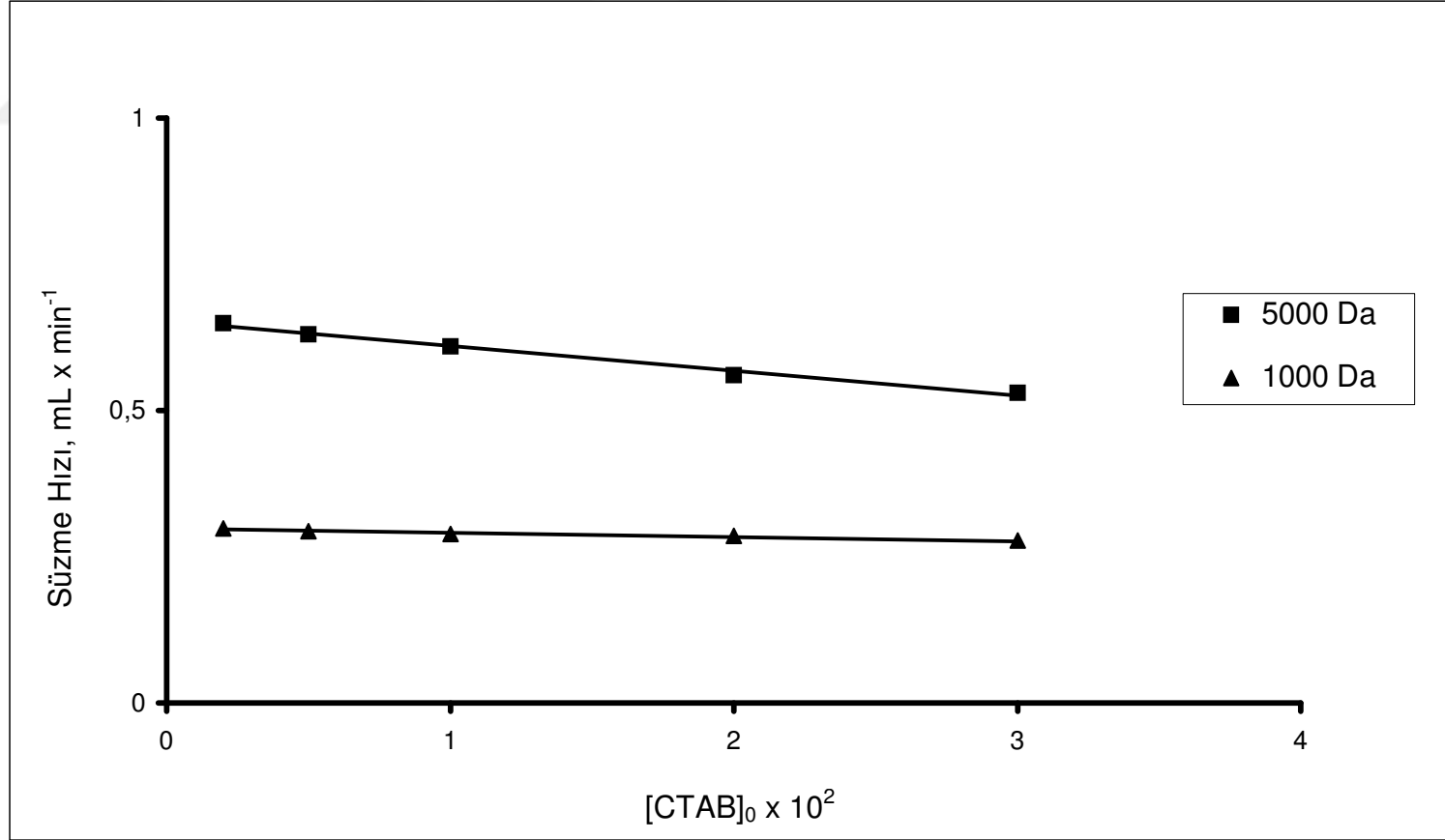
Şekil 4.14. Süzüntüdeki CTAB derişiminin besleme çözeltisinin CTAB derişimine ve membran gözenekliliğine bağıllığı



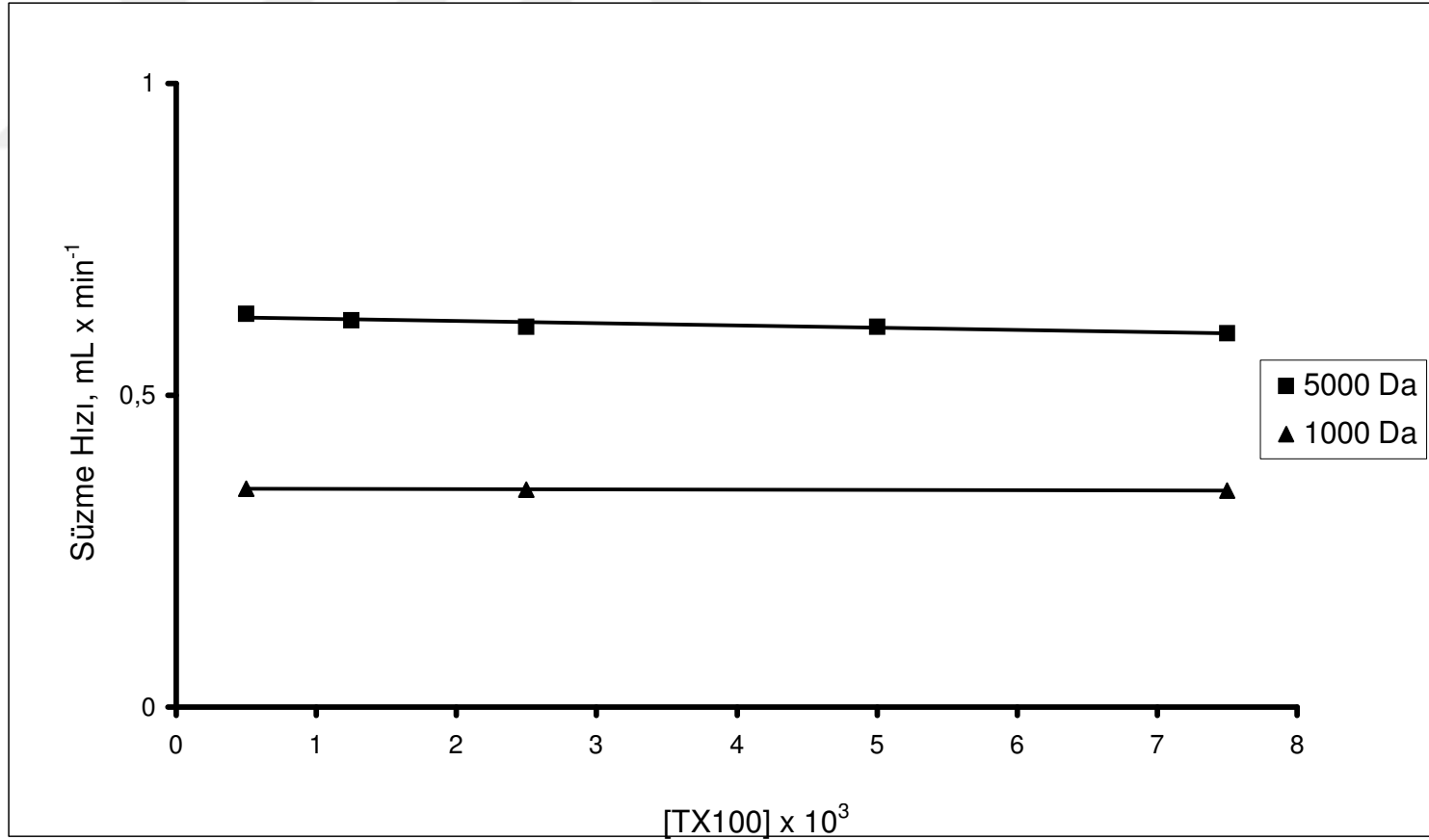
Şekil 4.15. Süzüntüdeki TX100 derişiminin besleme çözeltisinin TX100 derişimine ve membran gözenekliliğine bağılılığı



Şekil 4.16. Besleme çözeltisindeki SDS derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi



Şekil 4.17. Besleme çözeltisindeki CTAB derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi



Şekil 4.18. Besleme çözeltisindeki TX100 derişiminin ve membran gözenekliliğinin süzme hızına etkisi

4.2.2. Süzme basıncının arttırılmasının süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisinin incelenmesi

Uygun çalışma membranının seçilmesinden sonra süzüntüdeki YAM derişimlerinin ve süzme hızı değerlerinin süzme basıncının 3 bar'dan laboratuvarındaki basınçlı hava sistemi ile uygulanabilecek en yüksek basınç olan 4 bar'a çıkartılmasından nasıl etkileneceği araştırılmıştır.

Bu amaçla $1,0 \times 10^{-1}$ M SDS , $1,0 \times 10^{-2}$ M CTAB ve $2,5 \times 10^{-3}$ M TX100 çözeltileri UF işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar aynı derişimli YAM çözeltilerinin 3 bar basınçla süzölmeleri ile elde edilen sonuçlarla birlikte karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.12'de sunulmuştur.

Çizelge 4.12. Süzme basıncının süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisi

[YAM] ₀	1,0x10 ⁻¹ M SDS		1,0x10 ⁻² M CTAB		2,5x10 ⁻³ M TX100	
Süzme Basıncı (Bar)	3	4	3	4	3	4
[YAM] _s x10 ⁴	9,50	9,60	8,30	8,40	1,10	1,15
Süzme Hızı (mLxmin ⁻¹)	0,33	0,70	0,35	0,75	0,45	0,90

Çizelge 4.12'deki sonuçlar süzme basıncının 3 bar'dan 4 bar'a arttırılmasının süzüntüye geçen YAM miktarlarını pratikte önem taşımayacak miktarlarda, süzme hızlarını ise önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir. Bu nedenle, bu sonuçlara dayanılarak bundan sonraki safhalarda uygulanacak süzme basıncının 4 bar olması kararlaştırılmıştır.

Literatürdeki MDUF çalışmalarında da 6,9 bar'lık basıncın uygulandığı bir çalışma hariç 2-4 bar arası basınç uygulandığı görölmüştür (172).

4.2.3. Karıştırma hızının arttırılmasının süzüntüye geçen YAM miktarına ve süzme hızına etkisinin incelenmesi

Uygun çalışma basıncının da belirlenmesinden sonra karıştırma hızının, süzüntüye geçen YAM derişimini ve süzme hızını nasıl etkileyeceği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13'de gösterilmiştir. 500 rpm örnek çözeltisine uygulanabilen en yüksek karıştırma hızıdır.

Çizelge 4.13. Süzüntüye geçen YAM miktarının ve süzme hızının karıştırma hızına bağıllığı

[YAM] ₀	2,0x10 ⁻² M SDS	
Karıştırma Hızı (rpm)	100	500
[YAM] _s x10 ⁴	0,30	0,28
Süzme Hızı (mLxmin ⁻¹)	0,625	0,740

Bu sonuçlara göre karıştırma hızının 100 rpm'den 500 rpm'e arttırılmasının süzüntüye geçen YAM derişimini pratikçe etkilemediği fakat süzme hızını arttırdığı görülmektedir. Bu sonuçlara dayanılarak göre karıştırma hızının 500 rpm olması kararlaştırılmıştır.

4.2. bölümünde sunulan çalışmalar sonucunda MDUF yöntemi için belirlenen uygun çalışma koşulları şöyledir:

Membran gözenekliliği : 5000 Da

Süzme Basıncı : 4 Bar

Karıştırma Hızı : 500 rpm

Başlangıçtaki [YAM] : Mümkün olduğu kadar düşük

4.3. MDUF İşleminin Etkinliğinin Arttırılmasında ve Cu^{2+} - Cd^{2+} Seçimli Ayırımının Sağlanmasında Yararlanılacak Kompleksleştiricilerin Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.3.1. Ligandların Cu^{2+} - Cd^{2+} ile SDS varlığındaki etkileşimlerinin incelenmesi

Tez çalışmasının sunulan bu kısmı Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının Misel Destekli Ultrafiltrasyon (MDUF) yöntemi ile atık sulardan uzaklaştırılmalarının etkinliğinin arttırılabilmesi için kompleks oluşumundan yararlanılmasına imkan vermek amacıyla gerçekleştirilmiştir. MDUF tekniği ile metal iyonlarının uzaklaştırılma etkinliği ortamda kompleks yapıcı bulundurularak arttırılabilmektedir. Diğer yandan, yüzey aktif madde misellerinin kompleks oluşma dengelerini etkileyerek kompleks stokiometrisini ve oluşma sabitlerini değiştirebildikleri de bilinmektedir. MDUF yönteminin Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları için seçiciliğini sağlamada ve arttırmada misellerin bu ortam etkisinden de yararlanabileceği düşüncesi ile 20 adet azo bileşiğinin (Bkz. Bölüm 3.2) Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile SDS varlığındaki etkileşimleri pH'ya bağlı olarak incelenmiş ve MDUF ile seçimli ayırımlarını sağlamada yararlanılmak üzere bu kompleksleştiricilerin hangilerinin hangi pH koşullarında Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile etkileşime girdikleri belirlenmiştir. Seçimli ayırımı da mümkün kılabilmek bakımından Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile etkileşim farklılıklarının olduğu pH'lar belirlenmiştir.

Kompleksleştiriciler varlığında gerçekleştirilen çalışmalar 4 kompleksleştirici ile Çizelge 4.14'de örneklendirilmiştir. Çalışma diğer kompleksleştiriciler için de Çizelge 4.14'deki koşullarda yürütülmüştür. Bu koşullarda hazırlanan çözeltilerin absorpsiyon spektrumları KMSDS çözeltisinin ilavesini takiben 10. dakikadan itibaren çizilmiştir. Örnek olarak ikili ve üçlü karışımlarda yalnızca 12P2N varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumları verilmiştir (Şekil 4.19-4.26). Farklı pH'lardaki çalışmaları gerçekleştirebilmek için metal çözeltilerinin pH'ları farklılandırılmıştır.

Metal iyonlarının derişimi ($5,00 \times 10^{-4}$ M) çalışma boyunca MDUF yönteminde uygulanacak değerde tutulmuştur. SDS derişimi ($2,50 \times 10^{-3}$ M) ise ortamda Cu^{2+} veya Cd^{2+} varlığında misel oluşumunun gerçekleşebileceği değerdedir.

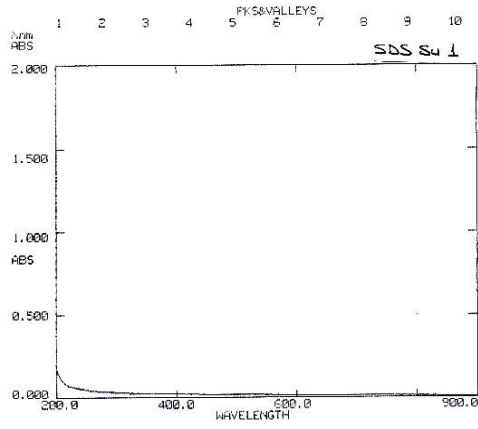
Denemelerde kullanılan kompleksleştiriciler çoğunluğunun suda çözünmemeleri veya az çözünmeleri nedeniyle 0,1 M SDS çözeltisinde çözülmüşlerdir (KMSDS çözeltisi).



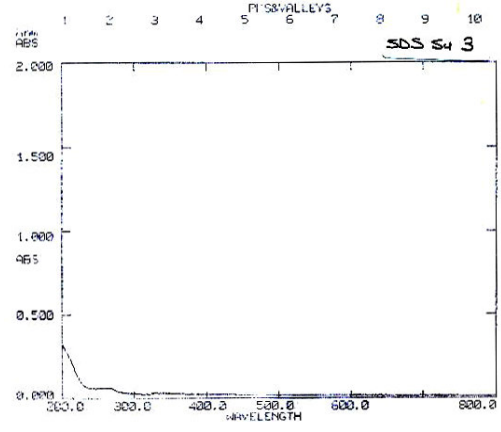
Çizelge 4.14. Ligandların SDS varlığında Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşimlerini incelemek amacıyla hazırlanan örnek çözeltilerin hazırlanışını gösteren çalışma tablosu

Çözelti No	10^{-1} M SDS (mL)	$2,5 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} (mL)	$2,5 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} (mL)	250 μ L KMSDS*	Su (mL)
1	0,250	—	—	—	—
2	0,250	9,750	—	—	—
3	0,250	—	9,750	—	—
4	—	—	—	CALCA	9,750
5	—	—	—	CAL	9,750
6	—	—	—	PS	9,750
7	—	—	—	ZNCN	9,750
8	—	9,750	—	CALCA	—
9	—	—	9,750	CALCA	—
10	—	9,750	—	CAL	—
11	—	—	9,750	CAL	—
12	—	9,750	—	PS	—
13	—	—	9,750	PS	—
14	—	9,750	—	ZNCN	—
15	—	—	9,750	ZNCN	—

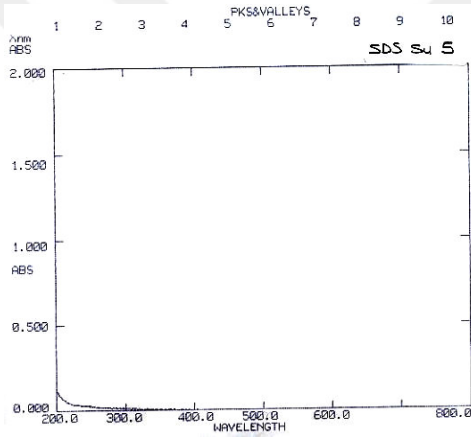
* KMSDS Çözeltisinin Hazırlanması: 10 mL 10^{-1} M SDS çözeltisinde 0,01 g kompleksleştirici çözüldü.



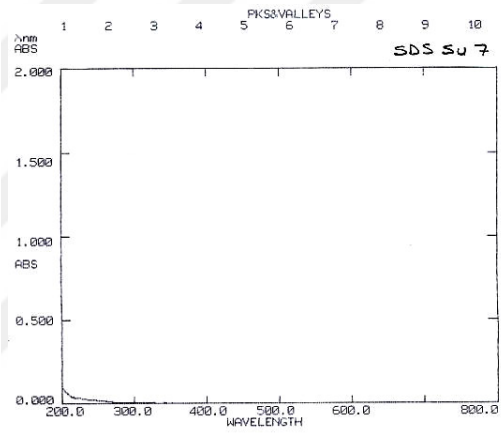
(a)



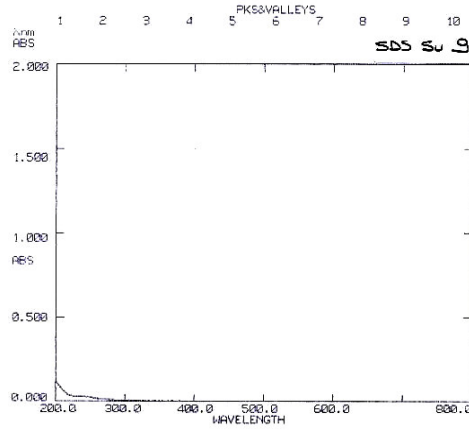
(b)



(c)

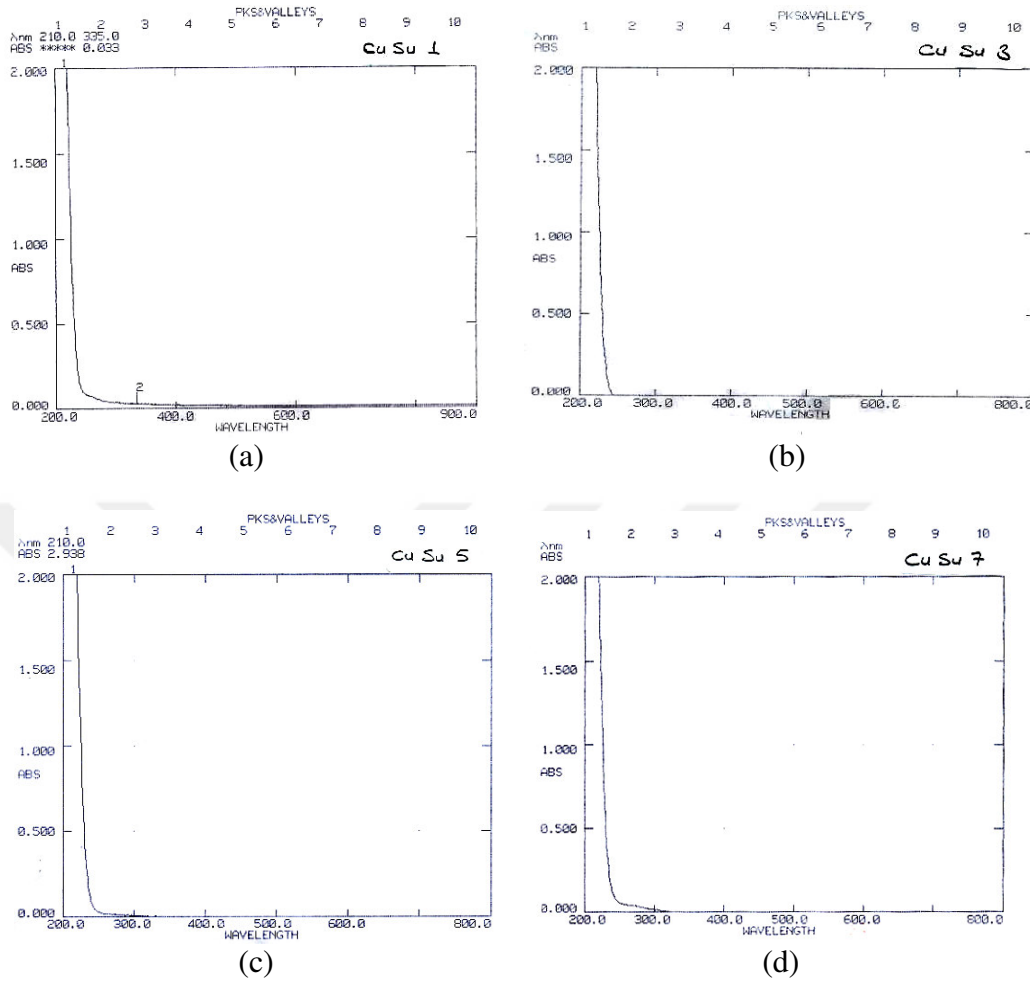


(d)

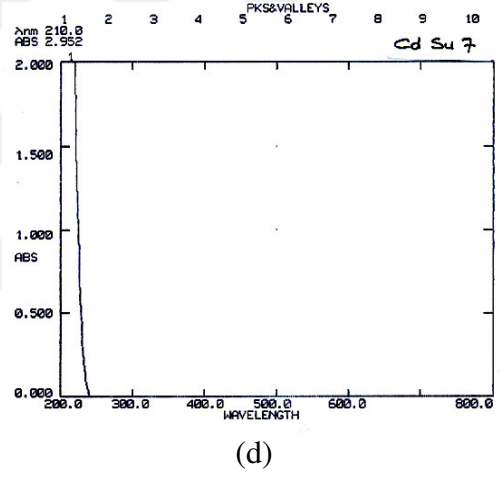
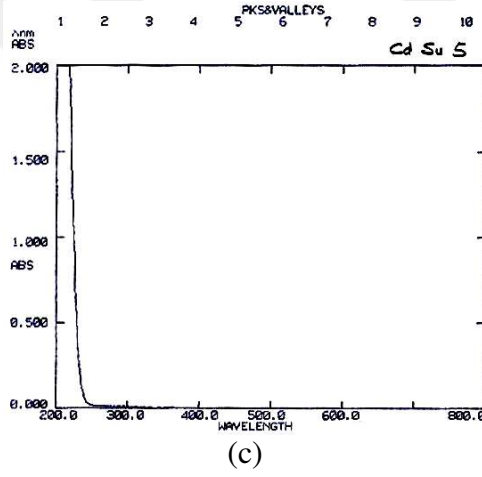
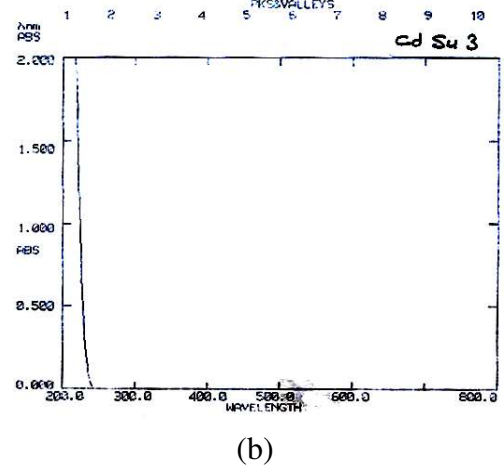
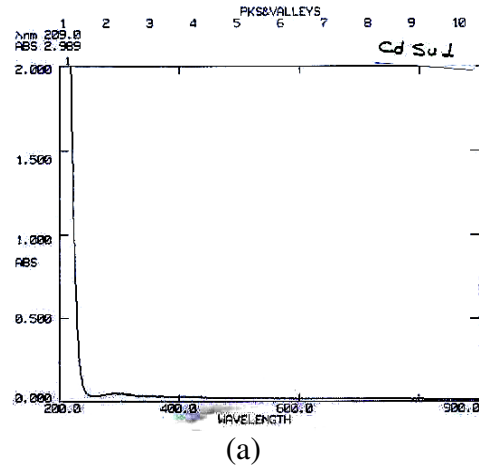


(e)

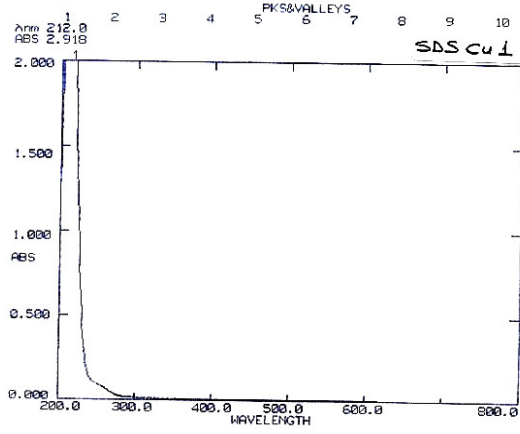
Şekil 4.19. SDS'nin absorpsiyon spektrumunun pH'ya bağlılığı: pH=1(a), pH= 3(b), pH= 5 (c), pH= 7 (d), pH= 9 (e)



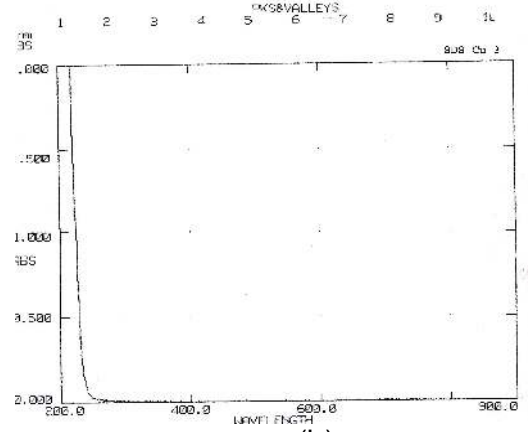
Şekil 4.20. Cu^{2+} absorpsiyon spektrumunun pH'ya bağıllığı: pH=1 (a), pH= 3(b), pH= 5 (c), pH= 7 (d)



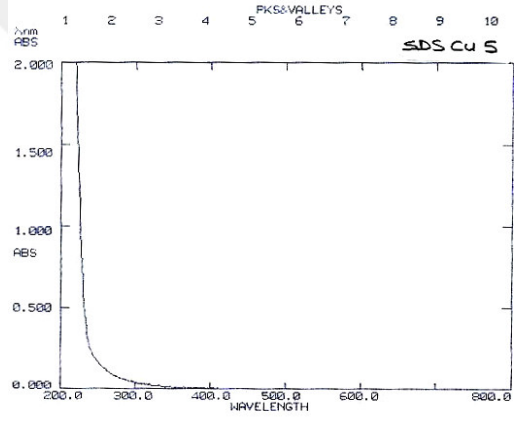
Şekil 4.21. Cd^{2+} 'nin absorpsiyon spektrumunun pH'ya bağlılığı: pH=1 (a), pH= 3(b), pH= 5 (c), pH= 7 (d)



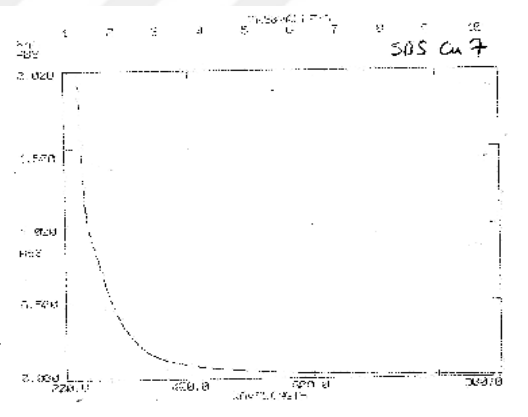
(a)



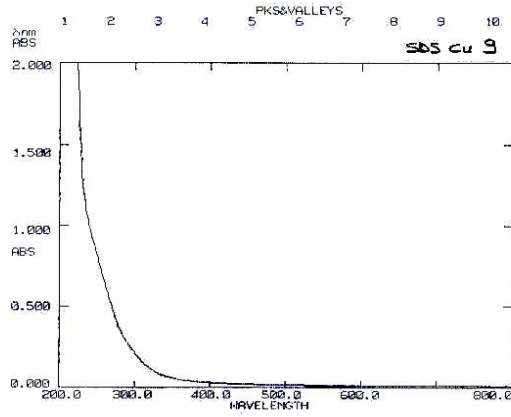
(b)



(c)

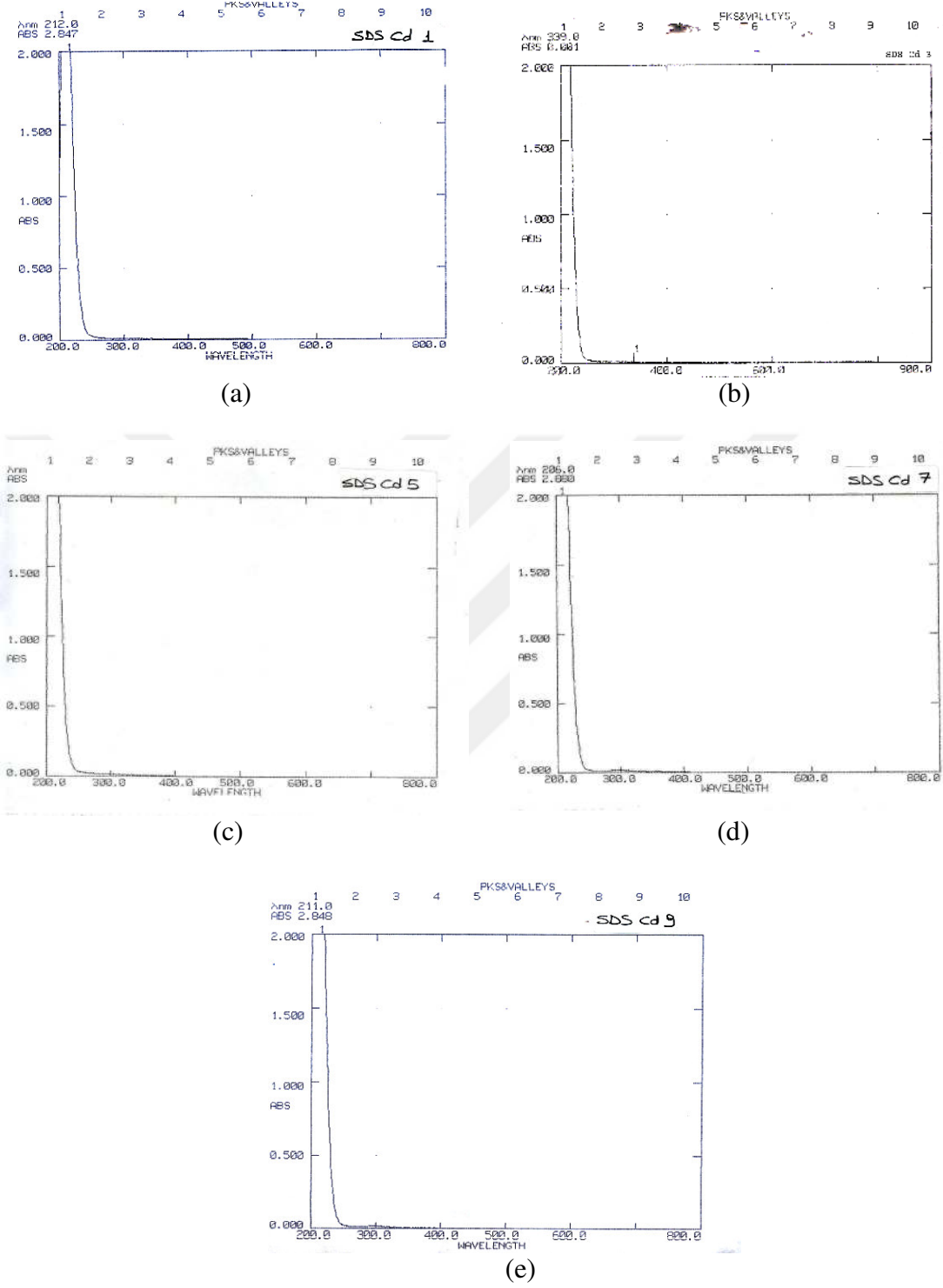


(d)

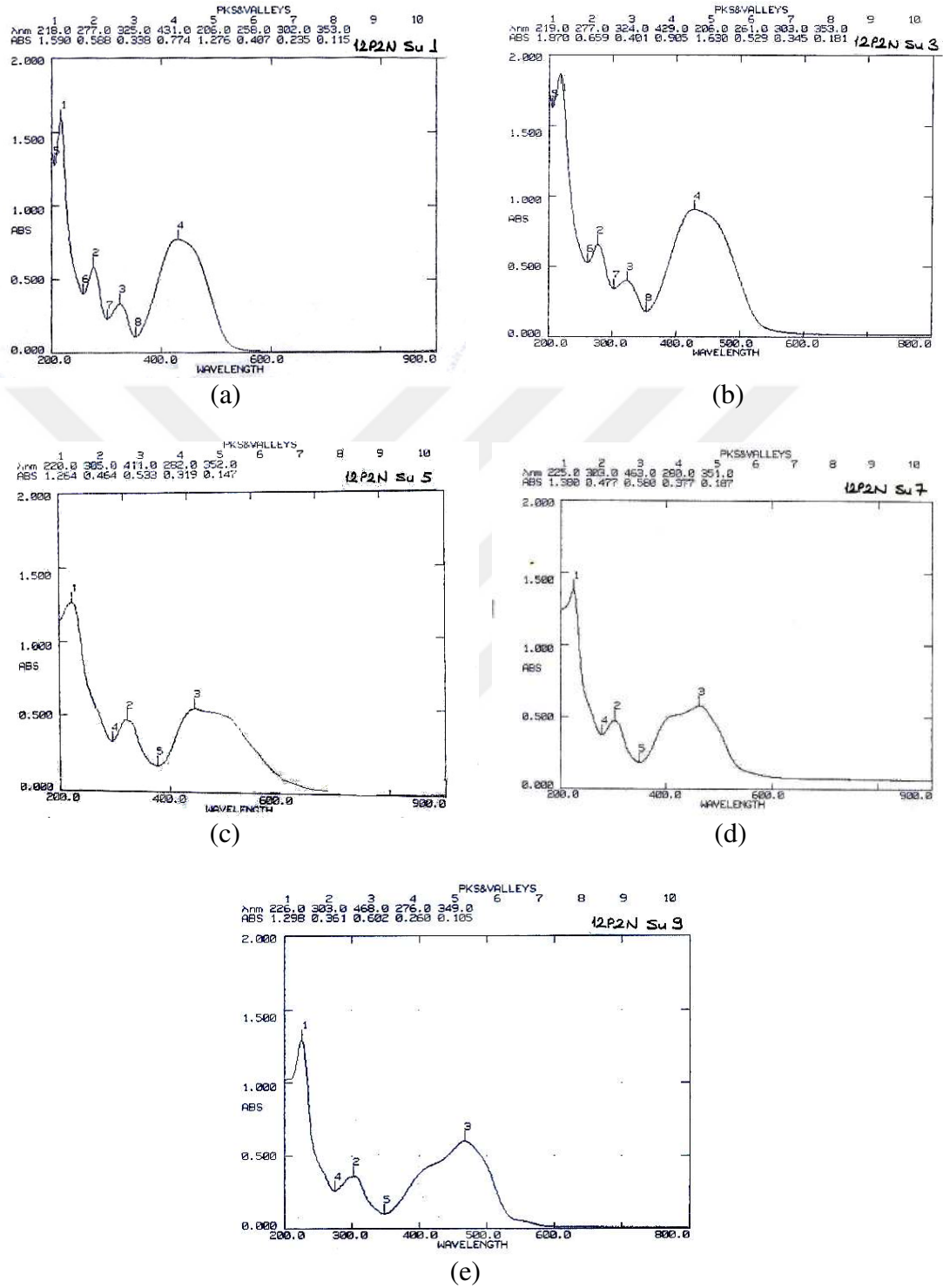


(e)

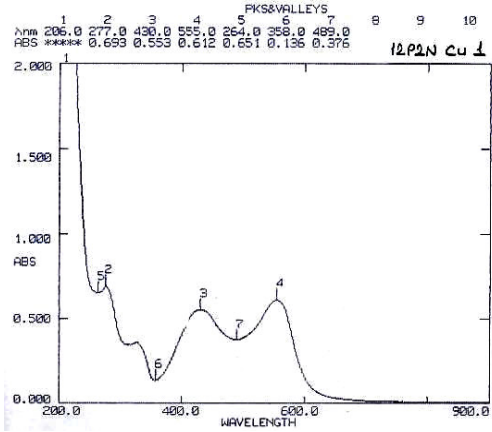
Şekil 4.22. SDS- Cu^{2+} ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının pH'ya bağlılığı: pH=1 (a), pH=3 (b), pH= 5 (c), pH= 7 (d), pH= 9 (e)



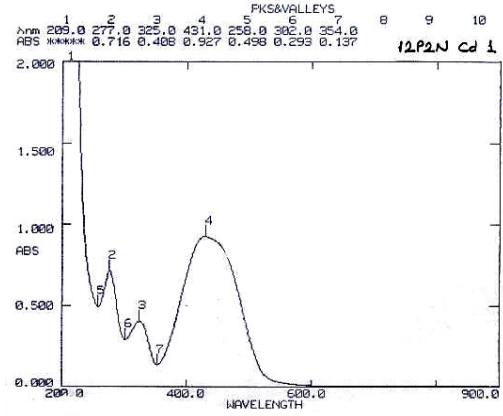
Şekil 4.23. SDS- Cd^{2+} ikili karışımlarının absorsiyon spektrumunun pH'ya bağlılığı: pH=1 (a), pH= 3(b), pH= 5 (c), pH= 7 (d), pH= 9 (e)



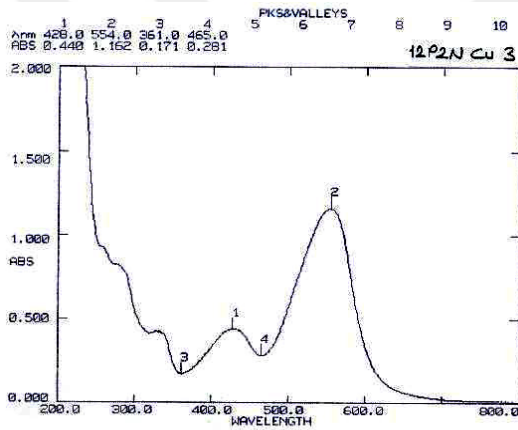
Şekil 4.24. 12P2N'nin absorpsiyon spektrumunun SDS varlığında pH'ya bağlılığı: pH=1 (a), pH=3(b), pH=5(c), pH=7(d) , pH=9(e)



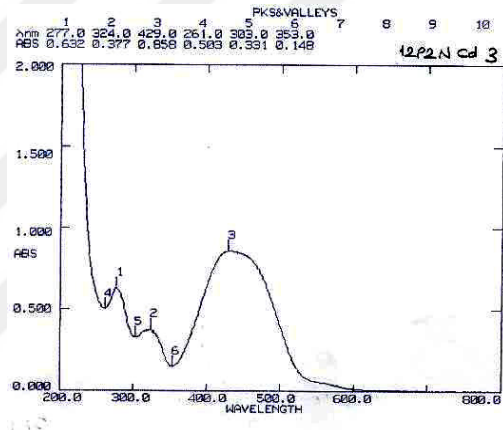
(a)



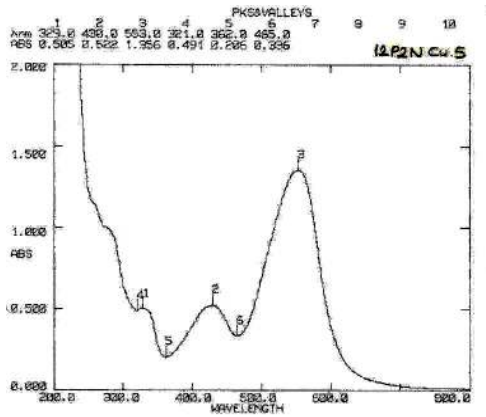
(b)



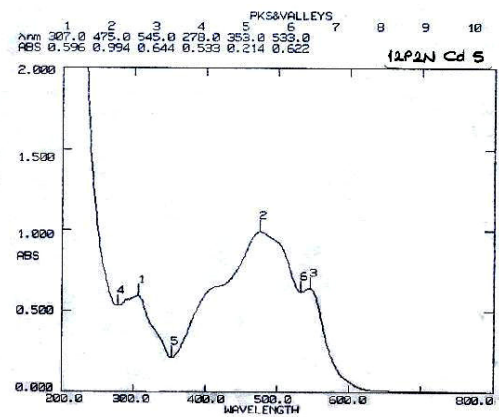
(c)



(d)

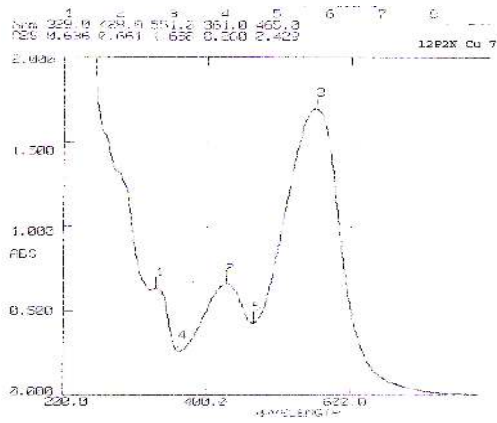


(e)

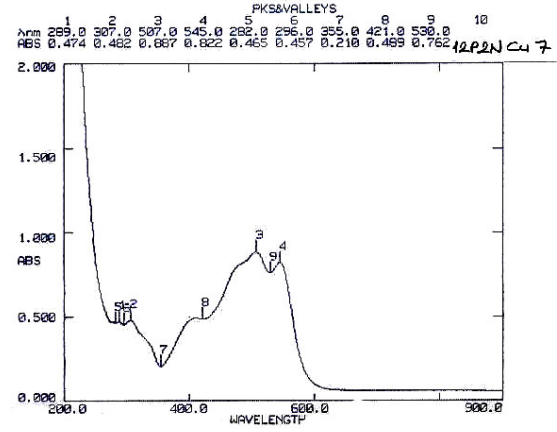


(f)

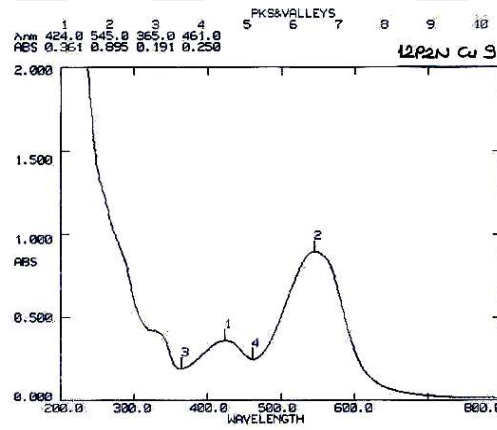
Şekil 4.25. 12P2N-Cu²⁺ ve 12P2N-Cd²⁺ ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının pH'ya bağlılığı: pH= 1,3 ve 5'te Cu²⁺ varlığında (sırasıyla a, c, e); Cd²⁺ varlığında (sırasıyla b, d, f)



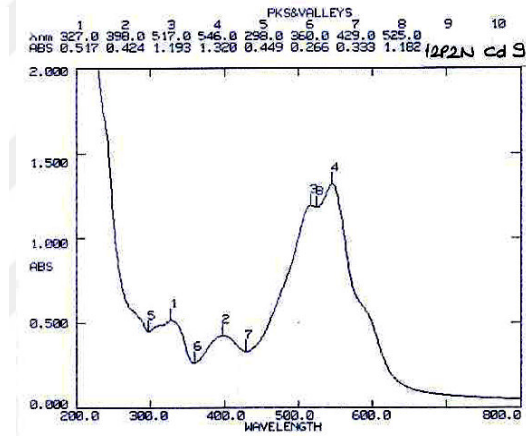
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.26. 12P2N-Cu²⁺ ve 12P2N-Cd²⁺ ikili karışımlarının absorpsiyon spektrumlarının SDS varlığında pH'ya bağlılığı: pH= 7 ve 9'da Cu²⁺ varlığında (sırasıyla a, c); Cd²⁺ varlığında (sırasıyla b, d)

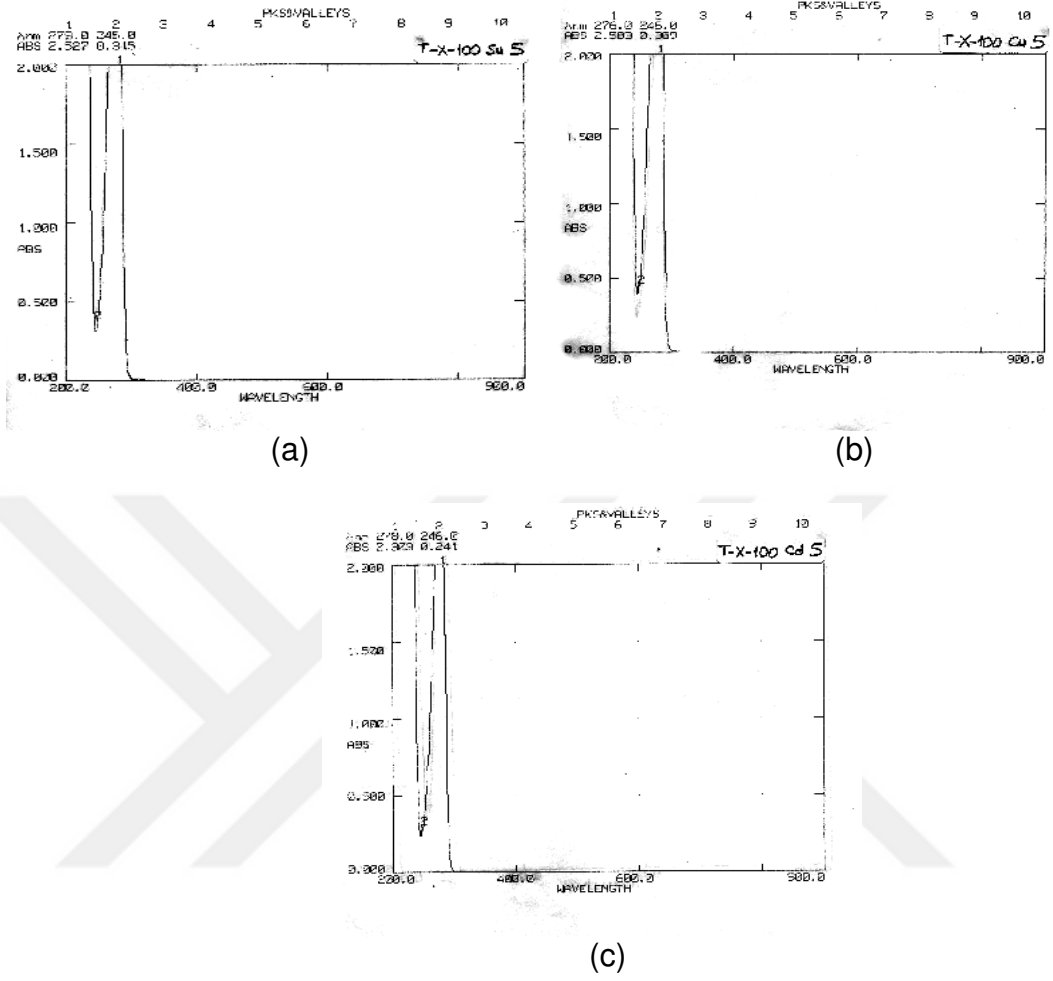
Bu çalışmalar sonucunda Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile etkileşimlerinde farklılık belirlenen kompleksleştiriciler ve farklılıkların belirlendiği pH değerleri Çizelge 4.15’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile SDS varlığındaki etkileşimlerinde farklılık belirlenen kompleksleştiriciler ve farklılıklarının belirlendiği pH değerleri

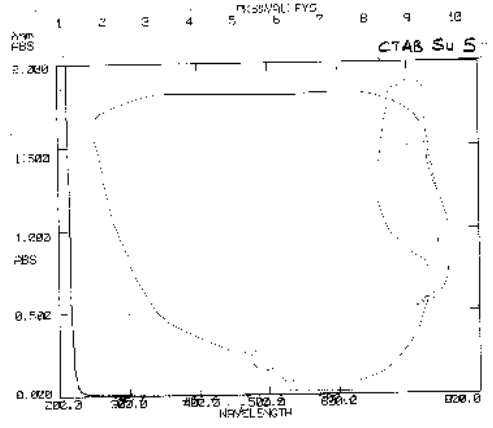
Ligand	Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile Etkileşim Farklılığının Gözlendiği pH Değerleri
MO	5, 7
44NPR	5, 7
MR	5, 7
CALCA	1, 3, 5, 7, 9
CAL	3, 5, 7, 9
AB 10 B	5, 7, 9
OG	5, 7, 9
PS	5, 7, 9
INCAR	5, 7
12P2N	1, 3, 5, 7, 9
ECST	5, 7, 9
ZNCN	1, 3, 5, 7, 9
246T2PT	3, 5, 7

4.3.2. Ligandların Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile CTAB ve TX100 varlığındaki etkileşimlerinin incelenmesi

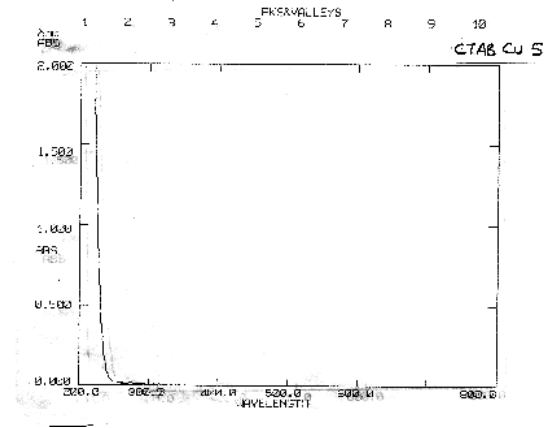
Bu kapsamda daha önce SDS varlığında Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile etkileşimleri incelenmiş olan 20 adet azo bileşiğinin (Bkz. Bölüm 4.3.1) Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonları ile katyonik CTAB ve noniyonik TX100 yüzey aktif maddeleri varlığındaki etkileşimleri pH = 5'teki absorpsiyon grafiklerinin çizilmesi ile incelenmiştir. Örnek olarak ikili ve üçlü karışımlarda yalnızca 12P2N varlığında elde edilen absorpsiyon spektrumları verilmiştir (Şekil 4.27 - 4.29). Bu grafiklerin incelenmesi ile seçimli ayırımı sağlamada yararlanılmak üzere söz konusu koşullarda Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile farklı etkileşime giren kompleksleştiriciler belirlenmiştir (Çizelge 4.16)



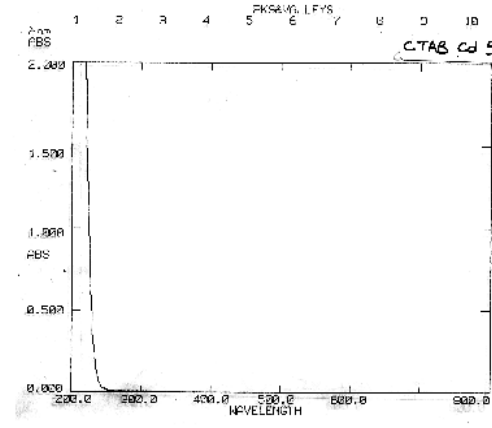
Şekil 4.27. TX100'ün sırasıyla suda (a); Cu^{2+} (b) ve Cd^{2+} (c) varlığında pH= 5'teki absorpsiyon spektrumları



(a)

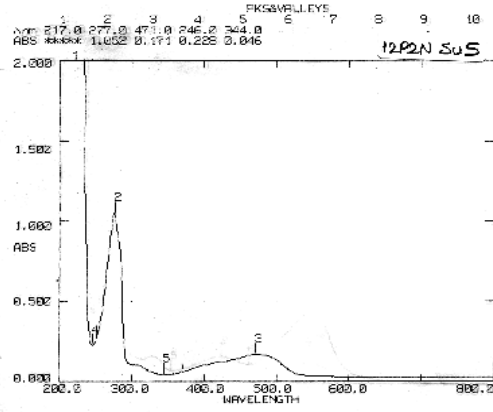


(b)

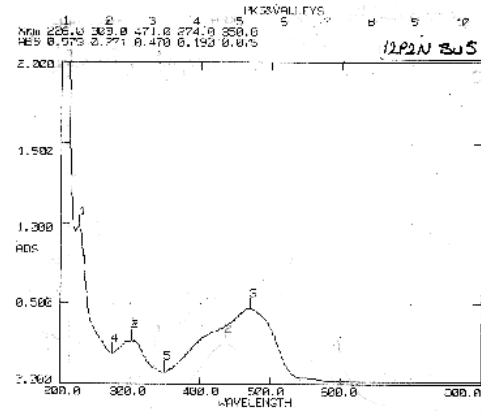


(c)

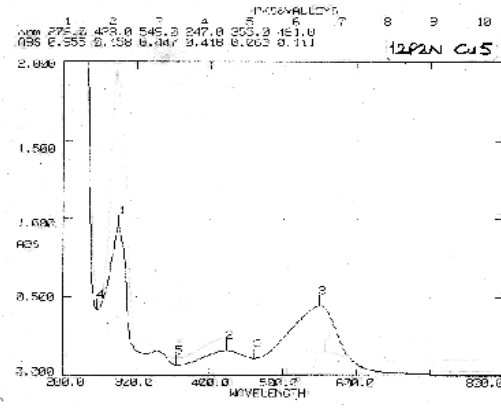
Şekil 4.28. CTAB'nin sırasıyla suda (a); Cu^{2+} (b) ve Cd^{2+} (c) varlığında pH= 5'teki absorpsiyon spektrumları



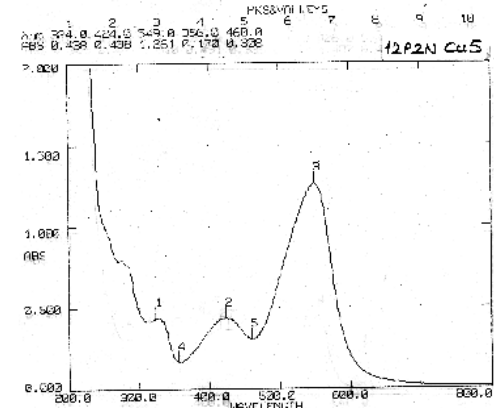
(a) TX100



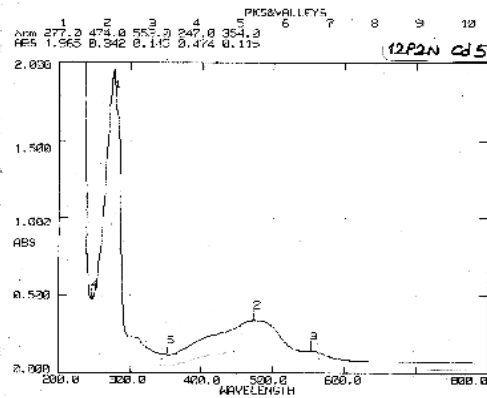
(b) CTAB



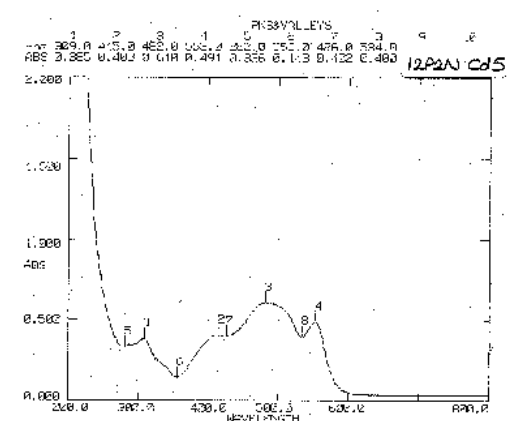
(c) TX100



(d) CTAB



(e) TX100



(f) CTAB

Şekil 4.29. 12P2N'nin TX100 (a), CTAB (b); TX100 + Cu^{2+} (c), TX100 + Cd^{2+} (d), CTAB + Cu^{2+} (e); CTAB + Cd^{2+} (f); varlığında pH=5'teki absorpsiyon spektrumları

Çizelge 4.16. pH = 5'te Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile TX100 ve CTAB varlığında etkileşim farklılığı gösteren kompleksleştiriciler, farklar ve farklılık dereceleri

Ligand	Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ ile Etkileşim Farklılığının Gözlenme Durumu	
	TX100	CTAB
12P2N	+ abs. ve pik farkı	++ abs. ve pik farkı
246T2PT	—	+ pik farkı
AB10B	+ abs. farkı	+ abs. farkı
CALCA	+ abs. ve pik farkı	+ abs. ve pik farkı
CAL	+ pik farkı	++ abs. ve pik farkı
COR	—	+ abs. farkı
DZ	—	++ abs. ve pik farkı
ECST	+ abs. farkı	+ pik farkı
INCAR	++ abs. ve pik farkı	++ pik farkı
NEOC	—	+ abs. ve pik farkı
NTR	—	+ pik farkı
OG	+ abs. farkı	—
PS	+ abs. farkı	+ abs. farkı
ZNCN	++ abs. ve pik farkı	+ pik farkı

4.4. SDS Varlığında MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} Ayırımı İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

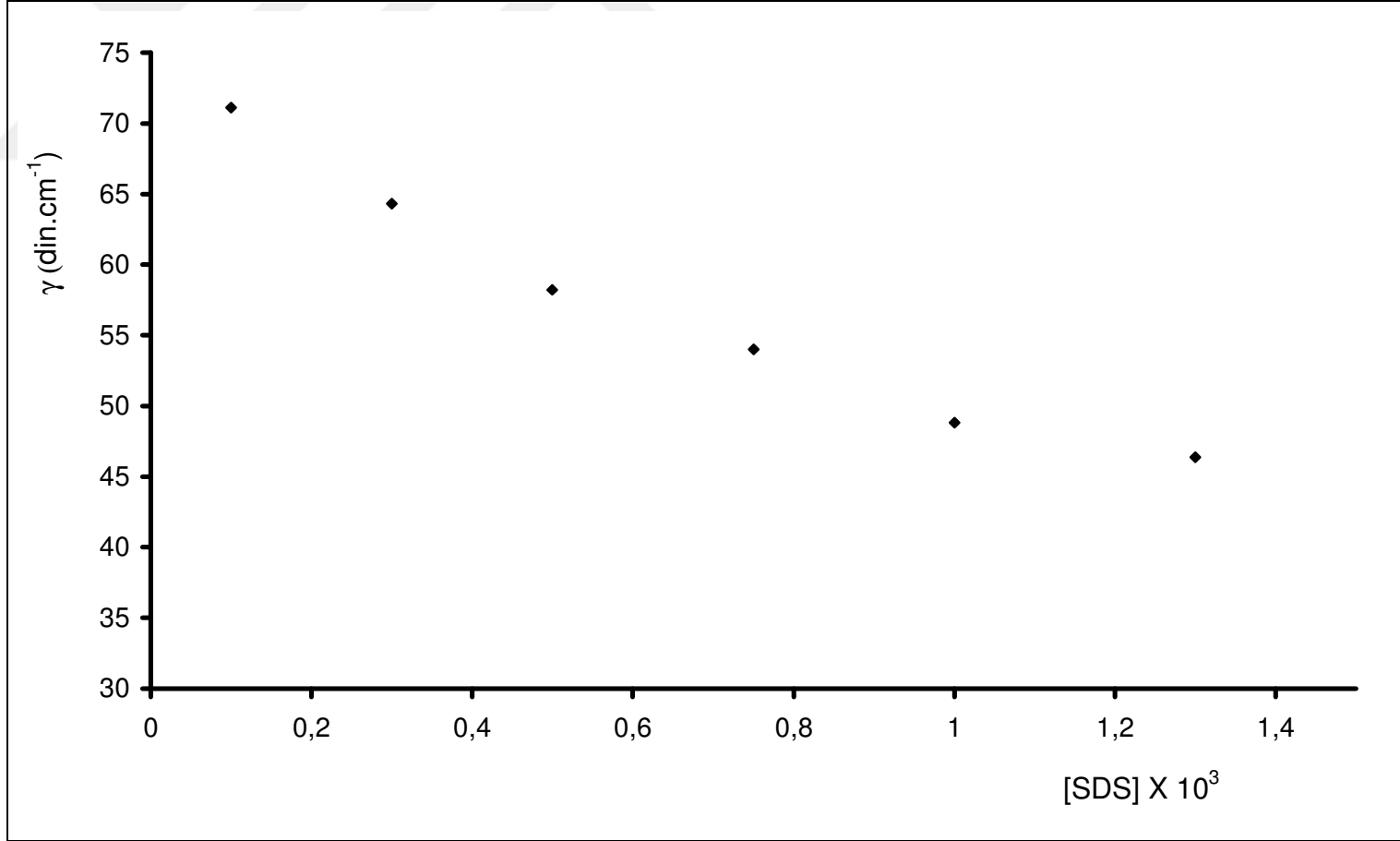
4.4.1. Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile ligand yokluğunda ayırımı için optimum SDS derişiminin belirlenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında misel destekli ultrafiltrasyon (MDUF) denemeleri gerçekleştirilmiştir. Ancak bu denemelere geçilmeden önce, MDUF işleminde elde edilecek süzüntülerden yüzey gerilimi (γ) ölçümleri ile YA tayini yapılması gerekeceğinden [SDS]- γ kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Çalışmanın ilk safhalarında SDS'nin kmd'sinden daha düşük derişimleri için çizilmiş olan kalibrasyon grafiğine (Şekil 4.10) ilaveten; MDUF işleminde elde edilecek süzüntüler Cu^{2+} iyonu içerebileceğinden ve Cu^{2+} varlığının SDS'nin kmd'ni düşürdüğü çalışmamızın önceki safhalarında belirlenmiş olduğundan, süzüntülerden SDS tayinini daha duyarlı yapabilmek amacıyla $5,00 \times 10^{-4}$ M (Şekil 4.30) ve $2,00 \times 10^{-4}$ M (Şekil 4.31) Cu^{2+} varlığında çalışılarak SDS'nin kmd değerinden daha düşük derişimler için iki ayrı kalibrasyon grafiği daha çizilmiştir. Bu grafiklerin çiziminde kullanılan değerler Çizelge 4.17'de verilmiştir.

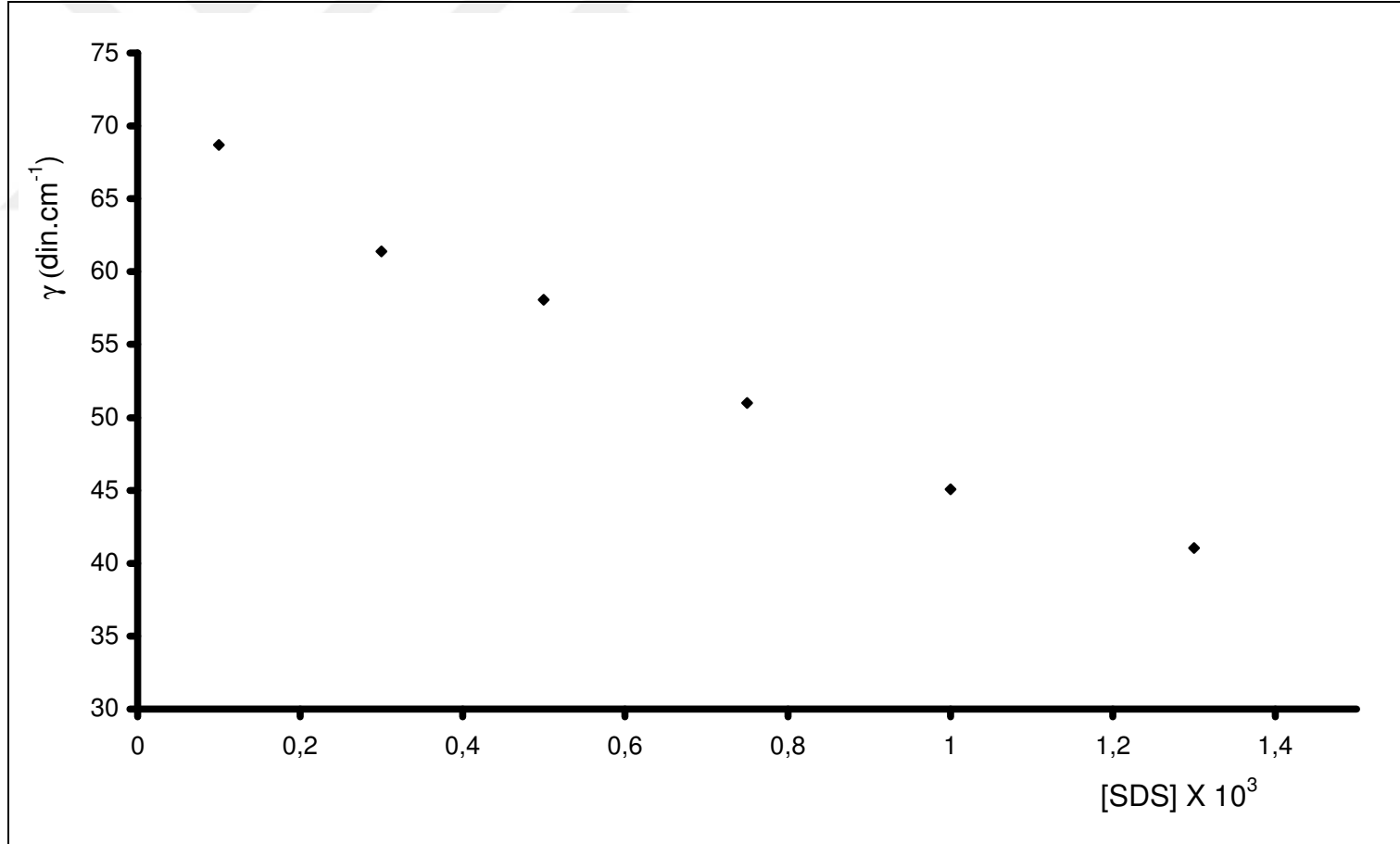
MDUF denemelerinin ilk safhasında SDS miselleri varlığında çalışılmış ve sulu ortamdan Cu^{2+} uzaklaştırma etkinliğinin SDS derişimine bağıllığı incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalar ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18'de ve Çizelge 4.18'deki değerlerle çizilen [SDS]-%R grafiği Şekil 4.32' de verilmiştir. Şekil 4.32' in incelenmesi ile ortamdaki Cu^{2+} iyonlarının MDUF yöntemi ile ayırımının ortamda kmd'nin yaklaşık 10 katının üzerindeki derişimlerde SDS bulundurulması ile tam olarak sağlanabileceği görülmüştür.

Çizelge 4.17. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M ve $2,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığında değişimi

Deney No	[SDS] $\times 10^3$	[Cu^{2+}] $\times 10^4$	$\gamma \times 10^3$ (N.m^{-1})
1	0,10	5,00	68,69
2	0,30	5,00	61,39
3	0,50	5,00	58,08
4	0,75	5,00	54,64
5	1,00	5,00	45,06
6	1,30	5,00	41,06
7	1,70	5,00	40,03
8	2,00	5,00	39,29
9	3,00	5,00	37,84
10	0,10	5,00	71,12
11	0,30	2,00	64,03
12	0,50	2,00	58,20
13	0,75	2,00	54,95
14	1,00	2,00	48,82
15	1,30	2,00	46,36
16	1,70	2,00	45,47
17	2,00	2,00	43,84
18	3,00	2,00	41,34



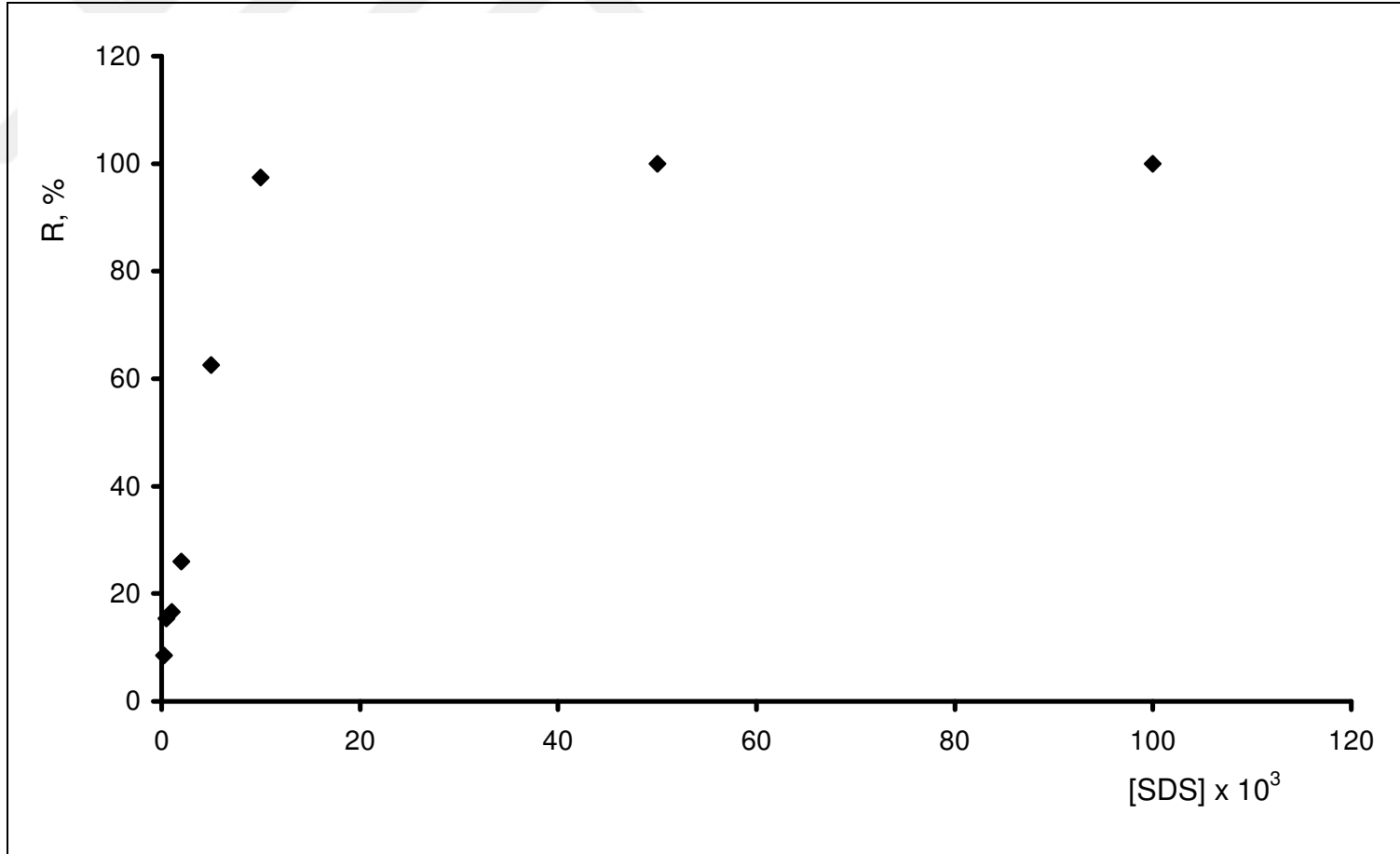
Şekil 4.30. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5 \times 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$ varlığında SDS derişimine bağılılığı



Şekil 4.31. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $2 \times 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$ varlığında SDS derişimine bağılılığı

Çizelge 4.18.MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına SDS derişiminin etkisi

Deney No	$[\text{SDS}]_0 \times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0 \times 10^4$	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$[\text{SDS}] \times 10^4$	$\frac{[\text{SDS}]_0}{[\text{Cu}]_0}$	R (%)
1	0,25	5,00	29,07	0,80	0,5	8,48
2	0,50	5,00	26,87	2,80	1,0	15,42
3	1,00	5,00	26,50	5,60	2,0	16,53
4	2,00	5,00	23,50	6,80	4,0	26,03
5	5,00	5,00	11,90	9,60	10,0	62,54
6	10,00	5,00	0,81	14,40	20,0	97,45
7	50,00	5,00	-	38,00	100,0	100,00
8	99,50	5,00	-	38,00	199,0	100,00



Şekil 4.32. MDUF ile pH=5'te Cu²⁺ ayırımına SDS derişiminin etkisi

4.4.2. Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile pH=5'te ayırımını kolaylaştıran ligandların ve optimum SDS ve ligand derişimlerinin belirlenmesi

Bölüm 4.2.1'deki çalışmalarla Cu^{2+} ayırımını sağlayan SDS derişimlerinin belirlenmesinden sonra MDUF yardımı ile sulu ortamlardan Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının seçimli olarak ayırımını sağlayabilmek amacı ile çalışmanın önceki safhalarında gerçekleştirilen ve Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının çeşitli kompleksleştiricilerle YAM varlığındaki etkileşimlerinin incelendiği çalışmalarda (Bkz. 4.3.1) elde edilen sonuçlara dayanılarak deneyler yapılmıştır. Öncelikle SDS varlığında pH=5'te gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları değerlendirilmiş ve denenen 20 ligand içinden söz konusu koşullarda Cd^{2+} ile etkileşmeyip Cu^{2+} ile etkileşen, bu nedenle de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımı bakımından en fazla etkili olabileceği düşünülen 10 ligand ve Cd^{2+} ile pH=1 ve 3'te etkileşmeyen, 5'te etkileşmeye başlayıp pH=7 ve 9'da etkileşen 12P2N kullanılarak bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların sulu ortamdan Cu^{2+} ayırımına etkisi $5,00 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında incelenmiştir. SDS'nin derişimi Şekil 4.32'deki Cu^{2+} ayırımına SDS derişiminin etkisini gösteren grafiğin incelenmesiyle seçilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalar ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmiştir. Çizelge 4.19'daki sonuçlar incelendiğinde denenen kompleksleştiriciler içinden Cu^{2+} ayırımını sağlamada en etkili olanların 246T2PT, CAL, CALCA, ZNCN ve 12P2N oldukları görülmüştür.

Elde edilen bu sonuçlara dayanılarak bu 5 ligandın Cu^{2+} ayırımına etkileri sabit derişimlerde SDS ($5,00 \times 10^{-3}$ M) ve Cu^{2+} ($5,00 \times 10^{-4}$ M, 31,76 mg/L) varlığında ligandların derişimlerine bağlı olarak daha ayrıntılı olarak incelenmiş ve Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayan ligand derişimleri belirlenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalar ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20'de görülmektedir.

Çizelge 4.20'deki sonuçların incelenmesi ile denenen ligandlar içinden Cu^{2+} ayırımı etkinliğini arttırmak bakımından en etkin olanının Cu^{2+} ayırımını en

düşük derişimde tam olarak sağlayabilen 246T2PT olduğu sonucuna varılmıştır. Buna dayanılarak çalışmanın bundan sonraki safhasında 246T2PT'nin Cu^{2+} iyonunun MDUF ile Cu^{2+} ayırımına etkisi SDS derişimine bağılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmiştir. Çizelge 4.21'deki sonuçlar değerlendirildiğinde Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayabilmek için $7,00 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında $1,00 \times 10^{-4}$ M; $8,00 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında $1,66 \times 10^{-5}$ M; $9,00 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında $2,66 \times 10^{-7}$ M; $1,00 \times 10^{-2}$ M SDS varlığında ise $6,66 \times 10^{-8}$ M ligand varlığının yeterli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19. MDUF ile pH =5'te Cu^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi

Deney No	[SDS] ₀ $\times 10^3$	[Cu^{2+}] ₀ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	(Cu^{2+}) _s Derişimi (mg/L)	R (%)
1	5,00	5,00	246T2PT	-	100,00
2	5,00	5,00	INCAR	6,53	79,45
3	5,00	5,00	44NPR	7,49	76,42
4	5,00	5,00	CAL	-	100,00
5	5,00	5,00	AB10B	2,84	91,06
6	5,00	5,00	OG	6,58	79,28
7	5,00	5,00	PS	6,09	80,84
8	5,00	5,00	CALCA	-	100,00
9	5,00	5,00	MO	7,24	77,21
10	5,00	5,00	ZNCN	-	100,00
11	5,00	5,00	12P2N	-	100,00

Çizelge 4.20. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici derişiminin etkisi

Deney No	[SDS] ₀ x 10 ³	[Cu ²⁺] ₀ x 10 ⁴	Ligand ve derişimi (M)	(Cu ²⁺) _s Derişimi (mg/L)	R (%)
1	5,00	5,00	246T2PT 3,33 x 10 ⁻⁵	1,21	96,19
2	5,00	5,00	246T2PT 6,66 x 10 ⁻⁵	0,59	98,14
3	5,00	5,00	246T2PT 1,66 x 10 ⁻⁴	-	100,00
4	5,00	5,00	CAL 3,33 x 10 ⁻⁵	6,32	80,11
5	5,00	5,00	CAL 1,66 x 10 ⁻⁴	2,64	91,69
6	5,00	5,00	CAL 3,33 x 10 ⁻⁴	-	100,00
7	5,00	5,00	CALCA 3,33 x 10 ⁻⁵	6,22	80,42
8	5,00	5,00	CALCA 1,66 x 10 ⁻⁴	4,96	84,38
9	5,00	5,00	CALCA 3,33 x 10 ⁻⁴	4,76	85,02
10	5,00	5,00	CALCA 6,66 x 10 ⁻⁴	-	100,00
11	5,00	5,00	ZNCN 3,33 x 10 ⁻⁵	8,97	71,76
12	5,00	5,00	ZNCN 1,66 x 10 ⁻⁴	4,15	86,93
13	5,00	5,00	ZNCN 3,33 x 10 ⁻⁴	3,95	87,56
14	5,00	5,00	ZNCN 6,66 x 10 ⁻⁴	-	100,00
15	5,00	5,00	12P2N 3,33 x 10 ⁻⁵	6,48	79,60
16	5,00	5,00	12P2N 6,66 x 10 ⁻⁵	5,86	81,55
17	5,00	5,00	12P2N 1,66 x 10 ⁻⁴	5,22	83,57
18	5,00	5,00	12P2N 3,33 x 10 ⁻⁴	2,93	90,77
19	5,00	5,00	12P2N 6,66 x 10 ⁻⁴	1,29	95,93
20	5,00	5,00	12P2N 9,99 x 10 ⁻⁴	-	100,00

Çizelge 4.21. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının SDS derişimine bağıllığı

Deney No	$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[246T2PT]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R (%)
1	7,00	5,00	$3,33 \times 10^{-5}$	1,59	94,99
2	7,00	5,00	$6,67 \times 10^{-5}$	0,47	98,52
3	7,00	5,00	$1,00 \times 10^{-4}$	-	100,00
4	8,00	5,00	$3,33 \times 10^{-5}$	-	100,00
5	8,00	5,00	$1,66 \times 10^{-5}$	-	100,00
6	8,00	5,00	$1,25 \times 10^{-5}$	0,31	99,02
7	8,00	5,00	$8,33 \times 10^{-6}$	0,83	97,38
8	9,00	5,00	$4,17 \times 10^{-6}$	-	100,00
9	9,00	5,00	$2,08 \times 10^{-6}$	-	100,00
10	9,00	5,00	$1,04 \times 10^{-6}$	-	100,00
11	9,00	5,00	$5,17 \times 10^{-7}$	-	100,00
12	9,00	5,00	$2,66 \times 10^{-7}$	-	100,00
13	9,00	5,00	$1,66 \times 10^{-7}$	0,85	97,32
14	9,00	5,00	$1,33 \times 10^{-7}$	2,22	93,00
15	10,00	5,00	$8,33 \times 10^{-8}$	-	100,00
16	10,00	5,00	$6,66 \times 10^{-8}$	-	100,00
17	10,00	5,00	$5,00 \times 10^{-8}$	0,52	98,36

4.5. SDS Varlığında MDUF ile pH=5'te Cd²⁺ Ayırımı İçin Optimum Koşulların Belirlenmesi Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

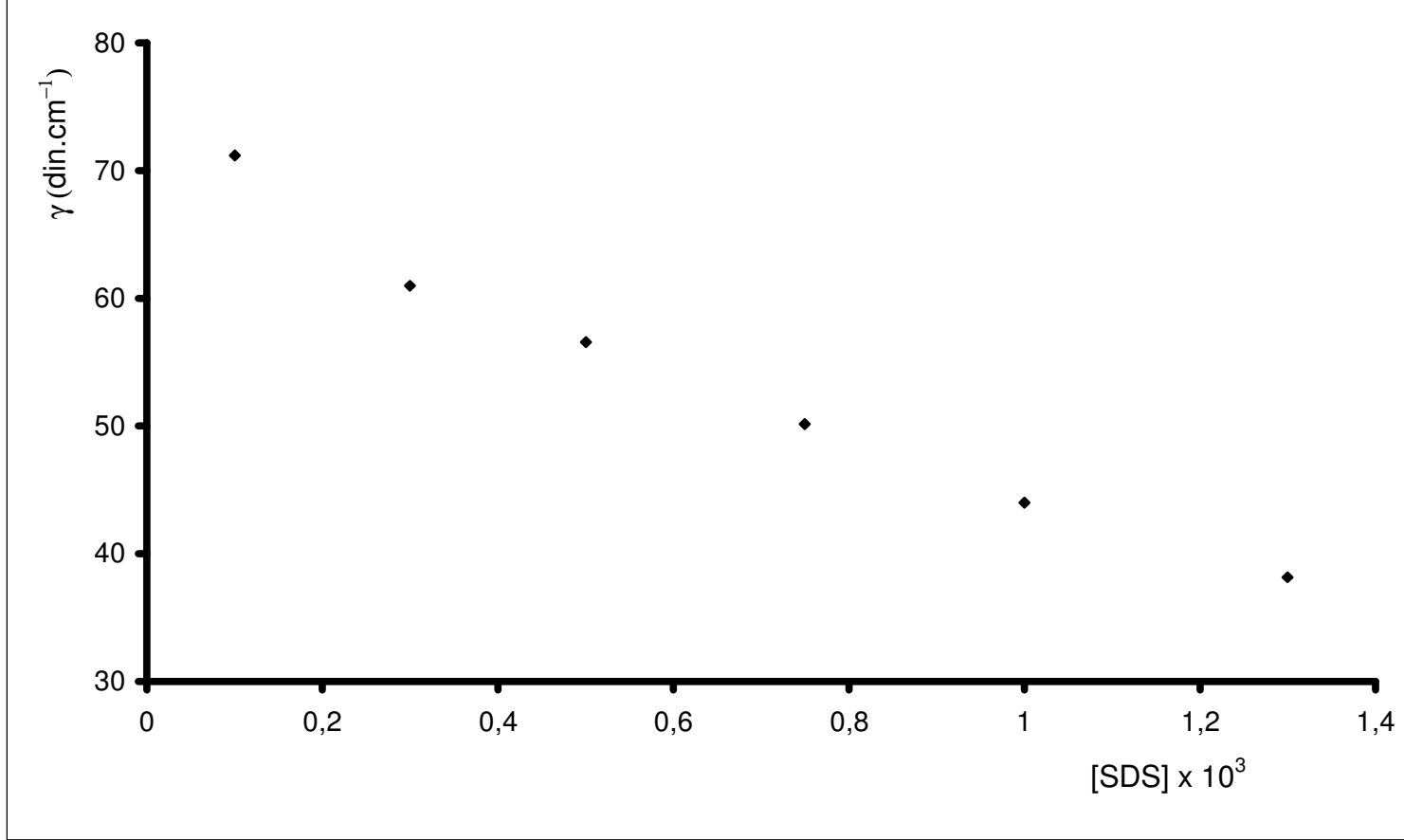
4.5.1. Cd²⁺ iyonlarının MDUF ile ligand yokluğunda ayırımı için optimum SDS derişiminin belirlenmesi

Çalışmanın bu safhasında ilk olarak MDUF işleminde elde edilecek süzüntülerden yüzey gerilimi (γ) ölçümleri ile YAM tayini yapılması gerekeceğinden ve Cd²⁺ varlığının SDS'nin kmd'ni düşürdüğü çalışmamızın önceki safhalarında belirlenmiş olduğundan, süzüntülerden SDS tayinini daha duyarlı yapabilmek amacıyla $5,00 \times 10^{-4}$ M (Şekil 4.33) ve $2,00 \times 10^{-4}$ M (Şekil 4.34) Cd²⁺ varlığında çalışılarak SDS'nin kmd değerinden daha düşük derişimleri için iki ayrı kalibrasyon grafiği daha çizilmiştir. Bu grafiklerin çiziminde kullanılan değerler Çizelge 4.22'de verilmiştir.

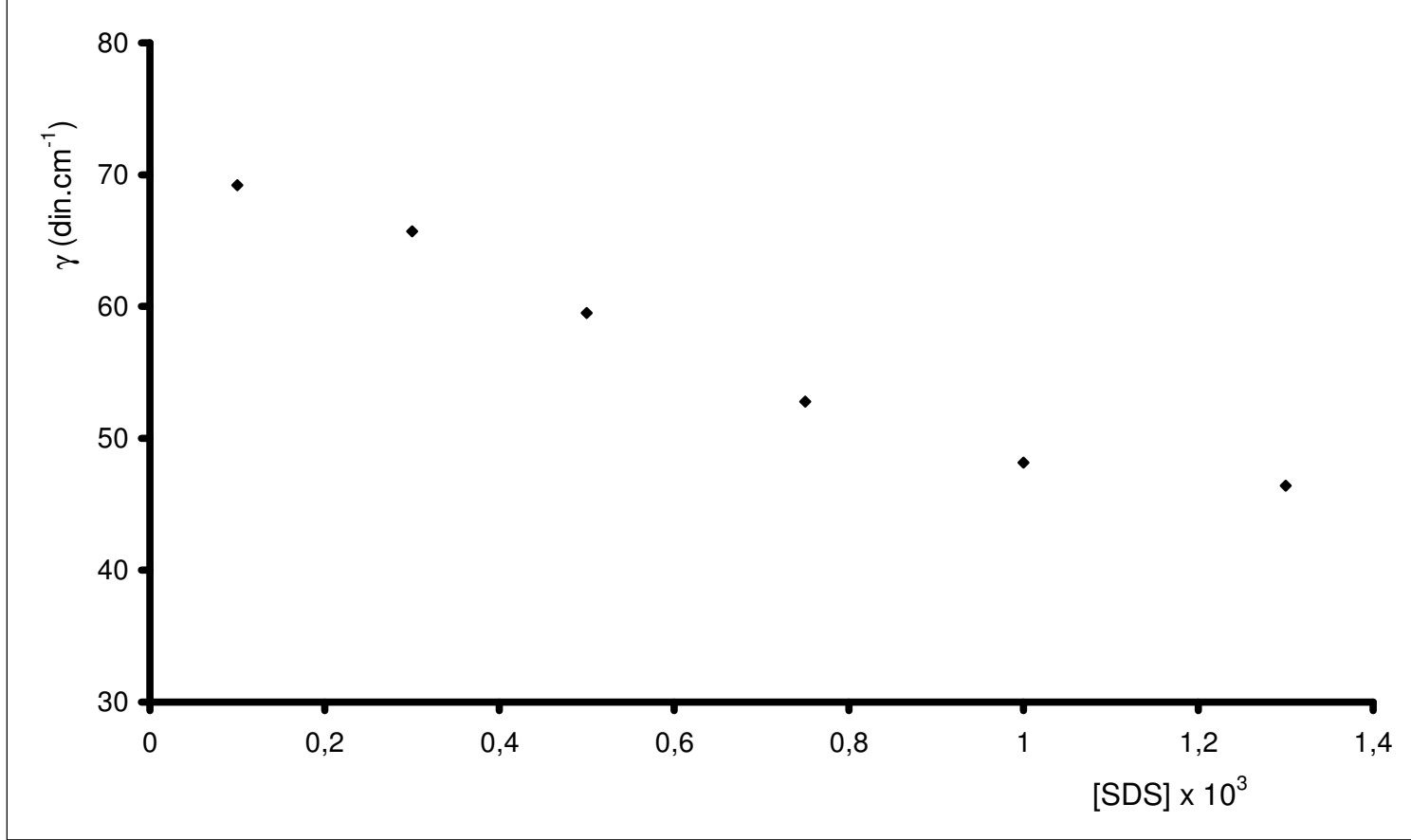
Sulu ortamdan Cd²⁺ uzaklaştırma etkinliğinin SDS derişimine bağıllığını incelemek amacı ile gerçekleştirilen çalışmalar ve bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de ve Çizelge 4.23'deki değerlerle çizilen [SDS]-%R grafiği Şekil 4.35' de verilmiştir. Şekil 4.35' in incelenmesi ile ortamdaki Cd²⁺ iyonlarının MDUF yöntemi ile ortamda $4,0 \times 10^{-1}$ M derişiminde SDS bulundurulması ile % 95,24 oranında uzaklaştırılabileceği görülmüştür.

Çizelge 4.22. SDS çözeltisinin yüzey geriliminin $5,00 \times 10^{-4}$ M ve $2,00 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında değişimi

Deney No	[SDS] $\times 10^3$	[Cd^{2+}] $\times 10^4$	$\gamma \times 10^3$ (N.m^{-1})
1	0,10	5,00	69,67
2	0,30	5,00	59,14
3	0,50	5,00	51,59
4	0,75	5,00	47,59
5	1,00	5,00	46,80
6	1,30	5,00	45,78
7	1,70	5,00	41,74
8	2,00	5,00	39,33
9	3,00	5,00	35,38
10	0,10	2,00	69,19
11	0,30	2,00	65,72
12	0,50	2,00	59,52
13	0,75	2,00	49,79
14	1,00	2,00	48,14
15	1,30	2,00	46,41
16	1,70	2,00	43,52
17	2,00	2,00	43,06
18	3,00	2,00	39,65



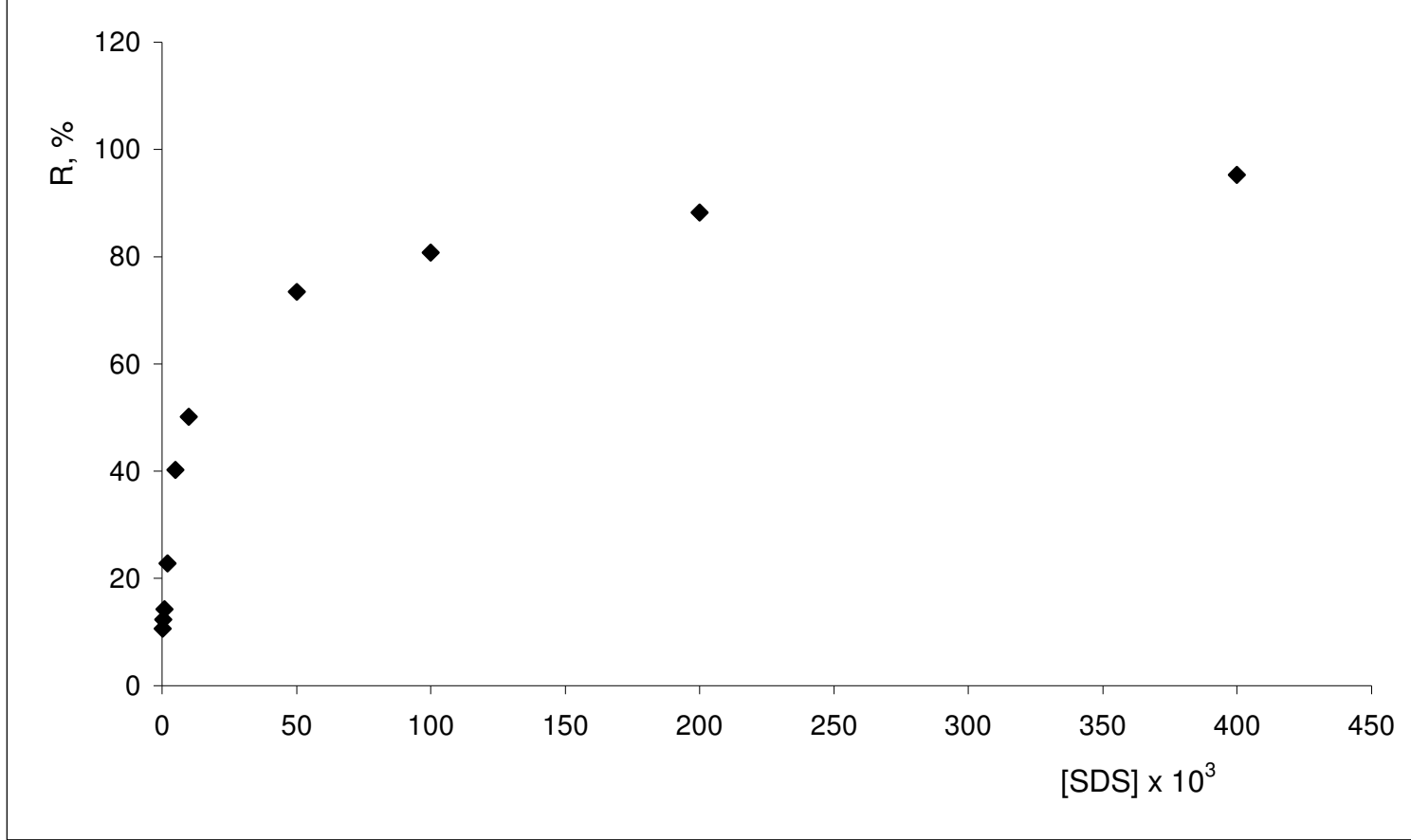
Şekil 4.33. $5,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında kalibrasyon grafiği



Şekil 4.34. $2,0 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığında kalibrasyon grafiği

Çizelge 4.23. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS derişiminin etkisi

Deney No	$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^2$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$[\text{SDS}]_0$ $[\text{Cd}]_0$	R (%)
1	0,025	5,00	50,20	0,50	10,67
2	0,050	5,00	49,30	1,0	12,28
3	0,100	5,00	48,20	2,0	14,23
4	0,200	5,00	43,40	4,0	22,77
5	0,500	5,00	33,60	10,0	40,22
6	1,000	5,00	28,00	20,0	80,11
7	5,000	5,00	14,90	100,0	73,48
8	9,950	5,00	10,80	199,0	80,78
9	20,00	5,00	6,63	400,0	88,20
10	40,00	5,00	2,67	800,0	95,20



Şekil 4.35. MDUF ile pH=5'te Cd²⁺ ayırımına SDS derişiminin etkisi

4.5.2. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar

MDUF ile Cu^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisinin incelenmesinin Bölüm 4.4.2'deki çalışmalarla tamamlanmasından sonra pH=5'te Cd^{2+} ile etkileştikleri daha önceki çalışmalarla (Bkz. Bölüm 4.3.1) belirlenmiş olan 12P2N, MR, NTR ve ECST'nin 10^{-2} M SDS varlığında Cd^{2+} ayırımına etkileri incelenmiştir. SDS için 10^{-2} M derişimi Cd^{2+} ayırımının ligand yokluğunda SDS derişimine bağıllığını gösteren Şekil 4.35'deki grafiğin değerlendirilmesi ile seçilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Çizelge 4.24'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.24'ün incelenmesi ile etkisi incelenen bu dört ligand içinden Cd^{2+} ayırımında en etkili olanın 12P2N olduğu belirlendiğinden 12P2N varlığında bir seri çalışma daha gerçekleştirilmiştir. Sonuçları Çizelge 4.25'te verilen bu çalışmalarda ortamdaki Cd^{2+} iyonlarının tam ayırımını sağlayabilecek 12P2N derişimi değişik SDS derişimleri için belirlenmiştir. Çizelge 4.25'te verilen sonuçlar $5,00 \times 10^{-2}$ M SDS varlığında ortamda $1,66 \times 10^{-3}$ M 12P2N bulundurulması ile Cd^{2+} iyonlarının ortamdaki tam olarak ayırımı sağlanabileceği göstermektedir. $1,00 \times 10^{-2}$ M SDS varlığında Cd^{2+} ayırımını tam olarak sağlayabilecek 12P2N miktarı elimizde mevcut 12P2N maddesinin miktarının yetersiz olması nedeniyle belirlenememiştir.

Çizelge 4.24. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi

Deney No	$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R (%)
1	5,00	5,00	12P2N	9,10	83,80
2	5,00	5,00	ECST	20,00	64,41
3	5,00	5,00	MR	16,00	71,53
4	5,00	5,00	NTR	17,00	69,75

Çizelge 4.25. MDUF ile pH=5'te Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 12P2N miktarının SDS derişimine bağıllığı

Deney No	$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{12P2N}]$	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R (%)
1	10,00	5,00	$1,67 \times 10^{-3}$	7,9700	85,82
2	10,00	5,00	$2,00 \times 10^{-3}$	7,7700	86,17
3	10,00	5,00	$2,33 \times 10^{-3}$	7,4000	86,83
4	43,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0001	99,99
5	50,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	100,00

4.6. MDUF ile pH=5'te Cu²⁺ Ayırımına Ligand Etkisinin CTAB Varlığında İncelenmesi

Sonuçları Bölüm 4.4.2'de verilen çalışmalarla SDS varlığında Cu²⁺ ayırımını sağlamada en etkin ligandların belirlenmesinden sonra Cu²⁺ ayırımını sağlamada CTAB varlığında en etkin olacak ligandın belirlenebilmesi için Bölüm 4.4.2.'deki derişim koşullarında (5,00 x 10⁻³ M CTAB, 5,00 x 10⁻⁴ M Cu²⁺ (31,76 mg/L) ve 10⁻³ M ligand varlığında) bir dizi çalışma gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmalarda çalışmanın önceki bölümlerinde (Bkz. Bölüm 4.3.2) CTAB varlığında pH=5'te Cu²⁺ ve Cd²⁺ ile absorbans grafiklerinde pik farkı şeklinde etkileşim farklılığı gösterdiği belirlenmiş olan kompleksleştiricilerin CTAB varlığında Cu²⁺ ayırımına etkileri incelenmiştir. Bu amaçla 246T2PT, 12P2N, CAL, CALCA, DZ, ECST, INCAR, NEOC, NTR ve ZNCN varlığında gerçekleştirilen çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.26.'da verilmiştir.Çizelge 4.26.'daki sonuçlar incelendiğinde etkisi incelenen ligandların CTAB varlığında Cu²⁺ iyonlarının MDUF ile alıkonulmasını büyük ölçüde sağlayabildikleri görülmektedir. Böyle yüksek alıkonulma katsayılarının elde edilmesi; CTAB misellerinin (+) yüklü olmaları nedeni ile CTAB miselleri ile Cu²⁺ iyonları arasında elektrostatik etkileşim olması beklenemeyeceği için ancak Cu²⁺ - ligand komplekslerinin hidrofobik etkileşimlerle CTAB miselleri içinde çözünürleştirilerek CTAB misellerine bağlanmaları ile açıklanabilir.

Çizelge 4.26. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi

Deney No	[CTAB] ₀ x 10 ³	[Cu ²⁺] ₀ x 10 ⁴	10 ⁻³ M Ligand	(Cu ²⁺) _s Derişimi (mg/L)	R _{Cu} (%)
1	5,00	5,00	246T2PT	0,0004	99,99
2	5,00	5,00	12P2N	0,2170	99,61
3	5,00	5,00	CALCA	0,0737	99,76
4	5,00	5,00	CAL	0,0158	99,95
5	5,00	5,00	DZ	0,8980	97,17
6	5,00	5,00	ECST	0,1661	99,47
7	5,00	5,00	INCAR	0,1390	99,56
8	5,00	5,00	NEOC	1,9141	93,97
9	5,00	5,00	NTR	0,2380	99,25
10	5,00	5,00	ZNCN	0,0116	99,63

Çizelge 4.19 (Bkz. Bölüm 4.4.2) ile Çizelge 4.26 birarada değerlendirildiklerinde MDUF ile Cu^{2+} ayırımını sağlamak bakımından ligandların etkinlik sıralarının anyonik SDS miselleri ve katyonik CTAB miselleri varlığında aynı olduğu ve ayrıca bu ligandların Cu^{2+} ayırımındaki etkinliklerinin de yakın olduğu görülmektedir. Bu durum Me iyonlarının miseller ile etkileşimlerinin yalnızca kompleksleri yolu ile olduğunu ve oluşan komplekslerin de yüksüz olduklarını göstermektedir. Buna göre komplekslerin misellerle etkileşiminin elektrostatik olmadığı ve komplekslerin misellere bağlanmalarındaki temel etkenin hidrofobik etkileşimler olduğu sonucuna varılabilir.

4.7. MDUF ile pH=5'te Cu²⁺ Ayırımına Ligand Etkisinin TX100 Varlığında İncelenmesi

Cu²⁺ iyonunun sulu ortamlardan MDUF ile uzaklaştırılabilmesi için anyonik SDS varlığındaki optimum koşulların belirlenmesinden sonra Cu²⁺ ayırımına noniyonik TX100 varlığının etkisi incelenmiştir. Bu amaçla çalışmanın önceki safhalarında TX100 varlığında pH = 5'te Cu²⁺ ve Cd²⁺ içeren ortamlarda çizilmiş olan absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi ile ulaşılan sonuçlar (Bkz. Bölüm 4.3.2.) değerlendirilmiş ve etkisi incelenen 20 ligand arasından TX100 varlığında Cu²⁺ ve Cd²⁺ ile etkileşimlerinin farklı olduğu belirlenen AB10B, 12P2N, INCAR, CALCA, CAL ve ZNCN'un Cu²⁺ ayırımına etkileri incelenmiştir.

Bu amaçla $5,00 \times 10^{-3}$ M TX100, $5,00 \times 10^{-4}$ M (31,76 mg/L) Cu²⁺ ve $1,00 \times 10^{-3}$ M ligand varlığında gerçekleştirilen MDUF işlemleri sonucunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.27'de gösterilmiştir. Çizelge 4.27'nin incelenmesiyle etkinliği araştırılan bu 6 ligand içinden Cu²⁺ ayırımını sağlamak bakımından en etkili olanın CAL olduğu belirlenmiştir. Ancak CAL noniyonik TX100 varlığında anyonik SDS ve katyonik CTAB varlığında olduğu kadar etkin olamamaktadır. Benzer durum etkisi incelenen diğer ligandlar için de geçerlidir. (Bkz. Çizelge 4.19 ve Çizelge 4.26). Alıkonulma katsayılarının hem anyonik SDS ve hem de katyonik CTAB varlığında noniyonik TX100 varlığındakine nazaran daha yüksek oluşu hidrofobik etkileşimlere ilaveten moleküler orbitallerinin HOMO ve LUMO bölgelerinin sırasıyla CTAB ve SDS ile etkileşimleri ve böylece misel içinde çözünürleşmelerinin daha etkin olarak gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

Çizelge 4.27. MDUF ile pH= 5'te Cu^{2+} ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi

Deney No	$[\text{TX100}]_0$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Değişimi (mg/L)	R (%)
1	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	12P2N	21,60	32,01
2	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	AB10B	23,10	27,28
3	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	CALCA	12,03	62,13
4	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	CAL	3,22	89,86
5	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	INCAR	28,96	8,99
6	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	ZNCN	5,92	81,14

4.8. MDUF Yöntemi ile Sulu Ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} Seçimli Ayırımını Sağlayabilmek Amacıyla Gerçekleştirilen Çalışmalar

4.8.1. MDUF Yöntemi ile Sulu Ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} Seçimli Ayırımını Sağlayabilmek Amacıyla pH=5'te Gerçekleştirilen Çalışmalar

Sulu ortamda yalnız bulunan Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının MDUF yöntemi ile ligand yokluğunda ve varlığında ortamdan ayrılabilmesi için optimum koşulların belirlenmesinden sonra çalışmamızın temel amacı olan sulu ortamdan Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının seçimli ayırımını sağlayabilmek amacı ile misellerin yük etkilerinden ve ligand etkisinden ne şekilde yararlanılabileceği araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen çalışmalarda YAM ($5,00 \times 10^{-3}$ M), Cu^{2+} ($5,00 \times 10^{-4}$ M, 31,76 mg/L), Cd^{2+} ($5,00 \times 10^{-4}$ M, 56,20 mg/L) ve ligand ($1,00 \times 10^{-3}$ M) derişimleri çalışmanın daha önceki safhalarında Cu^{2+} ve Cd^{2+} çözeltileri ile gerçekleştirilen derişimlerde tutulmuştur. Bu çalışmalar sonucunda pH=5'te SDS, CTB ve TX100 varlığında çalışılarak elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.28, Çizelge 4.29 ve Çizelge 4.30'da verilmiştir. Bu çizelgelerdeki sonuçların bir arada değerlendirilmesi ile MDUF yöntemi ile Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlamak bakımından en etkin YA'in CTAB olduğu görülmektedir. Bu sonucun CTAB misellerinin yük etkisi ile sağlanabileceği değerlendirilmektedir. Çünkü bu çalışmalarda seçilen ligandlar Cd^{2+} ile etkileşmeyen fakat Cu^{2+} ile kompleksleşen ligandlardır. Ligandların Cu^{2+} ile oluşturdıkları kompleksler hidrofobik etkileşimlerle ve molekül içindeki elektron bulutları vasıtası ile CTAB miselleri tarafından çözünürleştirilirken; bu ligandlarla kompleks oluşturmayan , dolayısı ile ortamda serbest katyon olarak kalan Cd^{2+} iyonları (+) yüklü CTAB miselleri tarafından itilecek ve böylece MDUF işleminde süzüntüye geçeceklerdir. Böyle bir itme etkisi TX100 misellerince uygulanmayacağından en düşük ayırma etkinliği TX100 varlığında gerçekleşmiştir (Bkz. Çizelge 4.30). SDS varlığındaki sonuçlar da (Bkz. Çizelge 4.28) etkisi incelenen ligandların Cu^{2+} iyonlarıyla kompleksleşmesi fakat Cd^{2+} iyonları ile kompleksleşmemesi ile açıklanabilir. SDS varlığında Cd^{2+} için gözlenen alıkonulma katsayılarının

CTAB varlığındakinden büyük oluşu ise zıt yüklü SDS misellerinin yük etkisi göstermesi ile açıklanabilir.

Çizelge 4.28. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	0,03	50,67	99,91	9,84
5,00	5,00	5,00	INCAR	13,03	46,20	58,98	17,79
5,00	5,00	5,00	44NPR	11,80	50,10	62,85	10,85
5,00	5,00	5,00	CAL	0,08	52,70	99,74	6,22
5,00	5,00	5,00	AB10B	10,07	53,50	68,30	4,80
5,00	5,00	5,00	OG	13,26	46,80	58,26	16,72
5,00	5,00	5,00	PS	13,86	44,80	56,37	20,28
5,00	5,00	5,00	CALCA	0,75	47,10	97,64	16,19
5,00	5,00	5,00	MO	10,83	50,50	65,91	10,14
5,00	5,00	5,00	ZNCN	2,13	51,30	93,29	9,55
5,00	5,00	5,00	12P2N	0,38	36,80	98,80	34,52
5,00	5,00	5,00	ECST	3,01	51,00	90,52	9,25
5,00	5,00	5,00	MR	10,97	48,60	65,47	13,52
5,00	5,00	5,00	NTR	12,53	48,00	60,56	12,80

Çizelge 4.29. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	0,0093	55,45	99,97	1,34
5,00	5,00	5,00	12P2N	0,1670	54,75	99,47	2,58
5,00	5,00	5,00	CALCA	0,1160	54,35	99,63	3,29
5,00	5,00	5,00	CAL	0,0368	51,35	99,89	8,63
5,00	5,00	5,00	DZ	0,1143	50,39	99,64	10,34
5,00	5,00	5,00	ECST	0,0427	44,34	99,86	21,10
5,00	5,00	5,00	INCAR	0,1266	46,40	99,60	17,43
5,00	5,00	5,00	NEOC	0,5116	54,33	98,38	3,38
5,00	5,00	5,00	NTR	0,3813	53,10	98,79	5,51
5,00	5,00	5,00	ZNCN	0,0578	52,45	99,82	6,67

Çizelge 4.30 MDUF ile pH =5'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{TX100}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	12P2N	29,27	53,00	7,80	5,69
5,00	5,00	5,00	AB10B	30,40	54,35	4,31	3,29
5,00	5,00	5,00	CALCA	19,45	52,95	38,77	5,78
5,00	5,00	5,00	CAL	25,70	51,60	19,10	8,18
5,00	5,00	5,00	INCAR	28,50	52,35	10,28	6,85
5,00	5,00	5,00	ZNCN	10,56	50,85	66,76	9,51

Çizelge 4.28'deki sonuçlar incelendiğinde MDUF işlemi ile pH=5'te SDS varlığında Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamada en etkin ligandların 246T2PT, CAL ve ZNCN oldukları görülmektedir. Bu sonucun elde edilmesinden sonra bu ligandlarla bir seri çalışma daha gerçekleştirilerek $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayacak ligand derişimi ve $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand varlığında Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayacak SDS derişimi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.31 , Çizelge 4.32 ve Çizelge 4.33'de verilmiştir.

Çizelge 4.33'deki sonuçlar incelendiğinde $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında $6,6 \times 10^{-3}$ M ZNCN ile Cu^{2+} ayırımı tam olarak sağlanmaktadır. Ancak, ligand miktarının artırılması $[\text{Cd}^{2+}]_s$ miktarını azaltmakta yani seçimli ayırma olumsuz etki yapmaktadır. Ligand miktarının sabit tutularak SDS miktarının artırılması da seçimli ayırımı olumsuz etkilemektedir. Çizelge 4.31 ve Çizelge 4.32'deki sonuçlara göre ise $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayabilmek için gerekli CAL ve 246T2PT derişimi $3,3 \times 10^{-3}$ M'dir. $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand varlığında Cu^{2+} ayırımını tam olarak sağlayabilmek için ortamdaki SDS derişiminin 246T2PT, CAL ve ZNCN için sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ M, $1,3 \times 10^{-2}$ M ve $1,6 \times 10^{-2}$ M olması gerekmektedir. CAL ve 246T2PT ile gerçekleştirilen ve Çizelge 4.28'de sonuçları verilen çalışmalara göre sırasıyla ligand ve SDS derişimlerinin değiştirildiği bu iki grup çalışmanın sonuçları için de ZNCN ile gerçekleştirilen çalışmanın sonuçlarınıninkine benzer bir yorum yapılabilir. Ligand veya SDS derişiminin artırılması Cu^{2+} iyonlarının alıkonulma katsayılarının artmasını sağlarken Cd^{2+} iyonlarınıninkini de arttırmakta dolayısı ile seçimli ayırma olumsuz etki yapmaktadır.

Çizelge 4. 31. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının SDS derişimine bağılılığı

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[246T2PT]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$2,66 \times 10^{-3}$	0,0010	52,10	99,99	7,29
5,00	5,00	5,00	$3,33 \times 10^{-3}$	-	50,86	100,00	9,50
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0079	49,90	99,98	11,20
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	48,76	100,00	13,24

Çizelge 4. 32. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli CAL miktarının SDS derişimine Bağılılığı

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[CAL]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$1,66 \times 10^{-3}$	0,0450	48,60	99,86	13,52
5,00	5,00	5,00	$2,66 \times 10^{-3}$	0,0200	47,46	99,93	15,55
5,00	5,00	5,00	$3,33 \times 10^{-3}$	-	45,23	100,00	19,51
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0420	46,97	99,87	16,07
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	46,25	100,00	17,70

Çizelge 4.33. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli ZNCN miktarının SDS derişimine bağılılığı

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{ZNCN}]$	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$2,66 \times 10^{-3}$	0,1320	50,20	99,58	10,67
5,00	5,00	5,00	$3,33 \times 10^{-3}$	0,0620	49,06	99,80	12,70
5,00	5,00	5,00	$5,00 \times 10^{-3}$	0,0051	48,66	99,98	13,52
5,00	5,00	5,00	$6,66 \times 10^{-3}$	-	47,43	100,00	15,60
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,4500	48,90	98,58	12,98
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,1300	48,30	99,59	14,06
16,62	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	47,56	100,00	15,37

Çizelge 4.29'daki sonuçlar incelendiğinde MDUF işlemi ile pH=5'te CTAB varlığında Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamada en etkin ligandların 246T2PT, 12P2N ve CALCA oldukları görülmektedir. Bu ligandların varlığında gerçekleştirilen bir diğer çalışmada öncelikle $5,0 \times 10^{-3}$ M CTAB varlığında ligand derişiminin arttırılmasının ve sonra $1,0 \times 10^{-3}$ M ligand varlığında CTAB derişiminin arttırılmasının Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.34 , Çizelge 4.35 ve Çizelge 4.36 'da verilmiştir.

Çizelge 4.34. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 12P2N miktarının CTAB derişimine bağılılığı

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[12P2N]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$3,00 \times 10^{-3}$	0,0406	52,16	99,87	7,18
5,00	5,00	5,00	$5,00 \times 10^{-3}$	0,0216	50,60	99,90	9,96
5,00	5,00	5,00	$6,66 \times 10^{-3}$	-	49,17	100,00	12,52
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0656	54,63	99,79	2,79
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0300	53,53	99,91	4,75
16,62	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	51,90	100,00	7,65

Çizelge 4.35. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli CALCA miktarının CTAB derişimine bağılılığı

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[12P2N]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$3,00 \times 10^{-3}$	0,0973	50,63	99,69	9,91
5,00	5,00	5,00	$5,00 \times 10^{-3}$	0,0330	49,23	99,89	12,41
5,00	5,00	5,00	$6,66 \times 10^{-3}$	-	48,93	100,00	12,93
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0993	54,00	99,69	3,91
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	52,56	100,00	6,40
16,62	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0973	50,63	99,69	9,91

Çizelge 4.36. MDUF ile pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımında tam ayırımı sağlamak için gerekli 246T2PT miktarının CTAB derişimine bağılılığı

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	[246T2PT]	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	$1,66 \times 10^{-3}$	0,0063	48,76	99,98	13,23
5,00	5,00	5,00	$2,66 \times 10^{-3}$	0,0011	45,56	99,99	18,93
5,00	5,00	5,00	$3,33 \times 10^{-3}$	-	44,66	100,00	20,52
10,00	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	0,0002	50,16	99,98	10,74
11,66	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	48,96	100,00	12,88
13,30	5,00	5,00	$1,00 \times 10^{-3}$	-	46,73	100,00	16,85

Çizelge 4.34 - 4.36'daki sonuçların bir arada değerlendirilmesi ile sabit CTAB derişiminde ($5,00 \times 10^{-3}$ M) ligand derişiminin arttırılmasının ya da sabit ligand derişiminde ($1,00 \times 10^{-3}$ M) CTAB derişiminin arttırılmasının Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının alıkonulma katsayılarının artmasına neden olduğu, dolayısı ile Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımının olumsuz etkilenmesine neden olduğu görülmektedir.

Cd^{2+} varlığında Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile tam olarak alıkonulabilmesi için, ortamda $5,00 \times 10^{-3}$ M CTAB varlığında $6,66 \times 10^{-3}$ M 12P2N ve CALCA varlığı yeterli olurken, $3,33 \times 10^{-3}$ M 246T2PT varlığı yeterli olmaktadır. Diğer taraftan, $1,00 \times 10^{-3}$ M ligand varlığında Cu^{2+} ayırımının tam olarak sağlanabilmesi için gerekli CTAB derişimi 12P2N, CALCA ve 246T2PT için sırası ile $1,66 \times 10^{-2}$ M, $1,33 \times 10^{-2}$ M ve $1,16 \times 10^{-2}$ M'dir.

4.8.2. MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacıyla $\text{pH} = 7$ 'te gerçekleştirilen çalışmalar

MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacı ile ligand varlığında $\text{pH} = 5$ 'te gerçekleştirilen çalışmaların (Bkz. Bölüm 4.8.1) tamamlanmasından sonra Çizelge 4.15 'deki sonuçların incelenmesiyle seçimli ayırımı sağlamadaki etkinlikleri $\text{pH} = 5$ 'te incelenmiş olan kompleksleştiricilerin $\text{pH} = 7$ 'de de Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile farklı etkileşim gösterdikleri belirlendiğinden sonuçları Çizelge 4.28'de verilen çalışmalar $\text{pH} = 7$ 'de tekrarlanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar Çizelge 4.37'de verilmiştir. Sonuçları Çizelge 4.29 ve 4.30'da verilen ve çeşitli kompleksleştiricilerin sırasıyla CTAB ve TX100 varlığında Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımına etkilerinin $\text{pH} = 5$ 'te incelendiği çalışmalar da $\text{pH} = 7$ 'de tekrarlanmış ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.38 ve 4.39'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.28 - 4.29 - 4.30 - 4.37 - 4.38 ve 4.39'da verilen sonuçlar birarada değerlendirildiğinde ortam pH 'sının 5'ten 7'ye artırılmasının Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımı bakımından olumsuz etki yaptığı görülmektedir.

Çizelge 4.37. MDUF ile pH =7’de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	21,70	26,20	31,68	53,38
5,00	5,00	5,00	INCAR	26,23	42,53	17,43	24,32
5,00	5,00	5,00	44NPR	25,67	52,26	19,20	7,01
5,00	5,00	5,00	CAL	20,06	33,00	36,85	41,28
5,00	5,00	5,00	AB10B	24,85	49,96	21,78	11,10
5,00	5,00	5,00	OG	23,76	50,83	25,21	9,55
5,00	5,00	5,00	PS	23,53	41,37	25,98	26,38
5,00	5,00	5,00	CALCA	26,96	42,10	15,14	25,08
5,00	5,00	5,00	MO	24,73	49,96	24,06	11,10
5,00	5,00	5,00	ZNCN	24,96	43,66	22,15	22,31
5,00	5,00	5,00	12P2N	21,20	47,17	33,27	16,08
5,00	5,00	5,00	ECST	23,86	41,63	24,89	25,92
5,00	5,00	5,00	MR	23,65	45,43	25,56	19,16
5,00	5,00	5,00	NTR	22,80	33,53	28,23	40,33

Çizelge 4.38. MDUF ile pH =7’de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	18,03	46,00	43,24	18,16
5,00	5,00	5,00	12P2N	22,86	40,00	28,04	28,82
5,00	5,00	5,00	CALCA	24,63	47,67	22,47	15,18
5,00	5,00	5,00	CAL	20,63	38,76	35,06	31,03
5,00	5,00	5,00	DZ	22,43	39,67	29,39	29,41
5,00	5,00	5,00	ECST	22,30	36,00	29,80	35,94
5,00	5,00	5,00	INCAR	21,27	41,93	33,05	24,14
5,00	5,00	5,00	NEOC	22,00	50,00	30,75	10,80
5,00	5,00	5,00	NTR	21,30	50,00	32,95	11,03
5,00	5,00	5,00	ZNCN	20,60	46,16	35,16	17,86

Çizelge 4.39. MDUF ile pH =7'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{TX100}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	12P2N	23,50	49,53	26,03	11,86
5,00	5,00	5,00	AB10B	23,86	25,86	24,89	53,98
5,00	5,00	5,00	CALCA	23,63	22,67	25,62	59,66
5,00	5,00	5,00	CAL	21,26	42,76	33,08	23,91
5,00	5,00	5,00	INCAR	24,83	46,76	21,84	16,79
5,00	5,00	5,00	ZNCN	24,07	47,53	24,23	10,09

4.8.3. MDUF yöntemi ile sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımını sağlayabilmek amacıyla pH=3'te gerçekleştirilen çalışmalar

MDUF yöntemi ile ligand varlığında sulu ortamlardan Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına pH etkisinin incelenmesi çalışmaları kapsamında Çizelge 4.15'te verilen sonuçlara dayanılarak pH=3'te Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşim farklılığı gösterdiği belirlenen 246T2PT, 12P2N; CALCA, CAL ve ZNCN'un Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımına etkileri pH=3'te gerçekleştirilen çalışmalarla incelenmiştir. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40'da verilmiştir. Ayrıca, CTAB ve TX100 varlığında Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına etkileri daha önce pH=5'te ve 7'de incelenmiş olan kompleksleştiricilerin seçimli ayırımına etkileri pH=3'te de incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.41 ve Çizelge 4.42'de verilmiştir.

Çizelge 4.28 - Çizelge 4.42'de verilen sonuçlar birarada değerlendirildiğinde ortamın pH'sının 7'den 3'e değiştirilmesinin Cu^{2+} ve Cd^{2+} alıkonulma katsayıları bakımından kompleksleştiricinin türüne bağlı olarak olumlu ya da olumsuz etki yaptığı ve fakat genel olarak MDUF ile Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımının sağlanması bakımından pH=5'te çalışmasının uygun olduğu görülmektedir. Atık suların pH larının genelde asidik ve yine genelde pH=5 civarında olması bakımından bu sonuç uygulamada kolaylık sağlayacak bir husustur.

Çizelge 4.40. MDUF ile pH=3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına SDS varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{SDS}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	28,60	39,56	9,97	29,61
5,00	5,00	5,00	12P2N	25,70	38,45	19,10	31,58
5,00	5,00	5,00	CALCA	27,75	40,15	30,89	28,55
5,00	5,00	5,00	CAL	21,80	48,40	31,38	44,16
5,00	5,00	5,00	ZNCN	24,40	36,70	23,19	34,69

Çizelge 4.41. MDUF ile pH=3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına CTAB varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{CTAB}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	246T2PT	24,43	44,70	23,10	20,46
5,00	5,00	5,00	12P2N	25,53	37,00	19,69	34,16
5,00	5,00	5,00	CALCA	23,76	45,90	25,21	18,32
5,00	5,00	5,00	CAL	24,40	41,55	23,19	26,06
5,00	5,00	5,00	DZ	24,00	44,11	24,45	21,51
5,00	5,00	5,00	ECST	22,10	44,95	30,43	20,01
5,00	5,00	5,00	INCAR	22,10	44,95	30,43	20,01
5,00	5,00	5,00	NEOC	25,25	51,10	20,52	9,07
5,00	5,00	5,00	NTR	24,80	50,50	21,93	1,42
5,00	5,00	5,00	ZNCN	23,53	44,85	25,93	20,19

Çizelge 4. 42. MDUF ile pH =3'de Cu^{2+} - Cd^{2+} seçimli ayırımına TX100 varlığında kompleksleştirici etkisi

$[\text{TX100}]_0$ $\times 10^3$	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	$[\text{Cd}^{2+}]_0$ $\times 10^4$	10^{-3} M Ligand	$(\text{Cu}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	$(\text{Cd}^{2+})_s$ Derişimi (mg/L)	R_{Cu} (%)	R_{Cd} (%)
5,00	5,00	5,00	12P2N	31,20	39,50	2,11	29,71
5,00	5,00	5,00	AB10B	30,70	49,50	3,36	11,92
5,00	5,00	5,00	CALCA	28,70	26,90	9,67	52,13
5,00	5,00	5,00	CAL	29,36	49,50	7,77	11,91
5,00	5,00	5,00	INCAR	29,90	28,50	5,89	49,28
5,00	5,00	5,00	ZNCN	27,40	19,00	13,75	66,19

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. SDS, CTAB ve TX100 'ün kmd değerleri sırasıyla $5,90 \times 10^{-3}$ M, $9,1 \times 10^{-4}$ M ve $3,6 \times 10^{-4}$ M'dir.
2. Ortamda Me varlığı YAM'lerin kmd değerlerini azaltır.
3. SDS, CTAB ve TX100 'ün $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} varlığındaki kmd değerleri sırasıyla $1,80 \times 10^{-3}$ M, $2,60 \times 10^{-4}$ M ve $4,40 \times 10^{-4}$ M'dir.
4. SDS, CTAB ve TX100 'ün $5,00 \times 10^{-4}$ M Cd^{2+} varlığındaki kmd değerleri sırasıyla $2,20 \times 10^{-3}$ M, $2,70 \times 10^{-4}$ M ve $5,70 \times 10^{-5}$ M'dir.
5. MDUF işleminde besleme çözeltisindeki YAM derişimi ($[\text{YAM}]_0$) ve membran gözenekliliği arttıkça süzüntüye geçen YAM miktarı artar. Bu faktörlerin etkileri SDS için en fazla, CTAB için en azdır.
6. MDUF işleminde süzme hızı membran gözenekliliği arttıkça artar. Süzme hızı $[\text{YAM}]_0$ 'daki artıştan CTAB ve TX100 halinde etkilenmez, SDS derişiminin artması ile ise azalır.
7. MDUF işleminde süzme basıncının 3 bar'dan 4 bar'a artırılması $[\text{YAM}]_s$ değerlerini pratikte önemsiz olacak miktarlarda, süzme hızını ise iki katı kadar artırır.
8. MDUF işleminde karıştırma hızının 100 devir/dak'dan 500 devir/dak'ya artırılması $[\text{YAM}]_s$ değerlerini pratikçe etkilemez, süzme hızını artırır.
9. MDUF işlemi için optimum koşullar şöyledir:
 Membran gözenekliliği : 5000 Da
 Süzme Basıncı : 4 Bar
 Karıştırma Hızı : 500 rpm
 $[\text{YAM}]_0$: Mümkün olduğu kadar düşük
10. Kompleksleştiricilerin SDS, CTAB ve TX100 varlığında Cu^{2+} ve Cd^{2+} ile etkileşimleri pH'ya bağlı olarak farklanmaktadır.
11. MDUF işlemi ile $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} , $2,00 \times 10^{-2}$ M SDS varlığında ortamdan tamamen uzaklaştırılabilmektedir.
12. SDS varlığında pH=5'te Cu^{2+} ayırımını sağlamada en etkin kompleksleştiriciler 246T2PT, 12P2N, CAL, CALCA ve ZNCN'dur.

Bunların içinden en etkin olanı ise 246T2PT'dir. $5,00 \times 10^{-4}$ M Cu^{2+} ayırımını sağlamak için $2,7 \times 10^{-7}$ M 246T2PT varlığı yeterli olmaktadır.

13. CTAB varlığında pH=5'te Cu^{2+} ayırımını sağlamada en etkin kompleksleştiriciler 246T2PT, CAL, CALCA, ZNCN ve 12P2N'dir.
14. MDUF ile Cu^{2+} ayırımını sağlamak bakımından ligandların etkinlik sıralarının anyonik SDS ve katyonik CTAB miselleri varlığında aynı olması ve etkinliklerinin de yakın olması ligand varlığında Cu^{2+} iyonlarının misellerle etkileşiminin kompleksleri yolu ile olduğunu ve oluşan komplekslerin de yüksüz olduklarını göstermektedir.
15. MDUF ile Cu^{2+} uzaklaşmasında INCAR CTAB'li ortamda SDS'li ortamdakine nazaran daha etkin olmaktadır. Bunda INCAR'ın yapısındaki sülfonat gruplarının etkili olduğu düşünülebilir.
16. CTAB varlığında pH=5'te Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamada en etkin ligandlar 246T2PT, ZNCN ve CALCA'dır.
17. TX100 varlığında MDUF ile Cu^{2+} ayırımında en etkin ligand CAL'dır.
18. SDS, Cu^{2+} iyonlarının MDUF ile ayırımında Cd^{2+} iyonlarının ayırımındakine nazaran daha etkindir. pH=5'teki MDUF işlemi ile Cd^{2+} ayırımı 0,4 M SDS varlığında ancak % 95,24 oranında sağlanabilmektedir.
19. MDUF işlemi ile pH=5'te $1,0 \times 10^{-2}$ M SDS varlığında Cd^{2+} ayırımı ortamda $2,3 \times 10^{-3}$ M 12P2N bulunduğunda tam olarak sağlanabilmektedir. $5,0 \times 10^{-3}$ M SDS varlığında ise ortamda $1,0 \times 10^{-3}$ M 12P2N varlığı yeterli olmaktadır.
20. Ligand varlığındaki MDUF işleminde Cu^{2+} - Cd^{2+} için alıkonulma katsayıları TX100 varlığında SDS ve CTAB varlığındakine nazaran daha düşüktür.
21. Ligand varlığındaki MDUF işleminde Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamada en etkin YAM katyonik CTAB'dir. Ancak, literatürde gözlenen seçimli ayırım için katyonik YAM'lerin varlığında çalışılmasının gerekeceği düşüncesinin aksine bu çalışma ile ,MDUF ile Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımının Cd^{2+} ile etkileşmeyen Cu^{2+} ile ise etkileşen kompleksleştiriciler kullanılarak anyonik SDS varlığında da büyük ölçüde sağlanabileceği gösterilmiştir.

22. MDUF işleminde Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamak bakımından en etkin ligandlar SDS varlığında 246T2PT, ZNCN ve CAL'dır.
23. MDUF işleminde Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımını sağlamak bakımından en etkin ligandlar CTAB varlığında 246T2PT, 12P2N ve CALCA'dır.
24. Çalışmada MDUF ile Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımına etkileri incelenen ligandlar SDS, CTAB ve TX100'lü ortamlarda pH=5'te pH=7 ve 3'tekine nazaran daha etkin olmaktadır.
25. Seçimli ayırım çalışmalarında elde edilen sonuçlar bir arada değerlendirildiğinde en iyi Cu^{2+} - Cd^{2+} ayırımının CTAB ve 246T2PT varlığında sağlanabildiği ve bu iyonların alıkonulma katsayılarının sırasıyla 99,97 ve 1,34 olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Gunnarsson, G., Joensson, B., and Wennerstroem, H., "Surfactant association into micelles. An electrostatic approach", **J.Phys.Chem .**, 84 (23): 3114–3121 (1980).
2. Stein, T.M., Gellman, S.H., "Synthesis and aggregation properties of a new family of amphiphiles with an unusual headgroup topology **J.Am.Chem.Soc.**, 114 (10): 3943-3950 (1992).
3. Mukerjee, P., Gumkowski, M.J., Chan, C.C and Sharma, R., "Determination of critical micellization concentrations of perfluorocarboxylates using ultraviolet spectroscopy: some unusual counterion effects", **J.Phys.Chem.**, 94 (25): 8832–8835 (1990).
4. Furton, K.G., Norelus, A., "Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions: Using a novel colorimetric method.", **J. Chem. Educ.**, 70: 254-257 (1993).
5. Buckingham, S.A., Garvey, C. J. and Warr, G. G., "Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems" **J.Phys.Chem.**, 97 (39): 10236–10244 (1993).
6. Gu, T. and Sjöblom, J., "Surfactant structure and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: Some empirical relationships", **Colloids Surf .**, 64 (39): 39-46 (1992).
7. Shanks, P.C., Franses E.I., "Estimization of micellization parameters of aqueous sodium dodecyl sulfate from conductivity data", **J.Phys.Chem.**, 96: 1794-1805 (1992).
8. Herrmann, C. U. and Kahlweit, M., "Kinetics of micellization of Triton X-100 in aqueous solutions", **J.Phys.Chem.**, 84 (12):1536–1540 (1980).
9. Mandal, A.B. and Nair, B.U., "Cyclic voltammetric technique for the determination of the critical micelle concentration of surfactants, self diffusion coefficient of micelles, and partition coefficient of an electrochemical probe", **J.Phys.Chem.**, 95 (22): 9008–9013 (1991).
10. Ruckenstein, E., "The contributions of cavity and iceberg formations to hydrophobic bonding", **Coll. Sur.**, 65: 95-99 (1992).
11. Taşcıoğlu, S., "Micellar solutions as reaction media", **Tetrahedron.**, 52: 11113-11150 (1996).

12. Marcos, J., Rios, A., Varcacel, M., "Rapid automated determination of constants of solubility product and critical micelle concentrations by the flow-rate gradient technique", **Talanta**, 40: 391-395 (1993).
13. Yamauchi, A., Inoue, M., Ohgi, H., Mito, T., "CMC of Alkylammonium Nitrate Determined by a Novel Method", **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 66: 1361-1365 (1993).
14. Lynos, C.J., Moore, B.P., Distel, C.D., Elbing, E., Collier, B.A.W., Wilson; I.R., "The critical micelle concentration of Teric X10 by the small rod-in-free-surface method of surface tension measurement", **Colloids Surf.**, 74: 287-288 (1993).
15. Al-Lohedan, H. A, Bunton, C.A., Mhala, M.M., "Micellar effects upon spontaneous hydrolyses and their relation to mechanism". **J. Am. Chem. Soc.**, 104: 6654-6660 (1982).
16. Mukarjee, P., Mysels, K.J., "Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems", **Nat.Stand.Ref. Data Ser: Nat. Bur. Stand. (US)**, 36 (1971).
17. Venkatesen, P., Cheng, Y., Kahne, D., "Hydrogen Bonding in Micelle Formation", **J. Am. Chem. Soc.**, 116: 6955-6956 (1994).
18. Bunton, C.A., Bacaloglu, R., "Effects of submicellar aggregates on nucleophilic aromatic substitution and addition ", **J. Coll. Int. Sci.**, 115: 288, (1987).
19. Boecker, J., Brickmann, J., and Bopp, P., "Molecular dynamics simulation study of an n-decyltrimethylammonium chloride micelle in water", **J. Phys. Chem.**, 98 (2): 712-717 (1994).
20. Yu, Z.J., Neuman, R.D., "Light-scattering measurements of surfactant solutions", **Langmuir**, 8:2074-2076 (1992).
21. Kano, K., Tatemoto, S, and Hashimoto, S., "Specific interactions between sodium deoxycholate and its water-insoluble analogues: mechanisms for premicelle and micelle formation of sodium deoxycholate", **J. Phys. Chem.**, 95 (2): 966-970 (1991).
22. Funasaki, N., Hada, N. and Neya, S., "Concentration dependence of the micelle size of hexaoxyethylene glycol decyl ether as revealed by gel filtration chromatography" , **J. Phys. Chem.**, 94 (21) : 8322-8325 (1990).

23. Lin, T. L., Tseng, M. Y., Chen, S. H., and Roberts, M. F. "Temperature dependence of the growth of diheptanoylphosphatidylcholine micelles studied by small-angle neutron scattering", **J. Phys. Chem.**, 94 (18) :7239– 7243 (1990).
24. Prasad, C.D. and Singh, H. N. "Effect of alcohols and temperature on the structural transitions of CTAB micelles in aqueous potassium bromide solution", **Coll.Surf.**, 50: 37-45, (1990).
25. Bhuiyan, L.B., Outhwaite, C.W., Bratko, D., "Structure and thermodynamics of micellar solutions in the modified Poisson– Boltzmann theory", **Chem. Phys. Lett.**, 193:203-210 (1992).
26. Wilk, K. A., Burczyk, B. and Kubica, H., "Micellar degree of dissociation of hydroxyfunctionalized quaternary ammonium bromides", **Col.Surf.**, 50:363-371 (1990).
27. Bachofer, S.J., Simonis, U. and Nowicki T. A., "Orientational binding of substituted naphthoate counterions to the tetradecyltrimethylammonium bromide micellar interface", **J. Phys. Chem.**, 95 (1): 480– 488 (1991).
28. Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Dei, L. and Ferroni, E., "ESR study of sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium bromide micellar solutions: effect of urea", **J.Phys.Chem.**, 94 (21): 8218–8222 (1990).
29. Jana, P.K. and Moulik, S.P., "Interaction of bile salts with hexadecyltrimethylammonium bromide and sodium dodecyl sulfate", **J. Phys. Chem.**, 99 (23): 9525–9532 (1991).
30. Rosen, M. and Zhao, F., "Binary mixtures of surfactants. The effect of structural and microenvironmental factors on molecular interaction at the aqueous solution/air interface", **J. Coll. Int. Sci.**, 95: 443-452 (1991).
31. Makayssi, A., Lemordant, D., Treiner, C., "Structural change and micellar composition in aqueous solutions of binary cationic surfactant mixtures as deduced from cross-flow ultrafiltration experiments" **Langmuir**, 9: 2808-2813 (1993).
32. Pilsl, H., Hoffmann, H., Hofmann, S., Kalus, J., Kencono, A. W., Lindner, P. and Ulbricht, W., "Shape investigation of mixed micelles by small angle neutron scattering", **J. Phys. Chem.** 97 (11): 2745–2754 (1993).
33. Long, M.A., Kaler, E., Lee, S.P. and Wignall G.D., "Characterization of lecithin-taurodeoxycholate mixed micelles using small-angle neutron scattering and static and dynamic light scattering", **J. Phys. Chem.** 98(15): 4402– 4410 (1994).

34. Zoltewicz, J.A. and Bloom, L.B. "Mixed micelle of cholinergic anabaseine with sodium dodecyl sulfate: novel determination of the binding constants", **J. Phys. Chem.**, 96(4): 2007–2010 (1992).
35. Li, X., Zhao, G., "The effects of oxyethylene and methylene groups on the interaction between anionic and cationic surfactants", **Colloids Surf.**, 64:185 (1992).
36. Villar, V. P., Vazquez-Iglesias, M. E., and Geyer, A., "Small-angle neutron scattering studies of chlorpromazine micelles in aqueous solutions", **J. Phys. Chem.**, 97 (19): 5149–5154 (1993).
37. Lee, Y.S., Woo, K.W., "Micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in D₂O as probed by proton longitudinal magnetic relaxation and chemical shift measurements", **Bull. Korean Chem. Soc.**, 14: 392-398 (1993).
38. Rathman, J. F. and Scamehorn, J. F. "Counterion binding on mixed micelles", **J. Phys. Chem.**, 88(24): 5807–5816 (1984).
39. Mahieu, N., Tekely P. and Canet D., "Heteronuclear Overhauser effect measurements in surfactant systems. 3. Average location of water with respect to surfactant polar head in micellized sodium octanoate and sodium dodecanoate", **J. Phys. Chem.**, 97 (11): 2764–2766 (1993).
40. Kohler, H.H. and Strnad, J., "Evaluation of viscosity measurements of dilute solutions of ionic surfactants forming rod-shaped micelles **J. Phys. Chem.**, 94 (19): 7628–7634 (1990).
41. Lin, Z., Cai, J.J., Scriven, L.E., Davis, H.T., "Spherical-to-Wormlike Micelle Transition in CTAB Solutions", **J. Phys. Chem.**, 98:5984-5993 (1994).
42. Komives, C.F., Osborne, D.E., Russell, A.J., "Spherical-to-Wormlike Micelle Transition in CTAB Solutions", **J. Phys. Chem.**, 98:369-376 (1994).
43. Barzykin, A.V., Tachiya, M., "Reaction kinetics in microdisperse systems with exchange", **J. Phys. Chem.**, 98:2677-2687 (1994).
44. Lindman, B. and Wennerstroem, H., "Nonionic micelles grow with increasing temperature", **J. Phys. Chem.**, 95 (15) : 6053–6054 (1991).
45. Leodidis, E.B., Bommaris, A.S., and Hatton, A.T., "Amino acids in reversed micelles. 3. Dependence of the interfacial partition coefficient on excess phase salinity and interfacial curvature", **J. Phys. Chem.**, 95 (15) : 5943-5956 (1991).

46. Johannsson R., Almgren M. and Alsins J., "Fluorescence and phosphorescence study of AOT/water/alkane systems in the L2 reversed micellar phase" **J. Phys. Chem.**, 95 (9): 3819– 3823 (1991).
47. Zhang, J. and Bright F. B., "Steady-state and time-resolved fluorescence studies of bis(2-ethylhexyl) sodium succinate (AOT) reverse micelles in supercritical ethane", **J. Phys. Chem.**, 96 (13): 5633–5641 (1992).
48. Zhu, D.M., Frenk. K., Schelly, Z.A., "Reverse micelles of Triton X-100 in cyclohexane: Effects of temperature, water content, and salinity on the aggregation behavior", **J. Phys. Chem.**, 96:2382-2385 (1992).
49. Onori, G. and Santucci, A., "IR investigations of water structure in Aerosol OT reverse micellar aggregates", **J. Phys. Chem.**, 97 (20): 5430–5434 (1993).
50. Christopher, D.J., Yarwood, J., Belton, P.S., Hills, B.P., "A proton and Carbon-13 NMR study on the state of water solubilized by detergent aggregates in organic solvents", **J. Coll. Int. Sci.**, 163:87 (1994).
51. D'angelo, M., Onori, G., Santucci, A., "Study of Aerosol OT Reverse Micelle Formation by Infrared Spectroscopy", **J. Phys. Chem.**, 98:3189-3193 (1994).
52. Ichikawa S., Imai M., Shimizu M., "Solubilizing water involved in protein extraction using reversed micelles", **Biotech. And Bioeng.**, 39: 20-26 (1992).
53. Haandrikman, G., Daane, G.C.R., Kerkof, F.J.M., Van Os, N.M., Rupert, Y., "A microcalorimetric investigation of the solubilization of water in reversed micelles and water-in-oil microemulsions", **J. Phys. Chem.**, 96 : 9061 (1992).
54. Hasegawa, M., Sugimura, T., Suzaki, Y., Shindo, Y., Kitahara, A., "Microviscosity in Water Pool of Aerosol-OT Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes", **J. Phys. Chem.**, 98:2120-2124 (1994).
55. El Seoud, O.A., El Seoud, M.I., Mickiewicz, J.A., "A Proton and Carbon-13 NMR Study on the State of Water Solubilized by Detergent Aggregates in Organic Solvents", **J. Colloids Interface Sci.**, 163:87-93 (1994).

56. Zachariasse K.A., Phuc N. V. and Kozankiewicz B., "Investigation of micelles, microemulsions, and phospholipid bilayers with the pyridinium-N-phenolbetaine ET(30), a polarity probe for aqueous interfaces", **J. Phys.Chem.**, 85 (18): 2676 – 2683 (1981).
57. Zhu, D.M., Wu, X., Schelly, Z.A., "Investigation of the micropolarities in reverse micelles of Triton X-100 in mixed solvents of benzene and n-hexane", **J. Phys. Chem.**, 96:7121-7126 (1992).
58. Warr, G.G., Evans, D.F., "Spectroscopic determination of the effective dielectric constant of micelle-water interfaces between 15 and 85.degree.C", **Langmuir**, 4:217-224 (1988).
59. Wennerström, H., Lindman, B., " Water penetration into surfactant micelles", **J. Phys. Chem.**, 83: 2931-2932 (1979).
60. Menger, F. M .and Mounier, C. E., "A micelle that is insensitive to its ionization state. Relevance to the micelle wetness problem", **J. Phys.Chem.**, 115: 12222 – 12223 (1993).
61. Dorshow, R. B., Bunton, C. A and Nicoli, D. F. "Comparative study of intermicellar interactions using dynamic light scattering, **J.Phys.Chem.**, 87 (8):1409 – 1416 (1983).
62. Brown, W., Rymden, R., Stam, J. V., Almgren M. and Svensk G., "Static and dynamic properties of nonionic amphiphile micelles: Triton X-100 in aqueous solution", **J. Phys. Chem.**, 93 (6): 2512–2519 (1989).
63. Thomas, M.A., Bloor, D.M., Wyn-Jones, E., "Ultrasonic relaxation associated with monomer/micelle exchange of nonionic surfactants in formamide", **J. Phys. Chem.**, 95:6017-6020 (1991).
64. Frindi, M., Michels, B. and Zana, R., "Ultrasonic absorption studies of surfactant exchange between micelles and bulk phase in aqueous micellar solutions of amphoteric surfactants", **J. Phys. Chem.**, 98 (26) : 6607 – 6611 (1994).
65. Abuin, E and Lissi, E., "Partition coefficient of naphthalene between water and cetyltrimethylammonium bromide micelles", **J.Phys.Chem.**, 84 (20) : 2605–2607 (1980).
66. Otsuki, J. and Seno, M., " Kinetics of liquid-liquid extraction by micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide: theory of simultaneous diffusion and solubilization-desolubilization", **J. Phys. Chem.**, 95 (13): 5234-5238 (1991).

67. Seret, A. and Vorst, A. Van de., "Solubility properties of Eosin Y and Rose Bengal triplet state in sodium dodecyl sulfate micellar solutions", **J. Phys.Chem.**, 94 (13): 5293-5299 (1990).
68. Mazumdar, S., "Proton and carbon-13 NMR studies on the structure of micelles encapsulating hemes in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions", **J. Phys.Chem.**, 94 (15): 5947-5953 (1990).
69. Gao, Z, Wasylshen, R. E. and Kwak, J. C.T., "Distribution equilibrium of poly(ethylene oxide) in sodium dodecyl sulfate micellar solutions: an NMR paramagnetic relaxation study", **J. Phys.Chem.**, 95 (1): 462-467 (1991).
70. Abuin, E.B., Lissi, E.A., "Substrate partitioning and chemical equilibrium in a micellar solution.", **J. Chem. Educ.**, 69:340-342 (1992).
71. Bury, R., Souhalia, E., and Treiner, C., "Extreme nonideal micellar solubilization behavior of benzyl alcohol in binary surfactant mixtures of benzyldimethyltetradecylammonium chloride and trimethyltetradecylammonium chloride", **J. Phys.Chem.**, 95 (9): 3824-3829 (1991).
72. Aamodt, M., Landgren, M., and Joensson, B., "Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase", **J. Phys.Chem.**, 96 (2): 945-950 (1992).
73. Landgren, M., Aamodt, M., Jönsson, B., "Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 2. Phase equilibria", **J. Phys. Chem.**, 96:950-961 (1992).
74. Uchiyama, H., Tucker, E.E., Christian, S.D., Scamehorn, C.F., "Solubilization of Trichloroethylene by N-Hexadecylpyridinium Chloride Micelles", **J. Phys.Chem.**, 98: 1714-1718 (1994).
75. Jönsson, B., "Solubilization of uncharged molecules in ionic surfactant aggregates. 1. The micellar phase", **J. Phys. Chem.**, 96: 945-950 (1992)
76. Lemert, R.M., Fuller, R. and Johnston, P., "Reverse micelles in supercritical fluids. 3. Amino acid solubilization in ethane and propane", **J. Phys.Chem.**, 94 (15): 6021-6028 (1990).
77. Bommarius, A.S., Holzwarth, J.F., Wang, D.I.C., and Hatton T., "Coalescence and solubilize Exchange in a cationic four-component reversed micellar system", **J. Phys.Chem.**, 94 (19): 7232-7239 (1990).

78. Matzke, S. F., Creagh, A. L., Haynes, C. A., Prausnitz, J. M., Blanch, H. W. "Mechanisms of protein solubilization in reverse micelles", ***Biotech. and Bioeng.***, 40 (1): 91-102 (1992).
79. Armstrong, D W. and Li, W., "Highly selective protein separations with reversed micellar liquid membranes", ***Anal. Chem.***, 60 (1): 86–88 (1988).
80. Bruno, P., Caselli, M., Luissi, P.L., Maestro, M., Traini, A., "A simplified thermodynamic model for protein uptake by reverse micelles: theoretical and experimental results" ***J. Phys. Chem.***, 94: 5908-5917 (1990).
81. Fadnavis, N., Engberts, J.B.F.N., "Micellar inhibition of the neutral hydrolysis of 3-substituted 1-benzoyl-1,2,4-triazoles. Microenvironmental effects at the surface of SDS and CTAB micelles", ***J. Org. Chem.***, 47: 152-154 (1982).
82. Bacaloglu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G. and Ortega F., "NMR study of the location of bromide ion and methyl naphthalene-2-sulfonate in cationic micelles: relation to reactivity", ***J. Phys. Chem.***, 93 (4): 1490 – 1497 (1989).
83. Rao, U. R. K., Manohar, C., Valaulikar, B. S. and Iyer R. M. "Micellar chain model for the origin of the viscoelasticity in dilute surfactant solutions", ***J. Phys. Chem.***, 91 (12): 3286– 3291 (1992).
84. Ascone, I., D'Angelo, P., Pavel, N.V., "XAS Study of Solubilization Loci of Brominated Molecules in Aqueous Micellar Solutions" ***J. Phys. Chem.***, 98 (2): 2982-2990 (1994).
85. Mc Manus, H. J. D., Kang, Y.S., and Kevan, L., "Electron spin resonance, electron spin echo, and electron nuclear double resonance studies of the photoreduction yield of a series of alkylmethylviologens in sodium dodecyl sulfate and dodecyltrimethylammonium chloride micelles: effect of the alkyl chain length of the viologen", ***J. Phys. Chem.***, 96 (13): 562–5628 (1992).
86. Barber, D.C., Woodhouse, T.E., Whitten, D.G., "Diverse reactivities of picket fence porphyrin atropisomers in organized media: a probe of molecular location and orientation", ***J. Phys. Chem.***, 96: 5106-5114 (1992).
87. a) Bacaloglu R., Blasko A., Bunton C.A., Cerichelli G and Ortega F "Micellar effects upon rates of SN2 reactions of chloride ion. I. Effects of variations in the hydrophobic tails", ***J. Phys. Chem.***, 94 (12): 5062–5068 (1990).

- b)Heindl, A., Strnad, J., Kohler, H.-H., "Effect of aromatic solubilizates on the shape of CTABr micelles", **J.Phys.Chem.**, 97 742–746 (1993).
88. Kang, Y., McManus, H.J.D., Kevan, L., "Comparative electron magnetic resonance, electron spin echo modulation, and electron nuclear double resonance studies of the photoionization of N-alkylphenothiazines in variously charged micelles and vesicles" **J.Phys.Chem.**, 96 : 7473 (1992).
 89. Bacaloglu, R., Bunton, C.A. and Ortega, F., "Micellar enhancements of rates of SN2 reactions of halide ions: the effect of head group size", **J.Phys.Chem.**, 93 (4): 1497–1502 (1989).
 90. Kunjappu, J. T., Somasundaran, P. and Turro, N. J., "A luminescence quenching study on the localization problem of tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(2⁺) in micelles and hemimicelles", **J. Phys.Chem.**, 94 (22): 8464-8468 (1990).
 91. Ascone, I., D'Angelo, P, Pavel, N.V., "XAS Study of Solubilization Loci of Brominated Molecules in Aqueous Micellar Solutions", **J. Phys. Chem.**, 98: 2982-2990 (1994).
 92. Kallick, D.A., "Conformation of dynorphin A(1-17) bound to dodecylphosphocholine micelles", **J. Am. Chem. Soc.**, 115: 9317-9318 (1993).
 93. Pelizzett, E., Fisicaro E., Minero, C. E., Sassi, A., Hideka, H., "Electron-transfer equilibria and kinetics of N-alkylphenothiazines in micellar systems", **J. Phys. Chem.**, 95: 761-766 (1991).
 94. Ismael, M., Tondre, C., "Metal-ion uptake and release by reversed micelles: Comparison of liquid membranes with direct liquid - liquid contact and with interfacial semipermeable membranes", **J. Membr. Sci.**, 72: 181-188 (1992).
 95. Bravo, C., Leis, J.R., Pena, M.E., "Effect of alcohols on catalysis by dodecyl sulfate micelles", **J. Phys. Chem.**, 96: 1957-1961 (1992).
 96. Al-Lohedan, H., Bunton, C.A., Moffatt, J.R., "Quantitative treatment of micellar effects upon the nucleophilicity of halide ions", **J. Phys. Chem.**, 87: 332-335 (1983).
 97. Al-Lohedan, "Nucleophilicity of halide ions in the micellar pseudophase", **Tetrahedron**, 45: 1747-1754 (1989).
 98. Plunski P., Nitsch W., "Kinetics of the interfacial ion exchange in Winsor II microemulsion systems", **J. Coll. Int. Sci.**, 154:104 (1992).

99. Biresan, G., McKenzie D.C., Bunton, C.A., Nicoli, D.F., "Dynamic light scattering study of a micellar system of low fractional ionization: cetyltrimethylammonium sulfate (CTA)₂SO₄) + sodium sulfate", **J.Phys.Chem.**, 89:5144-5146 (1985).
100. Ortega, F. and Rodenas, E., "An electrostatic approach for explaining the kinetic results in the reactive counterion surfactants CTAOH and CTACN", **J.Phys.Chem.**, 91 (4): 837–840 (1987).
101. Zoltewicz, J.A., Bloom, L.B., "Paramagnetic nickel(II)-induced changes in proton T1 relaxation as an aid in studying binding of adenine nucleosides to SDS micelles", **J.Phys.Chem.**, 97: 2755-2758 (1993).
102. Yamashita, K., Chiba, M., Ishida., Ohkubo, K., "Micellar Promoted Photoreduction of Ethylenediaminetetraacetatocobaltate(III) by 1-Benzyl- 1,4-dihydronicotinamide", **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, 367-372 (1991).
103. Biggs, S., Hill, A., Selb, J., Candau, F., "Copolymerization of acrylamide and a hydrophobic monomer in an aqueous micellar medium: effect of the surfactant on the copolymer microstructure", **J.Phys.Chem.**, 96: 1505-1511 (1992).
104. Evans, C.H., Scainao, J.C., Ingold, K.U., "Influence of micellar size on the decay of triplet-derived radical pairs in micelles", **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 140-146 (1992).
105. Correia, V.R., Cuccovia, I.M., Stelmo, M., Chaimovich, H., "Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of m-nitrophenyl 9-fluorene-carboxylate", **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 2144-2146 (1992).
106. Baglioni, P., Rivara-Minten, E., Stenland, C., Kevan, L., "Photoionization of N,N,N',N'-tetramethylbenzidine in a mixed micelle of ionic and nonionic surfactants: electron spin-echo modulation and electron spin resonance studies", **J. Phys. Chem.**, 95:10169-10172 (1991).
107. Broxton, T.J. and Marcou, V., "Micellar catalysis of organic reactions. 29. S_NAr reactions with neutral nucleophiles", **J.Org.Chem.**, 56 (3): 1041-1044 (1991).
108. Jeager, D.A., Shinozaka, H., Goodson, P.A., "Diels-Alder reactions of a surfactant 1,3-diene", **J. Org. Chem.**, 56:2482-2489 (1991).

109. Ranganathan, D., Ranganathan, S., Singh, P., Patel, B.K., "Demonstration of exclusive α -peptidation at the micellar interface", ***Tetrahedron Lett.***, 34: 525-528 (1993).
110. Rodenas, E., Vera, S., "Iterative calculation method for determining the effect of counterions on acetylsalicylate ester hydrolysis in cationic micelles", ***J. Phys. Chem.***, 89: 513-516 (1985).
111. Cerichelli, G., Mancini, G., Luchetti, L., Savelli, G., Bunton, C.A., "Specific Micellar Rate Effects on Unimolecular Decarboxylation and Cyclization", ***J. Phys. Org. Chem.***, 4: 71-76 (1991).
112. Staub, C., Buffle, J. and Haerdi, W., "Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration: influence of various factors on the retention of metals and ligands by neutral and negatively charged membranes", ***Anal. Chem.***, 56 (14): 2843-2849 (1984).
113. Fabiani, C., Francesco, M.D., Galata, P., Bertoni, G., "Stronium separation with ultrafiltration membrane from dilute aqueous solutions", ***Sep. Sci. and Tech.***, 21(4): 353 (1986).
114. Chohji, T, et al., "Removal efficiency of heavy metals from laboratory wastewater containing ligands by an aluminum hydroxide co-precipitation system", ***Environ. Tech.***, 11 : 421-428 (1990).
115. Buffle, J. and Staub, C., "Measurement of complexation properties of metal ions in natural conditions by ultrafiltration measurement of equilibrium constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands" , ***Anal. Chem.***, 56 (14): 2837 -2842 (1984).
116. Bayer, E.; Spivakov, B. Ya.; Geckeler, K., "Poly(ethyleneimine) as complexing agent for separation of metal ions using membrane filtration, ***Poly. Bulletin.***, 13 (4): 317-321 (1985).
117. Choe T. B., Masse P. and Verdier A., Clifton M.J., "Membrane fouling in the ultrafiltration of polyelectrolyte solutions: Polyacrylic acid and bovine serum albumin", ***J. Memb.Sci.***, 26 : 17-30 (1986).
118. Geckeler, K.E and Volchek, K., "Removal of hazardous substances from water using ultrafiltration in conduction with soluble polymers", ***Environ.I Sci. and Techn.***, 30: 725-734 (1996).
119. Volchek, K, Krentsel, E., Zhilin, Y, Shtereva, G. and Dytnersky, Y., "Polymer binding/ultrafiltration as a method for concentration and separation of metals", ***J. Memb.Sci.***, 79: 253-272 (1993).

120. Juang, R. S. and Liang, J. F., "Removal of copper and zinc from aqueous sulfate solution with polyacrylic acid by a batch complexation-ultrafiltration process", **J. Memb. Sci.**, 82 : 175-183 (1993).
121. Zhou, R., Palmer, V. and Geckeler. K. E., "Removal of inorganic ions by polymer-based colloid-enhanced membrane filtration in aqueous solution", **Water Res.**, 28: 1257-1260 (1994).
122. Bolto, B., "Soluble polymers in water purification", **Prog. in Poly. Sci.**, 20 (6): 987-1041(1995).
123. Tabatabai, A., Scamehorn J. F. and Christian S. D., "Water softening using polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration", **Sep. Sci. Technol.**, 30: 211-224 (1995).
124. Geckeler, K.E., Bayer, E., "Liquid Phase Polymer Based Retention, "A new method for separation and preconcentration of elements", **Analytica Chimica Acta**, 189: 285-292 (1986).
125. Geckeler, K.E., Shkinev, V.M., Spivakov, B.Y., "Liquid phase polymer based retention (lpr) , a new method for separation and preconcentration of elements", **Separation and Purification Methods**, 17:105 (1988).
126. Spivakov, B.Ya., Geckeler, K.E., Bayer, E., "Liquid phase polymer based retention the separation of metals by ultrafiltration on polychelatogens", **Nature**, 315:313-314 (1985).
127. Volchek, K., Keller, L., Velicogena, D., and Whittaker, H., "Selective removal of metal ions from ground water by polymeric binding and microfiltration", **Desalination**, 89: 247-262 (1993).
128. Zhou, R., Palmer, V., Geckeler, K.E., "Removal of inorganic ions by polymer-based-colloid enhanced membrane filtration in aqueous solution", **Water Resources**, 28(5): 1257-1260 (1994).
129. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Griffin, S. T.; Rogers, R. D., "Aqueous polymeric solutions as environmentally benign liquid/liquid extraction media," **Ind. Eng. Chem. Res.**, 38, 2523-2539 (1999).
130. Rivas, B.L., Seguel, G.V. and Geckeler, K.E., "Syntesis and properties of transition metal complexes with branched poly(ethyleneimine), **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 238:1 (1996).
131. Rumeau, M., Persin, F., Sciens, V., Persin, M., Sarrazin, J., "Separation by coupling ultrafiltration and complexation of metallic species with industrial water soluble polymer, application for removal or

- concentration of metallic cations", **Journal of Membrane Science**, 73: 313-322 (1992).
132. Polinskii, A.S., Izumrudov, V.A. and Kabano, V.A., "Interaction of Cu(II) ions with poly(4-vinylpyridine) studied by luminescence quenching", **Poly. Sci.**, 27: 1136-1144 (1985).
 133. Tomida, T. and Ikawa, T., "Recovery of metal ions from dilute solutions using a water-soluble chelating polymer and dialysis membranes", **J. Chem. Eng. Jpn.**, 26: 575-577 (1993).
 134. Juang, R. S. and Chen, M. N., "Retention of copper(II)—EDTA chelates from dilute aqueous solutions by a polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration process", **J. Memb.Sci.**, 119: 25-37 (1996).
 135. Becker, N. S. C. and Eldridge, R. J., "Selective recovery of mercury(II) from industrial wastewaters I. Use of a chelating ion exchanger regenerated with brine", **Reac. Poly.**, 21: 5-14 (1993).
 136. Geckeler, K.E. and Bayer, E., Vorobeve, G.A. and Spivakov, B.Y., "Water-soluble quinolin-8-ol polymer for liquid-phase separation of elements", **Anal. Chim. Acta.**, 230: 171-174 (1990).
 137. Kandori, K., Schechter, R.S., "Selection of surfactants for MEUF", **Sep. Sci. Technol.**, 25(1,2): 83-108 (1990).
 138. Guardia, M., Cardells, P., Rubio, A., Prevot, E., Promauero, E., "Preconcentration of Al by MEUF", **Anal. Chim. Acta**, 264: 303-310 (1992).
 139. Pramauro E., Prevot A.B., Marchelli E. P., Dossena and Biancardi A. "Quantitative removal of uranyl ions from aqueous solutions using micellar-enhanced ultrafiltration" **Anal. Chim. Acta.**, 264: 303-310 (1992).
 140. Ismael, M., Tondre, C., "Extraction and back-extraction of metal ions in micellar systems using ultrafiltration: Thermodynamic and Kinetic Aspects", **J. Coll. Int. Sci.**, 160:252-257 (1993).
 141. Scamehorn, J. F. Christian, S., El-Sayed, A., "Removal of divalent metal cations and their mixtures from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration", **Sep. Sci. Tech.**, 29:809-830 (1994).
 142. Huang, Y.C., Batchelor, B., Köseoğlu, S.S., "Crossflow-surfactants-based ultrafiltration of heavy metals from waste stream", **Sep. Sci. Technol.**, 29(15): 1979-1998 (1994).

143. Hiraide, M., Itoh, T., "Ultrafiltration and alumina adsorption of micelles for the preconcentration of copper(II) in water", ***Anal. Sci.***, 20: 231-233 (2004).
144. Pramauro, E., Prevot, A.B., Zelano, V., Gulmini, M., Viscardi, G., "Selective removal of U(VI) from aqueous acid solutions using MEUF", ***Analyst***, 121:1401-1045 (1996).
145. Paulenova A., Rajec P., Jezikova M., "Micellar-Enhanced ultrafiltration of cadmium", ***Journal of Radioanal. and Nucl. Chem.***, 208 (1) :145-152(1996).
146. Akita, S., Li Yang, Takeuchi, H., "MEUF of Au(III) with nonionic surfactants", ***J. Membr. Sci.***, 133:189-194 (1997).
147. Fillipi, B.R., Brant, L.W., Scamehorn, J. F., Christian, S.D., "Use of micellar-enhanced ultrafiltration at low surfactant concentrations and with anionic-nonionic surfactant mixtures", ***J. Colloid Interface Sci.***, 213: 68-80 (1999).
148. Yurlova, L., Kryvoruchko, A., Kornilovich, B., "Removal of Ni(II) ions from wastewater by MEUF", ***Desalination***, 144: 255-260 (2002).
149. Juang, R.-S., Xu, Y.Y., Chen, C.-L., "Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar enhanced ultrafiltration", ***J. Memb.Sci.***, 218: 257-267 (2003).
150. Huang, J.H., Zeng, G.M., Xu, K., Fang Y.Y., "Removal of cadmium ions from aqueous solution via micellar enhanced ultrafiltration", ***Trans. Nonferrous Metals Soc. China.***, 15: 184-189 (2005).
151. Reiller, P., Lemordant, D., Hafiane, A., Moulin, C., Beaucaire, C., "Extraction and release of metal ions by micellar enhanced ultrafiltration: Influence of complexation and pH", ***J. Colloid Interface Sci.***, 177: 519-527 (1996).
152. Fillipi, B.R., Scamehorn, J. F., Taylor R.W., Christian, S.D., " Selective removal of copper from an aqueous solution using ligand-modified MEUF using an alkyl- β -diketone ligand", ***Sep. Sci. Technol.***, 32: 2401-2424 (1997).
153. Liu, C.-K., Li, C. -W., "Combined electrolysis and micellar enhanced ultrafiltration process for metal removal", ***Sep. Purif. Technol.***, (2004).
154. Liu, C.-K., Li, C. -W., " Simultaneous recovery of copper and surfactant by an electrolytic process from synthetic solution prepared

- to simulate a concentrate waste stream of a micellar enhanced ultrafiltration process", **Desalination**, 169: 185-192 (2004).
155. Klepac, J., Simmons, D.L., Taylor, R.W., Scamehorn, J.F., Christian, S.D., "Use of ligand modified MEUF in the selective removal of metal ions from water", **Sep. Sci. Technol.**, 26(2):165-173 (1991).
 156. Ismael, M., Tondre, C., "Kinetically controlled separation of Ni(II) and Co(II) using micelle solubilized extractant in membrane process", **Langmuir**, 8:1039-1041 (1992).
 157. Dharmawardana, R., Christian, S.D., Taylor, R., and Scamehorn, J. "An equilibrium model for ligand-modified micellar-enhanced ultrafiltration using a water-insoluble ligand", **Langmuir**, 8 (1):414 – 419 (1992).
 158. Tondre, C., Son, S., Hebrant M., Scrimin, P., and P.Tecilla "Micellar extraction: removal of copper(II) by micelle-solubilized complexing agents of varying HLB using ultrafiltration", **Langmuir**, 9 (1): 950 – 955 (1993).
 159. Pramauro, E., Prevot, A. B., Zelano, V., Hinze, W. L., Viscardi, G and Savarino P., "Preconcentration and selective metal ion separation using chelating micelles", **Talanta**, 41: 1261-1267 (1994).
 160. Shadizadeh, S.B.R., Taylor, W., Scamehorn, J.F., Schovanec, A. L., Christian, S.D., "Use of ligand-modified MEUF to selectively remove copper from water", **ACS Symp.Ser.**, 716: 280-293 (1999).
 161. Liu, C.-K., Li, C. -W., Lin, C.Y.," Micellar-enhanced ultrafiltration process for removing copper from synthetic wastewater containing ligands", **Chemosphere**, 57: 629-634 (2004).
 162. Kim, H.S., Tondre,C., "On a possible role of microemulsions for achieving the separation of Ni^{2+} and Co^{2+} from their mixtures on a kinetic basis", **Sep. Sci. Technol**, 24(7,8): 485-493 (1989).
 163. Dunn, R O., Scamehorn, J. F.,"Using of micellar-enhanced ultrafiltration to remove dissolved organics from aqueous streams", **Sep.Sci. Tech.**,20(4): 257-284 (1985).
 164. Christian, S.D., Bhat, S.N., Tucker, E.E., Scamehorn, J.F., El-Sayed, D.A., "MEUF of chromate anion from aqueous stream", **AIChE j.**, 34(2): 189-194 (1988).
 165. Dunn, R O., Scamehorn, J. F., "Concentration polarization effects in the use of micellar-enhanced ultrafiltration to remove dissolved organic pollutants from wastewater" **Sep. Sci. Tech.**, 22 (2): 763-789 (1987).

166. Gibbs, L., Scamehorn, J. and Christian S., "Removal of n-alcohols from aqueous streams using micellar-enhanced ultrafiltration", **J. Memb. Sci.**, 67-74 (1987).
167. Morel G., Graciaa A. and Lachaise J., "Enhanced nitrate ultrafiltration by cationic surfactant", **J. Memb.Sci.**, 56: 1-12 (1991).
168. Purkait, M. K., DasGupta, S., De, S., "Simultaneous separation of two oxyanions from their mixture using micellar-enhanced ultrafiltration" **Sep. Sci. Tech.**, 40: 1439-1460 (2005).
169. Syamal M., De S. and Bhattacharya P., "Phenol solubilization by cetyl pyridinium chloride micelles in micellar enhanced ultrafiltration", **J. Memb.Sci.**, 137: 99-107 (1997).
170. Hafiane, A., Issid, I., Lemordant, D., "Counterion binding on micelles: An ultrafiltration study.", **J. Colloid Interface Sci.**, 142: 167-178 (1991)
171. Tung, C.-C., Yang, Y.-M., Chang, C.-H., Maa, J.R., "Removal of copper ions and dissolved phenol from water using micellar-enhanced ultrafiltration with mixed surfactants", **Waste Management.**, 22: 695-701 (2002).
172. Ahmadi, S., Tseng, L.K., Batchelor, B., Köseoğlu, S.S., "Micellar enhanced ultrafiltration of heavy metals using lechitin", **Sep. Sci. Tech.**, 29 :2435-2450 (1994).
173. Ahmadi, S., Huang, Y.-C., Batchelor, B., Köseoğlu, S.S., "Binding of heavy metals to derivatives of cholesterol and sodium dodecyl sulfate", **J. Environ. Eng.** Sept: 645-652 (1995).
174. Lyklema, J., "Fundamentals of interface and colloid science. Vol. 3: Liquid-fluid interfaces", **Academic Press, London.**, 33-36 (2000).
175. Talu, M., "Yüzey geriliminin damla kütlesi ve damla sayma yöntemi ile tayini", Fizikokimya deneyleri, **Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü**, Ankara, 129-133 (1997).

ÖZGEÇMİŞ

Deniz TAŞ 1976 Ankara doğumludur. 1997 Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Kimya Bölümü'nden mezun olduktan sonra 1998 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.Halen görevini sürdürmektedir. Evlidir.





ÖZGEÇMİŞ

Deniz TAŞ 1976 Ankara doğumludur. 1997 Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Kimya Bölümü'nden mezun olduktan sonra 1998 yılında aynı bölümde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.Halen görevini sürdürmektedir. Evlidir.

