

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PC88A İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN
KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe SOLMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

TEMMUZ 2025

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PC88A İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN
KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE GİDERİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe SOLMAZ

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Aynur MANZAK

Ortak Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yasemin YILDIZ

TEMMUZ 2025

Ayşe SOLMAZ tarafından hazırlanan “PC88A İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE GİDERİMİ” adlı tez çalışması 09.07.2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans teziolarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

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

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

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

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Özkan ÖZDEMİR**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU**
Kocaeli Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “PC88A İçeren Polimer İçerikli Membranların Karakterizasyonu ve Kristal Viyole Giderimi” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, etik kurul onay belgesi aldığımı, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(09/07/2025).

Ayşe SOLMAZ





Aileme ve tüm sevdiklerime...



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgisini ve tecrübelerini sabır ve özveri ile bana aktaran danışman hocam Doç. Dr. Aynur MANZAK'a ve ortak danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasemin YILDIZ'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen anne ve babama, varlıklarıyla hayata pozitif bakmamı sağlayan yeğenlerim Buray Barış ARMAN ve Zeynep Lina GÜNER'e, bilgilerini ve tecrübelerini paylaşan Dr. Cemal GÜNER'e ve Kimya Mühendisi Emine SOLMAZ GÜNER'e, manevi desteğini her zaman hissettiğim hayat arkadaşım Av. Kadir Emre YÜKSEL'e teşekkür ederim.

Son olarak Türkiye Cumhuriyeti'nin Kurucusu Gazi Mustafa Kemal ATATÜRK'e tüm kadınlara eğitim, seçme ve seçilme hakkı verdiği için ve "Ey kahraman Türk kadını, sen yerde sürüklenmeye değil, omuzlar üzerinde göklere yükselmeye layıksın" sözleriyle her daim yücelttiği için sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Ayşe SOLMAZ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. MEMBRANLAR	5
2.1. Membranların Sınıflandırılması	5
2.1.1. Katı membranlar	6
2.1.2. Sıvı membranlar	6
2.2. Ayırma Proseslerine Göre Membranlar	7
2.3. Polimer İçerikli Membranlar	8
2.3.1. PİM ile SLM karşılaştırması	9
2.3.2. PİM'lerin karakterizasyonu	10
2.3.3. PİM'ler de kullanılan bileşikler	10
2.3.3.1. Polimerler	10
2.3.3.2. Plastikleştiriciler	11
2.3.3.3. Taşıyıcılar	13
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
4. MATERYAL VE METOD	17
4.1. Kullanılan Kimyasallar	17
4.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması	17
4.2.1. Polivinil klorür (PVC) ile hazırlanan polimerik membranlar	18
4.2.2. Selüloz triasetat (CTA) ile hazırlanan polimerik membranlar	18
4.3. Kristal Viyole Giderim Deneyleri	19
4.4. Kullanılan Cihazlar	19
4.5. Deneysel Yöntem	19
4.5.1. Polivinil klorür (PVC) ile hazırlanan polimerik membranlar	19
4.5.2. Selüloz triasetat (CTA) ile hazırlanan polimerik membranlar	27
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	31
5.1. Kristal Viyole	31
5.2. Kristal Viyole Giderimi	31
5.3. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)	36
5.4. FTIR Analizi	39
5.5. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM) Analizi	46
5.6. Temas Açısı	50
5.7. XRD Analizi	51

6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	63



KISALTMALAR

CAB	: Selüloz asetat bütirat
CAP	: Selüloz asetat propiyonat
CTA	: Selüloz triasetat
CTB	: Selüloz tribenzoat
CV	: Kristal viyole
FEG-SEM	: Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
ILs	: İyonik sıvılar
PAN	: Poliakrilonitril
PBAT	: Polibütilen adipat tereftalat
PC88A	: Bis(2-etilheksil) fosforik asit
PIM	: Polimer içerikli membran
PVC	: Polivinil klorür
PVDF	: Poliviniliden florür
PVDF-HFP	: Poliviniliden florür - hekzafloropropilen
SX	: Solvent ekstraksiyon
TBP	: Tri butil fosfat
TG-DTA	: Termogravimetrik- Diferansiyel termal analiz
UV-VİS	: Ultraviyole ve görünür ışık
XRD	: X Işınları kırınımı spektrometresi



SİMGELER

%	: Yüzde
C	: Konsantrasyon
L	: Litre
MF	: Mikrofiltrasyon
mg	: Miligram
MPa	: Megapaskal
NF	: Nanofiltrasyon
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir birim
RO	: Ters ozmoz
SLM	: Destekli sıvı membran
UF	: Ultrafiltrasyon
µm	: Mikrometre



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Membran tipleri, ayırma yöntemleri ve uygulama aralıkları.	8
Tablo 3.1. Kristal viyole boya giderimi literatür tarama.	16
Tablo 4.1. Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.	20
Tablo 5.1. Konsantrasyona bağlı absorbans değeri.	31
Tablo 5.2. PC88A katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.	32
Tablo 5.3. PC88A/TBP katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.	32
Tablo 5.4. Membranların Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrasındaki görüntüleri.	34
Tablo 5.5. 5 ppm boya çözeltisinin, membran miktarı değişimiyle boya giderim yüzdeleri.	36
Tablo 5.6. Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrası membranın FEG-SEM görüntüsü.	49



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Membran prosesinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.2. Yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin molekül yapısı.....	13
Şekil 3.1. PC88A'nın molekül formülü.....	15
Şekil 4.1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları.....	17
Şekil 4.2. Membran hazırlama yöntemi.....	18
Şekil 5.1. Kristal Viyole kalibrasyon doğrusu.....	31
Şekil 5.2. PC88A katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.....	32
Şekil 5.3. PC88A/TBP katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.....	33
Şekil 5.4. PC88A/TBP katkılı PVC membran boya giderimi karşılaştırması.....	33
Şekil 5.5. PVC membran içeriğine bağlı yüzde boya giderimi.....	33
Şekil 5.6. Membran içeriğine göre boya giderim fotoğrafları.....	34
Şekil 5.7. 5 ppm boya çözeltisinin, membran miktarı değişimiyle zamana bağlı boya giderim yüzdeleri.....	36
Şekil 5.8. PVC membranın TG-DTA eğrisi (Membran, kurutma işlemi sırasında üzeri açık bir şekilde kurutulmuştur).....	37
Şekil 5.9. PC88A katkılı PVC içeren membranın TG-DTA eğrisi (Membran, kurutma işlemi sırasında üzeri açık bir şekilde kurutulmuştur).....	38
Şekil 5.10. PC88A katkılı PVC içeren membranın TG-DTA eğrisi (Membran, üzerine filtre kağıdı örtülerek kurutulmuştur).....	38
Şekil 5.11. PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.....	39
Şekil 5.12. TBP, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.....	40
Şekil 5.13. PC88A, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.....	40
Şekil 5.14. TBP, PC88A, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.....	41
Şekil 5.15. Farklı bileşenli membranların FTIR spektrumları.....	41
Şekil 5.16. PC88A katkılı PVC içeren membranın farklı kurutma işlemleriyle FTIR spektrumları.....	43
Şekil 5.17. PC88A, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole boya ile giderim öncesi/sonrası FTIR spektrumları.....	43
Şekil 5.18. TBP, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole ile giderimi öncesi/sonrası FTIR spektrumları.....	44
Şekil 5.19. PC88A, TBP, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole boya ile giderimi öncesi/sonrası FTIR spektrumları.....	44
Şekil 5.20. Membranların Kristal viyole giderimi sonrasındaki FTIR spektrumları.....	45
Şekil 5.21. Kristal viyole giderimi öncesi membranların FEG-SEM görüntüsü (gözenek boyutu) a)PVC-NPPE b)PVC-TBP-NPPE c)PC88A-PVC-NPPE d)TBP-PC88A-PVC-NPPE.....	47
Şekil 5.22. PC88A katkılı PVC membranın farklı kurutma işlemleriyle Kristal viyole giderimi öncesi temas açıları.....	51
Şekil 5.23. XRD analizi a) PVC-THF-2-NPPE b) PC88A-PVC- THF-2-NPPE. ...	53



PC88A İÇEREN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLARIN KARAKTERİZASYONU VE KRİSTAL VİYOLE GİDERİMİ

ÖZET

Kristal viyole gibi katyonik boyar maddeler sulu ortamlarda ciddi çevresel ve biyolojik riskler oluşturmaktadır. Özellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan bu kirleticiler, su kaynaklarının doğal dengesini bozmakta, canlı yaşamını tehdit etmekte ve içme suyu güvenliğini riske atmaktadır. Kristal viyole, suda çözündüğünde ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentetik organizmaların yaşam döngüsünü sekteye uğratmakta; bu da fotosentezin azalmasına, oksijen üretiminin düşmesine ve hipoksik koşulların gelişmesine yol açmaktadır. Aynı zamanda kristal viyolenin insan sağlığı üzerinde uzun vadeli etkileri deri ve göz iritasyonlarından, solunum yolu problemlerine ve hatta retinada hasara varabilen toksik etkileri içerebilmektedir. Bu nedenlerle bu tip kirleticilerin sudan etkin ve seçici bir şekilde uzaklaştırılması, sürdürülebilir su yönetimi ve çevresel koruma açısından büyük önem taşımaktadır.

Kimyasal oksidasyon, fotokataliz, çöktürme, koagülasyon ve ultrafiltrasyon gibi yöntemler genellikle boya giderimi için kullanılan başlıca yöntemler arasındadır. Ancak bu işlemlerden sonra elde edilen su hâlâ ileri arıtma gerektirmektedir. Alternatif olarak, solvent ekstraksiyon, emülsiyon tipi sıvı membran (ELM), destekli sıvı membran (SLM) ve diğer ayırma teknolojileri, boya giderimi için uygulanmıştır. ELM de emülsiyonun kırılması ve şişmesi çalışma koşullarının optimize edilmesini zorlaştırır. Emülsiyon kararlılığı ELM ve SLM'lerin temel sorunudur. Bu sorunların olmadığı, pahalı ekstraktantların ve çözücü miktarının çok az kullanıldığı PIM'ler, çevre dostu ve ekonomik olması sebebiyle, polimer içerikli membranlarının (PIM'ler) uygulanmasına olan ilgiyi artırmıştır.

PIM'leri diğer proseslerden ayıran en önemli özellik, organik taşıyıcıların polimer yapısı içerisinde dağılması ve böylece artan taşıma verimidir. Ayrıca, yüksek seçiciliği, basit uygulanabilirliği, düşük enerji tüketimi vb. nedeniyle hem hedef iyonlarının ayrılmasında hem de saflaştırılmasında büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, membranların tekrar kullanılabilirliği ve büyük yüzey alanı/hacim oranı, bu prosesin endüstriyel kullanımlarda diğer proseslere göre daha fazla kullanılmasını sağlayacak önemli bir özelliktir.

Bu çalışmada, bis(2-etilheksil) fosforik asit (PC88A) ve tri butil fosfat (TBP) katkılı polimerik membranlar geliştirilerek, kristal viyole boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına giderimleri detaylı biçimde incelenmiştir. Literatürdeki PC88A'nın kullanımı genellikle hidrometalurjik uygulamalar ve solvent ekstraksiyon sistemleri ile sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte, PC88A'nın katyonik karaktere sahip kristal viyole boyasının giderimi üzerine literatürde doğrudan bir çalışma bulunmamaktadır.

TBP ise ekstraksiyon verimliliğini artıran, faz transferini kolaylaştıran ve membran yapısına stabilite kazandıran bir modifiyer olarak tercih edilmiştir. Literatürde genellikle hidrometalurjik süreçlerde kullanılan bu katkı maddelerinin, bu çalışmada

ilk defa birlikte bir membran yapısında değerlendirilerek organik boyar maddelerle de seçici etkileşim gösterebileceği ortaya konmuştur.

Polimer içerikli membran çözücü içerisinde destek maddesi, organik taşıyıcı ve plastikleştiricinin homojen bir şekilde dağılması ile hazırlandı. Homojen dağılım için mekanik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanıldı. Membran çözeltisi temizlenen ve kurutulan, düz bir zemine yerleştirilen petri kabına döküldü. Organik çözücünün buharlaşmasının ve kurummasının ardından destile su ile yıkandı. Membran filmi petri kabından çıkartıldı. Membran kalınlığı dijital mikrometre ile ölçülerek 25 µm olarak belirlendi.

Membranın performansını değerlendirmek için, kristal viyole numuneleri 590 nm’de UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen bulgular, PC88A katkılı membranların kristal viyole için yüksek kristal viyole giderimi verimi sunduğunu göstermiştir. Membran miktarındaki artışla (1cm^2 - 3cm^2) boya giderim verimi 3 saatte %87’ den %93’ e çıkmıştır. $0,0610\text{ g (2cm}^2\text{)}$ membran ile 3 saatte % 93,06 boya giderimi gerçekleştirilmiştir. Membran yüzeyinin PC88A ve TBP katkısı ile zenginleştirilmiş olması, yüzeyde asidik fonksiyonel grupların varlığına ve bu grupların hem elektrostatik etkileşimler hem de hidrojen bağları yoluyla katyonik kirleticilerle güçlü bir bağ kurabilmesine olanak tanımıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında hazırlanan membranlar, Termogravimetrik-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA), Temas Açısı Ölçümü, X Işınları Kırınımı Spektrometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM) ile analiz edilmiştir.

DTA-TGA analizinde PC88A içeren membranın kütle kaybı yaklaşık 180 °C civarında başlamıştır. 414°C’ de kütle kaybı yaklaşık %80 olmuştur.

Temas açısı ölçümleri, tek bir damla için ortalama 10 saniyelik bir süreyle, 10-15 ölçüm kaydı alınarak gerçekleştirildi. Membranın temas açısı yaklaşık 78° değerinde ölçülmüştür. Bu değer membran yüzeyinin hidrofilik olduğunu göstermektedir.

XRD analizinde ise membranın amorf bir yapı içerdiği tespit edilmiştir. İlave edilen PC88A miktarı az olduğundan XRD analizinde kristal yapı oluşumu gözlenmedi.

FTIR analizlerinde ise; spektrumlarda gözlemlenen bantlar, PC88A ve PVC’nin yapılarının bozulmadan kaldığını ortaya koymaktadır. Membran bileşenleri arasında kimyasal bağlanma yerine fiziksel etkileşim ya da zayıf moleküllerarası etkileşimler ön planda olduğu görülmüştür. Elde edilen bulgular, PC88A-TBP içeren membranların boya giderimi gibi çevresel uygulamalardaki etkinliğini göstermektedir. Membranlarla kristal viyole boyasının sulu çözeltiden %100’e yakın giderimi gerçekleştirilmiştir.

Kristal viyole giderimi sonrası FEG-SEM görüntülerinden membran yüzeyinde kıvrımların yoğunluğunun ve düzeninin değiştiği gözlenmiştir. Yüzey daha karmaşık ve yer yer granüler görünmektedir. Bu durum, boyanın yüzeye tutunumuyla ilgili olarak boya moleküllerinin membranda yüzeye fiziksel etkileşimine işaret etmektedir.

Membranların FEG-SEM görüntülerinden PC88A’nın nano-boyutlu kümeler oluşturma eğilimi ile TBP’nin yüzey düzleştirici ve gözenek düzenleyici etkisinin birleşimi, bu membranda daha düzenli ve dalgalı bir nano-yapının oluşmasına yol açmıştır. TBP’nin varlığı, PC88A’nın tek başına gösterdiği düzensiz ve iri partiküler yapının aksine, bu nano-yapıların daha iyi bütünleşmesini ve daha pürüzsüz (makro ölekte) bir film oluşturmalarını sağlamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışma, PC88A ve TBP içeren polimerik membranların organik kirleticilerin (boyaların) seçici giderimindeki etkinliğini vurgulayan yenilikçi bir yaklaşımdır.

Membranların yüksek giderimi kapasitesi, termal kararlılığı ve çok işlevli yapısı, geniş uygulama potansiyeline sahip olması önemli katkılar sunmaktadır. Böylece, PC88A ve TBP'nın geleneksel kullanım alanlarının dışında polimer içerikli membranlarda kullanılabileceğini göstermiştir.





CHARACTERIZATION AND CRYSTAL VIOLET REMOVAL OF POLYMER INCLUSION MEMBRANES CONTAINING PC88A

SUMMARY

Cationic dyes such as crystal violet pose serious environmental and biological risks in aqueous environments. These pollutants, especially those originating from industrial wastes, disrupt the natural balance of water resources, threaten life and put drinking water safety at risk. When crystal violet is dissolved in water, it disrupts the life cycle of photosynthetic organisms by reducing light transmittance; this leads to a decrease in photosynthesis, decreased oxygen production and the development of hypoxic conditions. At the same time, the long-term effects of crystal violet on human health can include toxic effects ranging from skin and eye irritation to respiratory problems and even damage to the retina. For these reasons, the effective and selective removal of such pollutants from water is of great importance in terms of sustainable water management and environmental protection.

Methods such as chemical oxidation, photocatalysis, precipitation, coagulation, and ultrafiltration are among the primary methods used for dye removal. However, the water obtained from these processes still requires advanced treatment. Alternatively, solvent extraction, emulsion-type liquid membrane (ELM), supported liquid membrane (SLM), and other separation technologies have been applied for dye removal. In ELM, emulsion breakage and swelling make it difficult to optimize operating conditions. Emulsion stability is a key problem with ELMs and SLMs. Polymer inclusion membranes (PIMs), which do not have these problems and use very small amounts of expensive extractants and solvents, have increased interest in the application of PIMs due to their environmental friendliness and cost-effectiveness.

The most important feature that distinguishes PIMs from other processes is the dispersion of organic carriers within the polymer structure, thereby increasing transport efficiency. Furthermore, their high selectivity, ease of application, and low energy consumption provide significant advantages in both the separation and purification of target ions. Furthermore, the reusability of membranes and their large surface area-to-volume ratio are important features that will make this process more widely used in industrial applications compared to other processes.

In this study, polymeric membranes containing bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (PC88A) and tributyl phosphate (TBP) were developed and the removal of crystal violet dye from aqueous solutions was investigated in detail. The use of PC88A in the literature has generally been limited to hydrometallurgical applications and solvent extraction systems. However, there is no direct study in the literature on the removal of crystal violet dye with cationic character by PC88A.

TBP was preferred as a modifier that increases extraction efficiency, facilitates phase transfer and provides stability to the membrane matrix. These additives, which are generally used in hydrometallurgical processes in the literature, were evaluated

together in a membrane matrix for the first time in this study and it was revealed that they can also interact selectively with organic dyes.

The polymer inclusion membrane was prepared by homogeneously dispersing the support material, organic carrier, and plasticizer in the solvent. A mechanical stirrer and ultrasonic bath were used to ensure homogeneous dispersion. The membrane solution was poured into a petri dish that was cleaned and dried and placed on a flat surface. After the organic solvent evaporated and dried, it was washed with distilled water. The membrane film was removed from the petri dish. The membrane thickness was determined to be 25 μm , measured with a digital micrometer).

To evaluate the performance of the membrane, crystal violet samples were measured with a UV-Vis spectrophotometer at 590 nm. The findings showed that PC88A-containing membranes provided high removal efficiency for crystal violet dye. With the increase in the amount of membrane (1cm^2 - 3cm^2), the dye retention efficiency increased from 87% to 93% in 3 hours. 93,06 % dye removal was achieved in 3 hour with 0,0610 g (2cm^2) membrane. The enrichment of the membrane surface with PC88A and TBP allowed the presence of acidic functional groups on the surface and the ability of these groups to establish a strong bond with cationic pollutants through both electrostatic interactions and hydrogen bonds.

As part of the characterization studies, the prepared membranes were analyzed by Differential Thermal Analysis (TG-DTA), Contact Angle Measurement, X-Ray Diffraction Spectrometry (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM).

In the DTA-TGA analysis, the mass loss of the PC88A-containing membrane began around 180°C . The mass loss in 414°C was 80%.

Contact angle measurements were performed by recording 10-15 measurements for a single drop, with an average duration of 10 seconds. The contact angle of the membrane was measured at approximately 78° . This value shows that the membrane surface is hydrophilic.

In XRD analysis, it was determined that the membrane contained an amorphous structure. Due to the small amount of added PC88A, no crystalline structure formation was observed in XRD analysis.

In FTIR analysis, the bands observed in the spectra revealed that the structures of PC88A and PVC remained intact. It was observed that physical interaction or weak intermolecular interactions were at the forefront instead of chemical bonding between the membrane components. The findings demonstrate the effectiveness of PC88A-TBP-containing membranes in environmental applications such as dye removal. Almost 100% removal of crystal violet dye was achieved with PC88A-TBP-containing membranes.

FEG-SEM images following crystal violet removal revealed a change in the density and arrangement of folds on the membrane surface. The surface appears more complex and, in some cases, granular. This suggests that there is a physical interaction between the dye molecules and the membrane surface related to the adhesion of the dye to the surface.

From FEG-SEM images of the membranes, the combination of PC88A's tendency to form nano-sized clusters and TBP's surface-smoothing and pore-modifying effects resulted in the formation of a more ordered and wavy nanostructure in this membrane.

The presence of TBP allowed these nanostructures to integrate better and form a smoother (at the macroscale) film, in contrast to the irregular and coarse particle structure exhibited by PC88A alone.

In conclusion, this study represents an innovative approach that highlights the effectiveness of polymeric membranes containing PC88A and TBP in the selective removal of organic pollutants (dyes).

The high removal capacity, thermal stability and multifunctional structure of the membranes provide significant contributions to their wide application potential. Thus, it has been shown that PC88A and TBP can be used in polymer inclusion membranes outside of their traditional areas of use.





1. GİRİŞ

Su, tüm yaşam formları için temel bir kaynaktır ve toplum sağlığı, ekonomik kalkınma ve ekolojik denge üzerinde kritik bir rol oynar. Temiz suya artan talep, nüfus artışı, sanayileşme ve tarımsal genişleme tarafından yönlendirilmekte ve su kaynakları üzerinde önemli bir baskıya yol açmaktadır. Ne yazık ki, bu kaynakların kalitesi endüstriyel atıklar, tarımsal akış ve evsel atıklar dahil olmak üzere çeşitli kirleticiler tarafından giderek daha fazla tehlikeye atılmaktadır. Bu kirleticiler insan sağlığını ve çevreyi tehdit ederek etkili su iyileştirme stratejilerini gerekli kılmaktadır (Alkhaldi ve ark., 2024).

Özellikle trifenilmetan boya ve azo boya gibi toksik boyalar içeren boya atık suyunun etkili bir şekilde arıtılması esastır. Atık sulardaki boya sorununu çözmek için kimyasal oksidasyon, adsorpsiyon, fotodegradasyon, biyolojik degradasyon ve membran ayırma gibi çeşitli su arıtma işlemleri geliştirilmiştir.

Sentetik boyalar özellikle tekstil ve kağıt endüstrilerinde, deri ve diğer malzemeleri boyamak için çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılır. Sentetik boyaların yaygın kullanımı, özellikle su ekosistemleri için ciddi çevresel risklere sebep olur. Bu bileşikler genellikle geri dönüşüme dirençlidir ve çevrede uzun süre kalabilir ve potansiyel olarak canlı organizmalar için tehdit oluşturabilir. Sulu çözeltilerden (endüstriyel atık sudan) bu kirleticileri uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler (Koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik arıtma, kimyasal oksidasyon, elektrokimyasal arıtma, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon vb. Mojsov ve ark., 2016; Othman ve ark., 2014) kullanılır. Ancak, bu yöntemlerin her birinin belirli sınırlamaları vardır, bu nedenle atık sudan sentetik boyaları uzaklaştırmak için yeni, daha verimli ve çevre dostu yöntemler aranmaktadır.

Kimyasal oksidasyon, fotokataliz, çöktürme, koagülasyon ve ultrafiltrasyon gibi yöntemler genellikle boya giderimi için kullanılan başlıca yöntemlerdir; ancak bu işlemlerden sonra elde edilen su hâlâ ileri arıtma gerektirmektedir (Chen ve Miao, 2010; Lau ve Ismail, 2009; Yu ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2014). Alternatif olarak, solvent ekstraksiyon, emülsiyon tipi sıvı membran, destekli sıvı membran (SLM) ve

diğer ayırma teknolojileri, boya giderimi için uygulanmıştır (Morshedaski ve ark., 2023; Khalid ve ark. 2023; Ghaemi ve ark.,2019; Zeresghi ve ark.,2018).

Boyanın niteliği ve üretilen atık suyun bileşimi ve atık su arıtma maliyetleri gibi çeşitli faktörler ayırma yönteminin seçiminde oldukça etkilidir. Boyaların sulu ortamdan giderilmesinde yüksek potansiyele sahip yöntemlerden biri emülsiyon sıvı membranlardır (ELM) ve yüksek verimlilik, yüksek seçicilik, tek aşamalı ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri gibi avantajlara sahiptir. Fakat emülsiyon kararlılığı ELM'lerin temel bir sorunudur. Emülsiyonun kırılması ve şişmesi çalışma koşullarının optimize edilmesini zorlaştırmaktır (Zeresghi ve ark.,2018). ELM'lerde şimdiye kadar çözücü olarak heptan, hekzan ve kerosen gibi çözücüler kullanılmıştır. Bu çözücülerin Dünya Sağlık Örgütü'ne (WHO) göre suda izin verilen hidrokarbon miktarı 0,05 mg/L'den azdır (Polak ve ark., 1973). Bu kimyasallar çevresel sorunlara neden olmaktadır. Ayrıca zayıf membran kararlılığı nedeniyle çevresel etki daha da ciddidir (Ahmad ve ark., 2015). Çözücü miktarının çok az olduğu ve ELM'lerden farklı olarak ayırma sırasında çözücünün ortamda bulunmadığı PIM'lerin kullanılması, bu sorunun üstesinden gelmek için uygun bir çözüm önerisidir.

Kristal viyole (CV) gibi renkli katyonik boyalar, suda çözüldüklerinde ışık geçirgenliğini (transmittansı) ciddi ölçüde azaltmaktadırlar (Asad ve ark., 2007; Neupane ve ark., 2015). CV'nin antibakteriyel, antifungal ve antelmintik özelliklerinin yanı sıra kanserojen (karsinojenik) ve mutajenik etkileri de bulunmaktadır (Li ve ark., 2016; Love ve ark., 2011). Ciddi göz tahrişine ve ışığa karşı duyarlılık nedeniyle ağırlı reaksiyonlara yol açabilir. Ayrıca soluma, yutma ve deri teması yoluyla zararlı olabilir (Goksu ve Tanaydın, 2017; Saeed ve ark., 2010; Singh ve ark., 2011). Bu nedenle, kristal viyolenin atık sudan uzaklaştırılması önemlidir (Zehra ve ark., 2016).

Kristal viyole (CV), sulu çözeltilerde pH'ya bağlı olarak löko karbinol formu ile denge halindedir. Bu iki form, balıklar tarafından alındığında bağırsak florası aracılığıyla hızlı ve yaygın şekilde löko kristal viyole (LCV) formuna indirgenmektedir. Söz konusu metabolitlerin, yayın balığı kas dokusunda yaklaşık 10 gün boyunca, yağ ve organ dokularında ise daha uzun süre kalabildiği bildirilmiştir (Chen ve ark., 2015). Farelerle gerçekleştirilen çalışmalarda, CV'nin çeşitli organlarda doza bağlı olarak kanserojen etki oluşturabildiği, löko formunun ise özellikle böbrek, karaciğer ve akciğer tümörlerine neden olduğu raporlanmıştır (Kaczorowska ve ark., 2023). CV'nin düşük maliyeti ve yüksek etkinliği nedeniyle hâlen dezenfektan olarak yaygın şekilde

kullanıldığı; buna rağmen Avrupa Birliği, ABD, Kanada ve Japonya pazarlarında yapılan analizlerde, Çin, Güneydoğu Asya ve Güney Amerika'dan ithal edilen deniz ürünlerinde CV kalıntılarına rastlandığı ve bunun ilgili gıda mevzuatlarına aykırılık teşkil ettiği belirlenmiştir (Li ve ark., 2016; Love ve ark., 2011).

Atık suda ortaya çıkan kirleticileri ve sentetik boyaları gidermek için çevre dostu ve ekonomik yöntemlere olan talebin artması, polimer içerikli membranlarının (PIM'ler) uygulanmasına olan ilgiyi artırmıştır. PIM esaslı teknikler, yüksek verimlilik, membranların çok yönlülüğü, hazırlama kolaylığı/düşük maliyeti ve yüksek seçicilik nedeniyle atık su dahil olmak üzere sulu çözeltilerden ortaya çıkan kirleticileri ve sentetik boyaları gidermek için umut verici yöntemlerdir (Kaczorowska ve ark., 2023).

PIM'leri diğer proseslerden ayıran en önemli özellik, organik taşıyıcıların polimer yapısı içerisinde dağılması ve böylece artan taşıma verimidir. Ayrıca, yüksek seçiciliği, basit uygulanabilirliği, düşük enerji tüketimi vb. nedeniyle hem hedef iyonlarının ayrılmasında hem de saflaştırılmasında büyük avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, membranların tekrar kullanılabilirliği ve büyük yüzey alanı/hacim oranı, bu prosesin endüstriyel kullanımlarda diğer proseslere göre daha fazla kullanılmasını sağlayacak önemli bir özelliktir. PIM'ler destek polimer, taşıyıcı ve plastikleştirici içerirler; ince, esnek ve kararlı bir yapı oluştururlar. Plastikleştiriciler kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle membrana kararlılık ve esneklik kazandırır ve membran performansında etkilidirler (Keskin ve ark., 2021).

Son yıllarda ise solvent ekstraksiyon yöntemleri, özellikle çözücülerin polimerik membranlara katkıları ile geliştirilen hibrit sistemler sayesinde yeniden gündeme gelmiştir. Bu sistemler, sıvı-sıvı ekstraksiyonun neden olduğu çözücü kaybını minimize ederek hem proses verimliliğini hem de çevresel sürdürülebilirliği artırmaktadır (Wang ve ark., 2024). Bu açıdan, bis(2-etilheksil) fosforik asit/ mono-(2-etilheksil) fosforik asidin di-(2-etilheksil) ester (PC88A) gibi fosforik asit türevli ekstraktantlar, özellikle metal iyonlarının seçici taşınımında ve ayrılmasında önemli avantajlar sunmaktadır.

Bu çalışmada, bis(2-etilheksil) fosforik asit (PC88A) ve tri butil fosfat (TBP) katkılı polimerik membranlar geliştirilerek, kristal viyole boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasına yönelik giderim kapasiteleri detaylı biçimde incelenmiştir. PC88A, özellikle geçiş metalleri gibi katyonik türlerin seçici ekstraksiyonu amacıyla kullanılan

asidik karakterde bir ekstraktandır. PC88A'nın kullanımı genellikle hidrometalurjik uygulamalar ve solvent ekstraksiyon sistemleri ile sınırlı kalmıştır. Bununla birlikte, PC88A'nın katyonik karaktere sahip kristal viyole gibi boyar maddelerin gideriminde kullanımı üzerine literatürde doğrudan bir çalışma bulunmamaktadır.

TBP ise nötral veya şelatlayıcı taşıyıcılar sınıfında yer alan bir fosforik asit esterlerindendir. Literatürde tri-n-butil fosfat nötr ya da çözücü taşıyıcılar olarak da geçmektedir (Nghiem ve ark., 2006). TBP'nin (Tribütil fosfat) ekstraksiyon gücü esas olarak fosforil grubundan kaynaklanmaktadır.

TBP ekstraksiyon verimliliğini artıran, faz transferini kolaylaştıran ve membran yapısına kararlılık kazandıran bir modifiyer olarak tercih edilmiştir. Literatürde genellikle hidrometalurjik süreçlerde kullanılan bu katkı maddelerinin, bu çalışmada ilk defa birlikte bir membran yapısında değerlendirilerek bir katyonik boyar madde olan kristal viyole boyasında da seçici etkileşim gösterebileceği ortaya konmuştur.

Literatürde PC88A, asidik karakteri nedeniyle özellikle metal ekstraksiyonunda yaygın olarak kullanılmasına rağmen, organik boyar maddelerin gideriminde kullanımı sınırlıdır. Bu eksiklik, PC88A'nın yüzey özelliklerini ve polimerik destekle olan etkileşimini dikkate alarak geliştirilmiş membran yapılarının, katyonik boyalarla etkileşim potansiyelini araştırmayı değerli ve yenilikçi kılmaktadır.

Çalışmada hazırlanan membranın kristal viyole ile boya giderimi UV-VIS spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Bulgular, PC88A katkılı membranların termal kararlılık ve seçici giderim performansı bakımından önemli avantajlar sunduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmada elde edilen veriler hidrometalurji alanındaki araştırmalarda ve organik kirliliklerin gideriminde değerlendirilmesine yönelik öncü bir yaklaşım sunmaktadır.

2. MEMBRANLAR

Çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan ayırma yöntemlerinden biri membran teknikleridir. Genellikle ince bir tabaka olan membran, iki bitişik faz (gaz veya sıvı) arasında bir bariyer ve aralarındaki madde alışverişini kontrol eden geçirgen veya yarı geçirgen bir faz (katı, sıvı, çözücüyle şişirilmiş jel) olarak tanımlanmıştır. Membran prosesleri, kullanılan membran tiplerine (doğal veya sentetik, organik veya inorganik) veya uygulanan itici kuvvete göre sınıflandırılabilir. Membran tipleri arasında, özellikle sıvı fazın bir destek polimerin ağı içinde tutulduğu polimer içerikli membranlar (PIM) giderek daha popüler hale gelmektedir.

PIM'ler, uzaklaştırılacak hedef analitin özelliklerine göre ayarlanabilen ve eş zamanlı ekstraksiyon ve sıyırma yapma olanağı, mükemmel kararlılık ve yüksek yeniden kullanılabilirlik, membran prosesinin basitliği ve nispeten düşük maliyeti ve düşük organik çözücü tüketimi (Özellikle klasik ekstraksiyona kıyasla) gibi birçok avantajla karakterize edilir (Trojanowicz ve ark., 2022).

PIM'ler, destekli sıvı membranlar gibi, az miktarda organik çözücü ve ekstraktanta ihtiyaç duyar. Ek olarak, PIM'lerin hazırlanması için yeşil çözücüler kullanmak mümkündür. PIM'lerin SLM'lere kıyasla başlıca avantajı önemli ölçüde daha kararlı olmasıdır. SLM'ler ise organik sıvı, nispeten zayıf kılcal kuvvetler tarafından polimerik desteğin gözeneklerinde tutulur. Ayrıca, selüloz triasetat (CTA), polivinil klorür (PVC) ve poliviniliden florür (PVDF) gibi çeşitli farklı temel polimerler veya poli(viniliden florür-hekzafloropropilen) (PVDF-HFP) dahil kopolimerler, farklı özelliklere sahip çeşitli PIM'leri oluşturur.

PIM bileşenlerinin (polimer, taşıyıcı ve ekstrakte edilen kompleksler) uyumluluğu ve PIM'lerin esnekliği bir modifiyer/ plastikleştirici kullanılarak sağlanabilir (Kazemi ve Yaftian, 2022).

2.1. Membranların Sınıflandırılması

Membranlar yapılarına ve etki mekanizmasına göre sınıflandırılabilir. Doğaları gereği, membranlar biyolojik ve sentetik membranlar olarak sınıflandırılabilir. Bu iki

membran türü yapı ve işlevsellik açısından tamamen farklıdır. Biyolojik membranlar canlı ve cansız membranlar, sentetik membranlar ise organik ve inorganik membranlar olarak alt bölümlere ayrılabilir.

Membranlar homojen veya heterojen yapıda olabilir. Homojen membranlar bileşim ve tamamen tekdüze yapıda, heterojen membranlar ise sonlu boyutlarda gözenekler içeren veya bir tür katmanlı yapıdan oluşan membranlardır.

Temel olarak, membranlar katı veya sıvı olmak üzere iki tiptir.

2.1.1. Katı membranlar

Katı membranlar, morfoloji veya yapıya göre simetrik membranlar (veya izotropik) ve asimetrik membranlar (veya anizotropik) olarak ayrılır.

Simetrik gözeneksiz veya yoğun membranlar; geçirgenliklerin basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel farkının itici gücü altında difüzyonla taşındığı yoğun bir film den oluşur. Bir karışımın çeşitli bileşenlerinin ayrılması, doğrudan membran içindeki bağıl taşıma hızlarıyla ilişkilidir. Bu hız, örneğin pervaporasyon ve ters ozmoz yoluyla membran malzemesindeki difüzyonları ve çözünürlükleri tarafından belirlenir.

Simetrik elektrik yüklü membranlar; yoğun veya gözenekli olabilir, ancak çoğunlukla çok ince mikro gözeneklidir ve gözenek duvarları sabit pozitif veya negatif yüklü iyonlar taşır. Ayrım, çözültideki iyonların yükünden ve konsantrasyonundan etkilenir (Örneğin elektrodializ yoluyla).

Asimetrik kompozit membranlar; katmanlar genellikle her biri bağımsız olarak optimize edilebilen farklı polimerlerden yapılır. Membranın ayırma özellikleri ve geçirgenlik oranları yalnızca üst tabaka tarafından belirlenir; alt tabaka mekanik bir destek işlevi görür. Bu tür membranların sağladığı daha yüksek akıların avantajları o kadar büyüktür ki neredeyse tüm ticari işlemler bu tür membranları kullanır.

2.1.2. Sıvı membranlar

Sıvı membranlar, mikro gözenekli yapı ve membran kalınlığına göre destekli sıvı membran ve emülsiyon tipi sıvı membran olarak ayrılır.

Destekli sıvı membranlar, sıvı membran fazıyla doldurulmuş mikro gözenekli bir yapıya sahiptir. Mikro gözenekli yapı mekanik mukavemeti ve sıvı dolu gözenekler seçici ayırma bariyerini sağlar. Mikro gözenekli alt yapı yüksek gözenekliliğe ve

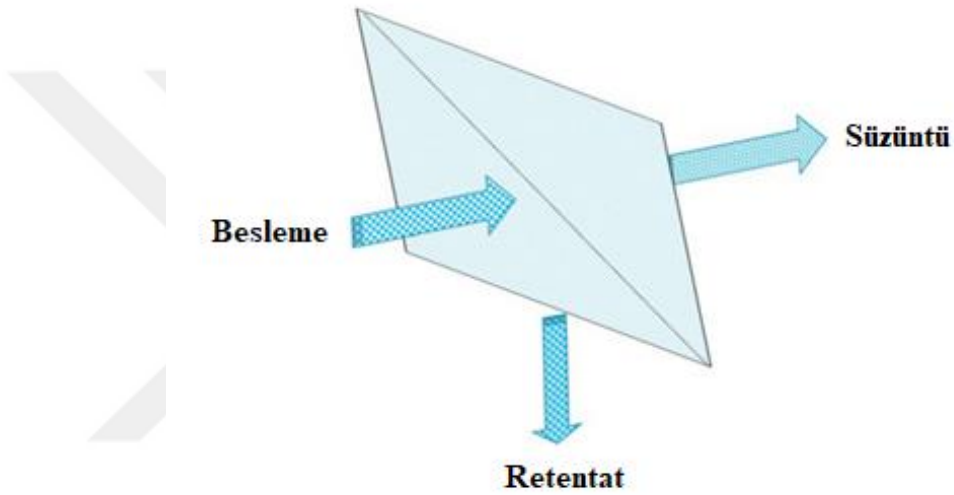
hidrostatik basınç altında sıvı membran fazını yeterince destekleyecek kadar küçük gözenek boyutuna sahip olmalıdır.

2.2. Ayırma Proseslerine Göre Membranlar

Bir ayırma işleminde besleme çözeltisinin iki kısmı vardır:

- (1) Membrandan kolayca geçebilen süzüntü veya permeat;
- (2) Membrandan geçemeyen kısım olan konsantre veya retentat.

Bir membran işleminin basit bir şematik gösterimi Şekil 1.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Membran prosesinin şematik gösterimi.

Membran ayırma işlemleri, membranın türü ve yapılandırması, besleme bileşenleri için taşıma mekanizması, itici güç ve gözenek boyutları açısından birbirinden farklıdır. Bir itici kuvvetin sonucu olarak, bileşenler membran yüzeyine doğru taşınır, bazı bileşenler membrandan geçerken diğerleri membran yüzeyinde tutulur. Membran işlemleri, itici gücüne ve ayırma özelliklerine sahip çok sayıda uygulama içerir. Tablo 2.1'de membran tipi, ayırma yöntemleri ve uygulama aralığı gibi bilgiler sunulmuştur.

Tablo 2.1. Membran tipleri, ayırma yöntemleri ve uygulama aralıkları.

Ayırma Şekli	İtici Güç	Ayırma Mekanizması	Uygulama Aralığı	Ön Boyut (nm)
Mikrofiltrasyon	Basınç Farkı (ΔP)	Eleme	Steril filtrasyon berraklaştırması	100–10,000
Ultrafiltrasyon	Basınç Farkı (ΔP)	Eleme	Makromoleküler çözeltilerin ayrılması	10–100
Nanofiltrasyon	Basınç Farkı (ΔP)	Çözücü Difüzyonu	Çözeltilerden iki değerlikli iyonların ayrılması	0.5–5
Ters ozmoz	Basınç Farkı (ΔP)	Çözücü Difüzyonu	Tuzların ve mikro çözünenlerin çözeltilerden ayrılması	<1
Diyaliz	Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Yayılma	Tuzların ve mikro çözünenlerin çözeltilerden ayrılması	<1
Elektrodiyaliz	Elektriksel potansiyel Farkı (ΔE)	Elektrik yüküne göre iyonların veya moleküllerin seçici taşınması	İyonik çözeltilerin tuzdan arındırılması	<1
Destekli Sıvı Membran	Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Çözücü Difüzyonu	Metal iyonlarının ve biyolojik türlerin ayrılması ve konsantrasyonu	<1
Membran Damıtma	Sıcaklık Farkı (ΔT)	Buhar Aktarımı	Ultra saf su çözeltilerinin konsantrasyonu	1–10
Pervaporasyon	Konsantrasyon Farkı (ΔC)	Çözücü Difüzyonu	Organiklerin ayrılması	<1

2.3. Polimer İçerikli Membranlar

Polimer içerikli membranları (PIM'ler), çözücü döküm yöntemi kullanılarak hazırlanır. Bu yöntemde, bir ekstraktant, plastikleştirici ve destek polimer, örneğin, polivinil klorür (PVC) veya selüloz triasetat (CTA)) uygun bir çözücüde çözülür. Çözücünün yavaşça buharlaşmasına izin verilerek ince, esnek ve kararlı filmler elde edilir.

Uygun bir kompleksleştirici veya iyon değişim reaktifi (ekstraktant), selüloz triasetat (CTA) veya poli(vinil klorür) (PVC) gibi plastikleştirilmiş bir termoplastik polimerin (destek polimeri) zincirleri içinde hareketsizleştirilir ve bu da ince, esnek ve kararlı bir film oluşumu sağlar. Esnekliği, geçirgenliği ve yumuşaklığı artırmak için genellikle bir plastikleştirici ve/veya modifiyer eklenir çünkü bu, moleküllerarası kuvvetlerin gücünü azaltır. PIM'ler, yüksek kararlılık, yeniden kullanılabilirlik, düşük maliyet ve ayırma işlemlerinde yüksek çok yönlülük gibi pekçok avantaja sahiptir.

Polimer destekli sıvı membran yaklaşık 50 yıl önce ortaya çıkmış olup, bu membranlar daha sonra “polimer içerikli membranlar” (PIM'ler) olarak adlandırılmaya başlanmıştır. Çözücü ekstraksiyonuna alternatif olarak daha yeşil bir çözüm sunan PIM iyon seçici elektrotlar (ISE) olarak da kullanılmaktadır. PIM'ler, bir sıvı faz ve bir destek polimerden oluşan bir tür sıvı membrandır. Destek polimer (Örneğin, PVC

veya CTA), mekanik mukavemeti sağlayan membranın iskeletidir. Sıvı faz ise ekstraktant içerir ve istenilen türleri kompleksleşme veya iyon çifti oluşumu yoluyla bağlar. Bazı ekstraktantlar plastikleştirici özelliklere sahipken, PIM'lerin esnekliğini artırmak veya ekstrakte edilen türleri sıvı fazda daha çözünür hale getirmek amacıyla ek plastikleştirici veya iyon değıştirici maddeler de eklenebilir.

PIM'ler, fiziksel ve kimyasal olarak oldukça çok yönlüdür. Membran bileşimi, kullanılan ekstraktantlar, plastikleştiriciler/modifiyerler ve polimerler ile belirli bir analite seçici olacak şekilde hazırlanabilirler (Almeida ve ark., 2012; Almeida ve ark., 2017; López Guerrero ve ark., 2020; Mahmoud ve ark., 2024).

2.3.1. PIM ile SLM karşılaştırması

SLM'ler ve PIM'ler benzer şekilde, membranlarının her iki tarafında aynı anda ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon işlemlerinin gerçekleşmesine olanak tanır. Bu süreç, hedef analitin membran boyunca seçici bir şekilde taşınmasını sağlar. Kısaca, besleme çözelti tarafından analit membranın bir tarafına alınır, ardından membran içindeki sıvı faza geçer ve sonrasında alıcı çözeltiye iletilir. Bu sayede hedef analit ayrılır ve/veya ön konsantre edilir. PIM'lerin çevre dostu olmasının başlıca nedeni, bu işlemin toksik ve uçucu organik çözücüler kullanmadan gerçekleştirilmesidir. Ayrıca, PIM'lerin ekstraktant miktarı çok küçük olduğundan, pahalı ekstraktantlar kullanılarak yapılan ayırmalar ekonomik olarak uygulanabilir.

PIM'ler, sıvı fazı destek polimerin içinde tutacak şekilde tasarlanmış membranlardır. SLM'lerde ise sıvı faz, hidrofobik mikro gözenekli membranların mikrometre boyutlarındaki gözeneklerinde zayıf kılcal kuvvetlerle tutulur. SLM'lerde sıvı faz, gözenekli yapılar içinde serbestçe hareket ederken, PIM'lerde sıvı faz, destek polimerin dolaşık zincirleri arasında yer alır. Bu yapı, sıvı fazın bitişik sulu fazlara sızmasını engeller. Sonuç olarak, PIM'ler SLM'lere göre daha az geçirgen olur ve çok daha kararlı bir yapıya sahiptir.

Bunun yanı sıra, PIM'lerin temel avantajlarından biri, polimerin yapısının, ekstraktantların polimer yapısı ile bütünleşmesini sağlamasıdır. Bu, PIM'lerin daha kararlı ve dayanıklı olmalarını sağlar. SLM'lerde ise sıvı faz, mikro gözenekler içinde serbestçe yer değıştirerek zamanla daha fazla kararlılık kaybına neden olabilir. Bu nedenle, PIM'ler, özellikle uzun süreli kullanımda, SLM'lere göre daha sağlam ve kararlı sonuçlar verir (Almeida ve ark., 2012).

2.3.2. PIM'lerin karakterizasyonu

PIM'lerin morfolojisi ve yapısının incelenmesinde, membranların homojen olup olmadığı veya gözeneklerin SLM'lere benzer şekilde membran sıvı fazıyla basitçe doldurulduğu mikro gözenekli bir yapıya mı sahip olduğunu belirlemek amacıyla çeşitli ileri ve karmaşık teknikler kullanılmıştır. PIM'leri içeren çalışmaların çoğu membranların homojen olduğunu bildirmektedir. Ancak bu membranların çıplak gözle veya optik mikroskop altında şeffaf ve homojen görüldüğü kişisel gözlemlere dayanmaktadır.

Bu tür çalışmalarda aşağıdaki teknikler tek başlarına veya birlikte kullanılmıştır: taramalı elektron mikroskobu (SEM) veya SEM-enerji dağılımlı spektroskopisi (SEM-EDS), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), transmisyon kızılötesi haritalama mikroskobu (TIMM), X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), Elektrokimyasal Impedans (Direnç) Spektroskopi (EIS), yansıma kızılötesi haritalama mikroskobu (RIMM) ve temas açısı ölçümleri.

SEM ve AFM, yüzey morfolojisi çalışmalarında sıklıkla kullanılan yüzey teknikleridir ve bunlar, taşıyıcının ve plastikleştiricinin destek polimer içinde nasıl dağıldığına dair bilgi sağlamak için PIM'ler ile birlikte kullanılmıştır.

FTIR spektrumları, PIM bileşenleri arasındaki etkileşim türlerini anlamak için sıklıkla kullanılmıştır (Almeida ve ark., 2012).

2.3.3. PIM'ler de kullanılan bileşikler

Polimer içerikli membranlar başlıca 3 temel malzemeden oluşur.

2.3.3.1. Polimerler

Polimerler, membran üretiminde yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Polimerlerin iyi mekanik özelliklere, esnekliğe, kimyasal dirence ve geniş bir pH aralığına tolerans göstermeleri bu yaygın kullanımın nedenidir. Ayrıca, yüksek klor konsantrasyonlarına karşı dirençli olup, temizleme sırasında önemli avantaj sağlarlar. Membranların termal dirençleri, özellikle yüksek sıcaklıklara sahip çözeltilerle çalışırken uzun ömürlü olmalarını sağlar.

Polimer içerikli membranlarda genellikle ısıyla yumuşayan ve elastik hale gelen termoplastik polimerler kullanılmaktadır. Bu polimerler, doğrusal zincirlerden oluşur

ve aralarında çapraz bağlar bulunmamaktadır. Bu özellikleri nedeniyle sadece uygun çözücülerde çözünürler ve membranların dayanıklılığını artırmaktadırlar. Aynı zamanda membran yüzeyinde/içinde malzemelerin tutunmasını sağlarlar. PIM'ler de kullanılan temel polimerler aşağıdaki gibidir.

PVC (Polivinil Klorür): Yüksek mukavemet ve esnekliğe sahip, bazik ve asidik çözeltilerde karardır. Düşük bir kristallik derecesine sahip amorf bir polimer olup, hemen hemen hiç su tutmazlar. Ancak, molekül ağırlığı membran performansını etkilemektedir.

CTA (Selüloz Triasetat): Yüksek mukavemetli, hidrojen bağları oluşturabilen polar bir polimerdir. Çok kristalin bir yapıya sahip ve hafifçe ıslanabilmektedir.

PVDF (Poliviniliden Florür): Saf bir termoplastik floropolimerdir. Yüksek mukavemet sağlar ve taşıyıcılarla uyumludur. Hidrofilik yapı ve iyi kimyasal dirence sahiptir.

PVDF-HFP (Poliviniliden Florür - Hekzafloropropilen): PVDF'nin kopolimeri olup daha hidrofobik bir yapıya sahiptir ve polimer olarak kullanılmaktadır.

CAP (Selüloz Asetat Propiyonat), CTB (Selüloz Tribenzoat), CAB (Selüloz Asetat Bütirat): Membranların dayanıklılığını artırmak için kullanılmaktadır.

PBAT (Polibütilen Adipat Tereftalat): Biyolojik olarak parçalanabilen, hidrofilik ve esnek bir polimerdir.

PAN (Poliakrilonitril): Yüksek kimyasal direnç, iyi mekanik özellikler, yüksek termal kararlılık ve düşük yanıcılığa sahip bir polimerdir (Keskin ve ark., 2021; Purkait ve ark., 2018).

2.3.3.2. Plastikleştiriciler

PIM'lerin temel bileşenlerinden biri plastikleştiricilerdir. Plastikleştiricilerin PIM'lere ilave edilmesi, membranın taşıma davranışını ve esnekliğini iyileştirmektedir. Plastikleştiriciler, polimer zincirleri arasındaki mesafeyi artırarak moleküller arası çekici kuvvetlerini zayıflatır, bu da membranın daha esnek ve daha geçirgen olmasını sağlar.

PIM sistemlerinde en yaygın kullanılan plastikleştiriciler arasında NPOE (2-nitrofenil oktil eter), NPPE (nitrofenil pentil eter), TEHP (tris (2-etilhekzil) fosfat), DBS (dibütül sebakat), DEHA (bis (2-etilhekzil) adibat), DOP (dioktil ftalat) ve TBEP (tris (2-bütoksietil) fosfat) bulunmaktadır. Bu plastikleştiriciler, membranın fiziksel ve

kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedirler. Özellikle NPOE ve NPPE gibi plastikleştiriciler, en iyi akı sonuçlarını veren bileşenler olarak öne çıkmaktadır. Bu durum, plastikleştiricilerin dielektrik sabiti, viskozite ve polarite gibi özellikleriyle ilişkilidir. Yüksek dielektrik sabitine sahip plastikleştiriciler, genellikle daha yüksek taşıma verimliliği sağlamaktadır.

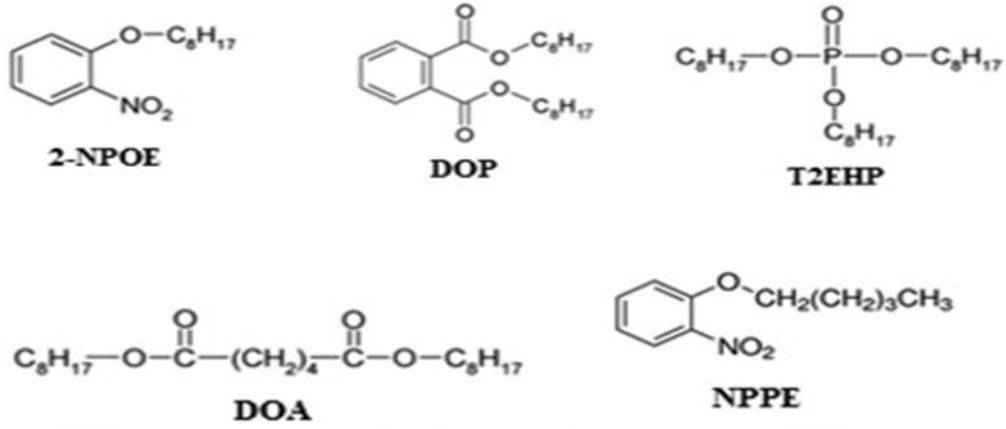
Plastikleştiricilerin konsantrasyonu, PIM'lerin performansını doğrudan etkileyen önemli bir faktördür. Plastikleştiricinin konsantrasyonundaki artış, genellikle membranın geçirgenliğini artırmaktadır. Ancak, plastikleştirici konsantrasyonunun çok yüksek olması, membranın mekanik kararsızlığa yol açmasına ve taşıma verimliliğinin düşmesine neden olabilir. Örneğin, %40 plastikleştirici içeren bir membranın mekanik olarak kararsız olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, plastikleştirici konsantrasyonunun belirli bir seviyede tutulması, iyi performans için gereklidir. Çoğu durumda, plastikleştiricilerin konsantrasyonu %20 ile %30 arasında idealdir. Düşük plastikleştirici konsantrasyonu, membranı sert ve kırılgan yaparken, aşırı yüksek konsantrasyonlar ise kütle taşınımını zorlaştırabilmektedir.

Plastikleştiricilerin viskozitesi, difüzyon katsayısını etkileyerek taşıma akışını belirlemektedir. Viskozite arttıkça, difüzyon katsayısı düşmekte, bu da taşıma hızının azalmasına neden olmaktadır. Yüksek viskoziteli plastikleştiriciler, daha düşük taşıma akışlarına yol açar, bu yüzden düşük viskoziteli plastikleştiriciler tercih edilmektedir. Ayrıca, viskozite ile dielektrik sabiti arasında bir ilişki vardır; dielektrik sabiti arttıkça taşıma verimliliği de artabilmektedir.

Plastikleştiriciler, sadece taşıma performansını etkilemekle kalmaz, aynı zamanda membranın kimyasal ve mekanik kararlılığını da artırır. İyi bir plastikleştirici, hem polimerle uyumlu olmalı hem de çok uçucu olmamalıdır.

Bu bulgular, plastikleştiricilerin PIM'lerin taşıma verimliliği üzerindeki etkisini anlamada önemli ipuçları sunmaktadır. Plastikleştirici türü, konsantrasyonu ve viskozitesi gibi faktörler, membranın performansını optimize etmek için dikkatle seçilmelidir. NPOE ve NPPE gibi plastikleştiriciler, genellikle en iyi sonuçları verirken, doğru konsantrasyon ve viskozite seçimleri ile daha verimli ve stabil PIM'ler üretilir. En yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Plastikleştirici örnekleri nitrofenil oktil eter (NPOE), nitrofenil pentil eter (NPPE), tris- (2-etilhekzil) fosfat (TEHP), dibütil sebakat (DBS), bis (2-etilhekzil) adibat

(DEHA), dioktil ftalat (DOP) ve bis (1-bütil pentil) adipattır (BBPA) (Almeida ve ark., 2012; Keskin ve ark., 2021; López Guerrero ve ark., 2020; Mahmoud ve ark., 2024; Purkait ve ark., 2018).



Şekil 2.2. Yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerin molekül yapısı.

2.3.3.3. Taşıyıcılar

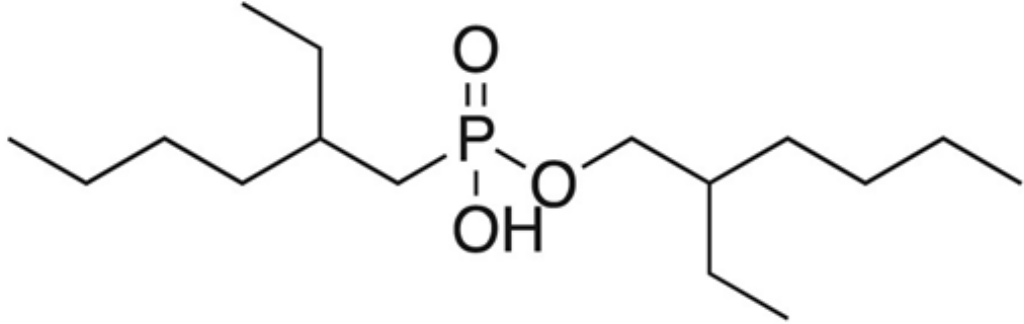
Aliquat 336, PIM’de en sık kullanılan taşıyıcılardan biridir. Amonyum tuzları sınıfına giren bu bileşik, hem taşıyıcı hem de plastikleştirici olarak kullanılabilir. Aliquat 336, polimerle birlikte kullanıldığında, ek bir plastikleştiriciye gerek kalmadan PIM’lerin esnekliğini ve taşıma verimliliğini artırır. Ayrıca, bu taşıyıcı, düşük konsantrasyonlarda dahi etkin olabilmesi nedeniyle ekonomik açıdan avantajlıdır. Bununla birlikte, taşıyıcı konsantrasyonunun çok yüksek olması durumunda kümeleşme meydana gelir ve bu da taşıma verimliliğini olumsuz etkileyebilir. Düşük konsantrasyonlar ise daha düşük geçirgenlik ile sonuçlanabilir.

PIM’lerde sıkça kullanılan bir diğer taşıyıcı grubu, asidik ve şelat oluşturan bileşiklerdir. Öne çıkan asidik taşıyıcılar arasında D2EHPA (di(2-etilhekzil) fosforik asit), Cyanex 272 ve Cyanex 301 gibi fosfinik asit türevleri, DNNS (dinonilnaftalen sülfonik asit) ve Lasalosid A ile t-DAPA (karboksilik asit türevleri) yer alır. Ayrıca, şelatlayıcı özelliklere sahip taşıyıcılar da bulunmaktadır (Almeida ve ark., 2012; Keskin ve ark., 2021; López Guerrero ve ark., 2020; Purkait ve ark., 2018).



3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

PC88A'nın kimyasal yapısı 2 etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil esterdir. Di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA), 2-etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (Ticari isimleri PC88A ve IONQUEST 801) ve bis(2,4,4 trimetilpentil) fosfinik asit gibi organofosfor özütleyiciler (Cyanex 272), nadir toprak elementlerin (REE) ayrılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. PC88A yüksek çok yönlülük, kimyasal stabilite sergiler ve D2HEPA'ya benzer şekilde yüksek bir ayırma faktörü sunarken, D2HEPA'ya göre daha düşük bir sıyırma asitliği gerekir (Dash ve Mohanty, 2022). Şekil 3.1'de PC88A'nın molekül formülü verilmektedir. PC88A, düşük pH'ta etkili ekstraksiyon gerçekleştiren düşük bir pKa değerine (3.36) sahiptir (Nguyen ve ark., 2014).



Şekil 3.1. PC88A'nın molekül formülü.

Tablo 3.1'de kristal viyole boyasının giderimi ile ilgili literatür taraması verilmiştir.

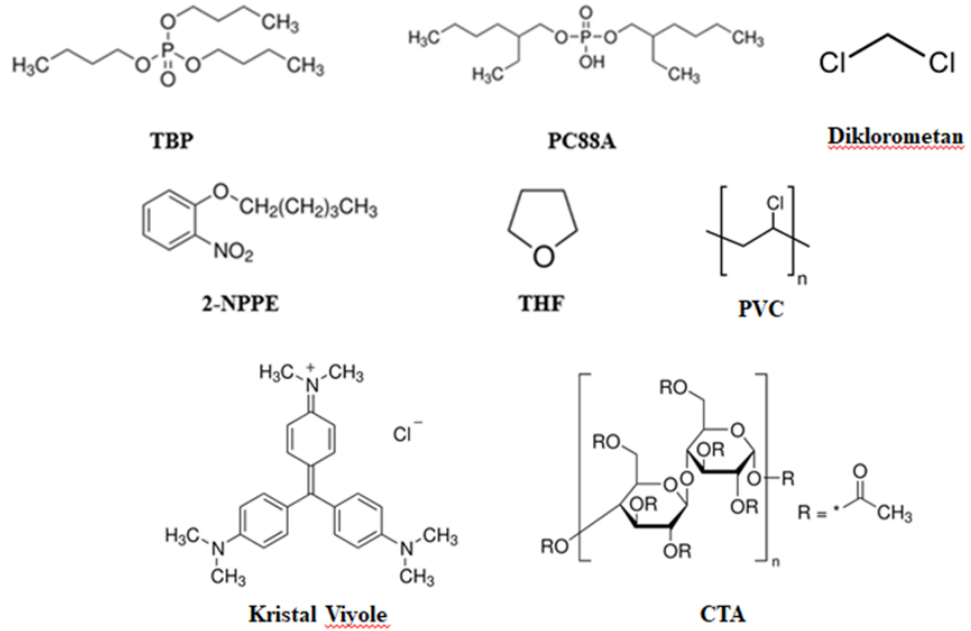
Tablo 3.1. Kristal viyole boya giderimi literatür tarama.

Boya/Boya içeriği	pH /Ortam	Membran teknolojisi	Ekstraktant	Giderim Verimliliği (%)	Kaynak
Kristal viyole	3–11	Solvent ekstraksiyon, hekzan (çözücü)	Di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA)	%96,97 (optimum şartlarda)	(Morshedaski ve ark., 2023)
Kristal viyole	3–11	karişım membranlar	CA/PVA	%0 PVA içeriğinde %56, %6 PVA içeriği ile maksimum %99,9	(Mansor ve ark., 2020)
Kristal viyole		Emülsiyon tipi sıvı membran	Span 80, heptan, parafin yağı, NaOH	%95 CV giderimi	(Zereshki ve ark.,2018)
Kristal Viyole	5	İyonik sıvı membran, CA-HA	Amonyum bazlı IL, hidroksiapatit (HA)	%98 (50mg membrane karişımı ile)	(Khalid ve ark. 2023)
Kristal viyole	11	PVA/karragenan/ekmek kabuğu membranı	karragenan/ekmek kabuğu	%96-94 CV giderimi	(Radoor ve ark., 2023)
Kristal viyole		Emülsiyon sıvı membran	Span 80, n-heptan, NaOH	%100 CV giderimi	(Ghaemi ve ark.,2019)
Kristal viyole	-	Selüloz nanofiber bazlı polivinilidin florür mikrofiltasyon membranı	Meldrum asidi (2,2-dimetil-1,3-dioksan-4,6-dion)	-	(Gopakumar ve ark. 2017)
Kristal viyole	-	Emülsiyon sıvı membran	Span 80, heptan, NaOH	Matematiksel bir modelleme	(Agarwal ve ark., 2010)
Boya/Boya içeriği	pH /Ortam	Membran teknolojisi	Ekstraktant	Giderim Verimliliği (%)	Kaynak
Kristal viyole	-	3D baskılı bakır (Cu-3D-HKUST-1) desteği	HKUST-1	%92 CV giderimi	(Bauza ve ark., 2024)
Kristal Viyole	3-8	Nanofiltasyon membran	Poliamid ince film üzerinde Dopamin (DP) ve Polietilenimin (PEI)	%96 CV giderimi	(Wasim ve ark.2022)
Kristal viyole		Polyvinilidin florür membran	P(GMA-co-m-PEGMA) and PEI	%26,8 CV giderimi	(Xing ve ark. 2021)
Kristal viyole		Selüloz asetat (CA) membran, faz ters çevirme tekniği	Katkı maddesi olarak Helianthus annuus (ayçiçeği) çekirdeği kabukları (SFAC)	%84,67 CV giderimi	(Ali ve ark. 2025)
Kristal viyole		Mikrokanal ekstraksiyon teknolojisi	D2EHPA	%90,4 CV giderimi	(Wang ve ark., 2025).

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Poli vinil klorür (PVC), 2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE) Fluka'dan, tributil fosfat (TBP), NaOH, Merck firmasından, tetra hidrofuran (THF) ve diklorometan Riedel-de Haen'den, kristal viyole Kimyalab ve selüloz triasetat (CTA) Merck'ten, ekstraktant PC88A Wako Bussan Co.Ltd.' den temin edilmiştir. Bütün stok çözeltiler distile su içinde çözülerek hazırlanmıştır.

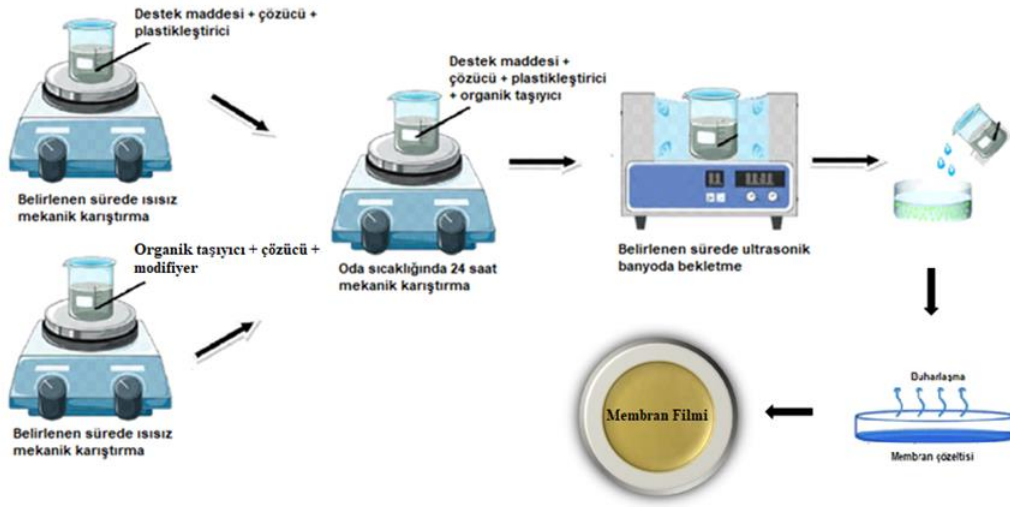


Şekil 4.1. Kullanılan kimyasalların molekül yapıları.

4.2. Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

Polimer içerikli membranlar çözücü içerisinde destek maddesi, organik taşıyıcı ve plastikleştiricinin homojen bir şekilde dağılması ile hazırlandı. Homojen dağılım için mekanik karıştırıcı ve ultrasonik banyo kullanıldı. Daha sonra membran çözeltisi temizlenmiş ve kurutulmuş, düz bir zemine yerleştirilmiş petri kabına döküldü. Organik çözücünün buharlaşması için yeterli süre beklenip membran çözeltisi film halinde kuruyunca destile su ile yıkama yapılır ve membran filmi petri kabından

çıkartıldı. Şekil 4.2’de film halindeki membranın hazırlama yöntemi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Membran hazırlama yöntemi.

4.2.1. Polivinil klorür (PVC) ile hazırlanan polimerik membranlar

Polimer içerikli membranlar hazırlanırken, önce destek maddesi polivinil klorür (PVC) tetrahidrofuran (THF) ve plastikleştirici 2-nitrofenil-pentil eter (2-NPPE) bir arada, sonra taşıyıcı 2 etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (PC88A) ve kerosen ayrı bir balonda mekanik karıştırıcı yardımıyla 2 saat karıştırılarak homojen hale getirildi. PC88A ve kerosene TBP eklendi. Karışan 2 ayrı çözelti, daha sonra tek bir balonda toplanarak 24 saat mekanik olarak karıştırıldı. Ardından çeşitli sürelerde ultrasonik banyoda bekletildi. Belirlenen karıştırma ve ultrasonik banyoda bekletilme sürelerinin sonunda düz bir zeminde daha önceden temizlenmiş ve kurutulmuş petri kabına dökülüp ve bir gün bekletilerek organik çözücünün buharlaştırılması sağlandı. Bir günün sonunda, membran damıtık su ile yıkanılarak ve petri kabından ayrıldı. Şekil 4.2’de membran hazırlama yöntemi ve polimerik membranın görüntüsü şematik olarak gösterilmiştir.

4.2.2. Selüloz triasetat (CTA) ile hazırlanan polimerik membranlar

Polimer içerikli membranlar hazırlanırken destek maddesi selüloz triasetat ve taşıyıcı 2 etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (PC88A) ayrı balonlarda çözücülerini diklorometan ile birlikte mekanik karıştırıcı yardımıyla 2 saat karıştırılarak homojen hale getirildi. Plastikleştirici olarak kullanılan 2-nitrofenil-pentil eter (2-NPPE), selüloz triasetat (CTA) ve diklorometan ile karışıma dahil edildi. Ayrı balonlarda 2

saat karışan çözeltiler daha sonra tek bir balonda toplanarak 24 saat mekanik olarak karıştırıldı. 24 saat mekanik karışımdan sonra çeşitli sürelerde ultrasonik banyoda bekletildi.

4.3. Kristal Viyole Giderim Deneyleri

Membranın kristal viyole ile boya giderimi ise UV-VIS spektrofotometre ile analiz edilmiştir. Bulgular, PC88A ve TBP katkılı membranların seçici giderim performansı bakımından önemli avantajlar sunduğunu ortaya koymuştur. 5 ppm kristal viyole boyası distile suda çözülerek hazırlandı. Kristal viyole giderim deneylerinin süresi 24 saat olarak belirlendi. Kristal viyole boyası çözeltiden uzaklaştırıldı. Kristal viyole giderimi sonrası membran ve saf membranın yüzey karakterizasyonu analizleri gerçekleştirildi.

4.4. Kullanılan Cihazlar

Membran çözeltileri hazırlanırken, mekanik karıştırıcı (Heidolph) ve ultrasonik banyo kullanıldı. Membran kalınlığı dijital mikrometre (SaluTron Combi-D3) ile ölçülerek 25 µm olarak belirlendi. Membran yüzey karakterizasyonu için Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM), Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA), X ışını difraktometresi (XRD), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve temas açısı cihazı kullanıldı.

4.5. Deneysel Yöntem

4.5.1. Polivinil klorür (PVC) ile hazırlanan polimerik membranlar

Tablo 4.1’de baz polimer olarak polivinil klorür (PVC) kullanılarak yapılan çalışmalar özetlenmektedir.

Tablo 4.1. Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
481.1	70	100	30-35	-	-	2 saat karıştırıldı. PC88A eklendi. 21 saat karıştırılır. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
481.5	70	100	30,6	35	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
481,1	70	100	35,5	3	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
481	70	100	36,2	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
480,1	70	100	46	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletilir. Cam petri kabına döküldü.	

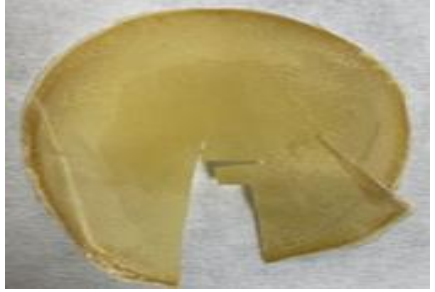
Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
641,3	94	200	37,2	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırılır. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
481	70	100	36,2	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
480,1	70	100	46	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletilir. Cam petri kabına döküldü.	
641,3	94	200	37,2	10	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırılır. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
320,5	47	100	36,7	5	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 30 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
320	47	100	15,6	5	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı.. 30 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
360,3	55	112	20,1	5,6	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 3 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 6 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
360,3	55	112	20,1	5,6	-	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 3 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24 saat karıştırıldı. 6 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü. Petri kabının üzeri adi süzgeç kağıdı ile kapatılarak kurumaya bırakıldı.	

Tablo 4.1. (Devamı) Polivinil klorür (PVC) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşimleri						Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
PVC (mg)	THF (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)	Kerosen (mL)	TBP (mg)		
361,1	55	112	23,3	6	23,3	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 3 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözelti 24saat karıştırıldı. 3 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

4.5.2. Selüloz triasetat (CTA) ile hazırlanan polimerik membranlar

Tablo 4.2’de baz polimer olarak selüloz triasetat (CTA) kullanılarak yapılan çalışmalar özetlenmektedir.



Tablo 4.2. Selüloz triasetat (CTA) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşenleri				Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
CTA (mg)	Diklorometan (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)		
483.5	70	100	30-35	2 saat karıştırıldı. PC88A ekle 21 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
481,2	105	100	48,5	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözeti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.2. (Devamı) Selüloz triasetat (CTA) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşenleri				Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
CTA (mg)	Diklorometan (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)		
482,8	120	100	36,7	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözeti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	
721,8	180	200	59,7	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözeti 24 saat karıştırıldı. 3 dakika ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

Tablo 4.2. (Devamı) Selüloz triasetat (CTA) ile yapılan çalışmalar.

Membran bileşenleri				Membran hazırlanması	Membran görüntüsü
CTA (mg)	Diklorometan (mL)	2-NPPE (µl)	PC88A (mg)		
606,4	188	200	208,1	Karışım 2 ayrı balonda gerçekleştirildi. 2 saat karıştırıldı. Tek bir balonda birleştirilen çözeti 24 saat karıştırıldı. 6 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Cam petri kabına döküldü.	

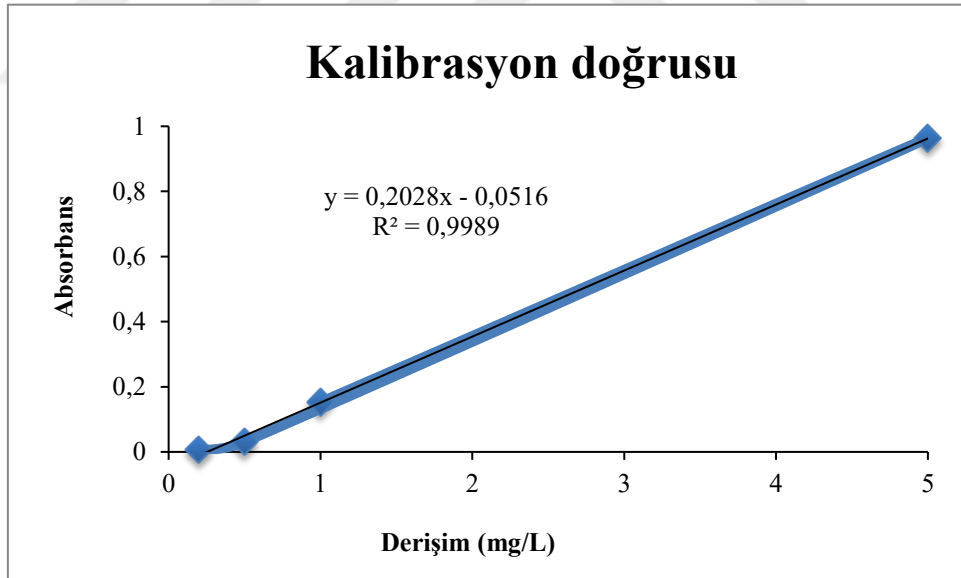
5. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Kristal Viyole

Kristal viyole pozitif yüklü, katyonunun monoklorür tuzu olan organik bir klorür tuzudur. Kapalı formülü $C_{25}H_{30}N_3Cl$ ve molekül ağırlığı 407.99 g/mol'dür. 5 ppm bir stok çözeltisi hazırlandı. Kristal viyole giderim çalışmalarında, boyanın konsantrasyonları 590 nm'de UV-Vis spektrofotometre ile ölçülmüştür. Kalibrasyon doğrusu değerleri Tablo 5.1 ve Şekil 5.1 de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Konsantrasyona bağlı absorbans değeri.

Konsantrasyon (mg/L)	5	1	0,5	0,2
Absorbans	0,9635	0,1529	0,0305	0,0057



Şekil 5.1. Kristal Viyole kalibrasyon doğrusu.

5.2. Kristal Viyole Giderimi

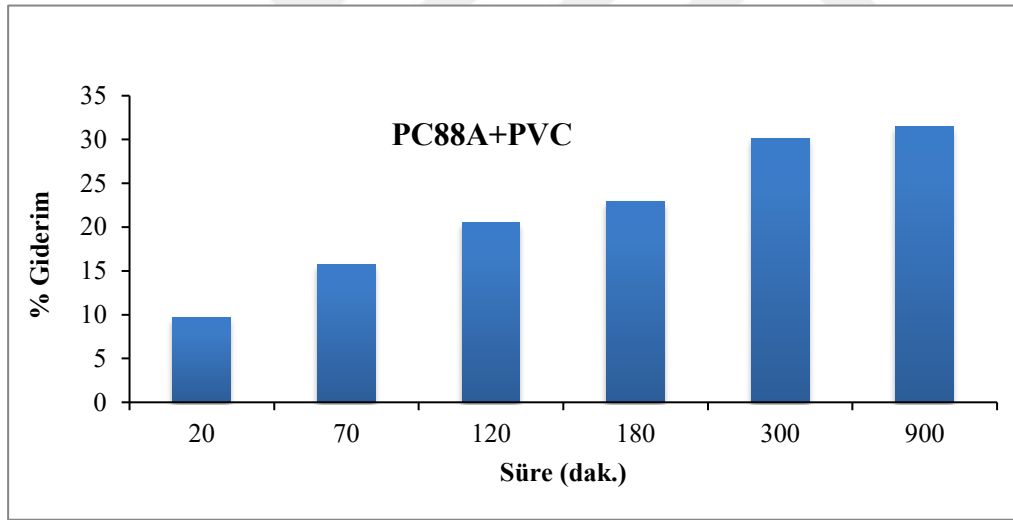
Bu çalışmada, kristal viyole boya çözeltisinin suda çözündüğü ortam pH 6' da Kristal viyole giderim deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.2 PC88A ve Şekil 5.3 PC88A/TBP kullanarak hazırlanan membranla, Şekil 5.4'te ise; PC88A ve PC88A/TBP katkılı

membranların boya giderimi karşılaştırması verilmiştir. Şekil 5.5 deki grafik ve Şekil 5.6 daki fotoğraftan PC88A ve TBP karışıklı membranın bir gün sonunda boyanın tamamını ortamdaki uzaklaştırdığı görülmektedir.

PC88A ve PC88A/TBP katkılı membranlar 1 cm uzunluğunda kare şeklinde kesildi ve konsantrasyonu 5 ppm olan 20 mL kristal viyole çözeltisine daldırıldı. Kristal viyole konsantrasyonu, 900 dakika boyunca farklı zaman aralıklarında numuneler alınarak UV-VİS spektrofotometrede ölçüldü. Tablo 5.2’de PC88A katkılı PVC membranın, Tablo 5.3’te PC88A/TBP katkılı PVC membranın zamana karşı % boya giderim değerleri verilmiştir. Tablo 5.4. de membranların kristal viyole boya giderimi öncesi ve sonrasındaki SEM görüntüleri verilmiştir.

Tablo 5.2. PC88A katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.

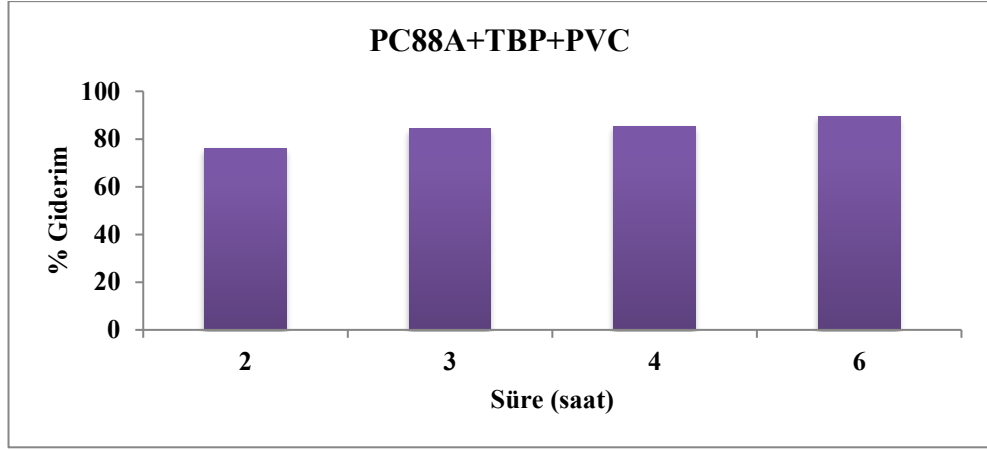
Süre, dak	20	70	120	180	300	900
% Giderim	9,60	15,68	20,50	22,92	30,15	31,48



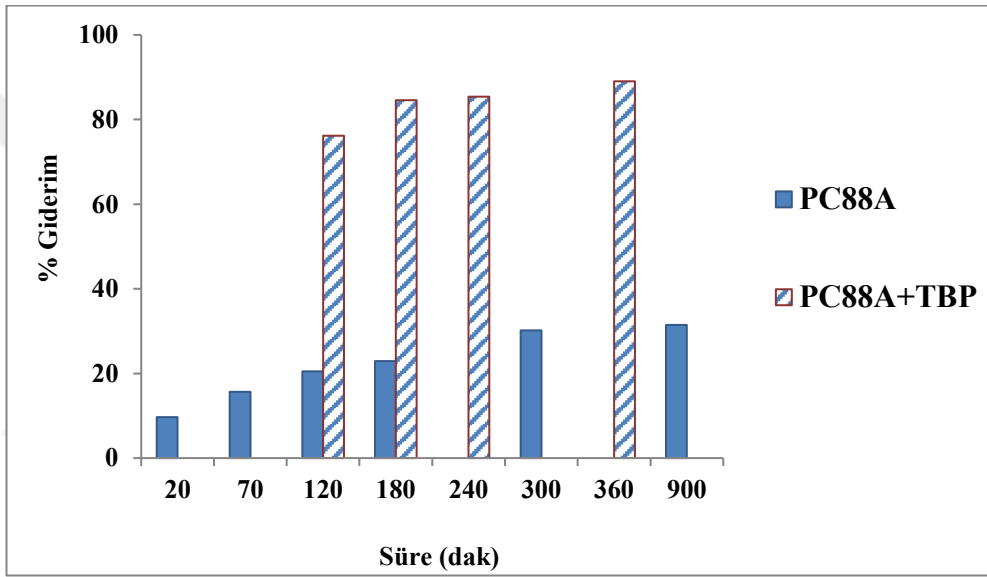
Şekil 5.2. PC88A katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.

Tablo 5.3. PC88A/TBP katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.

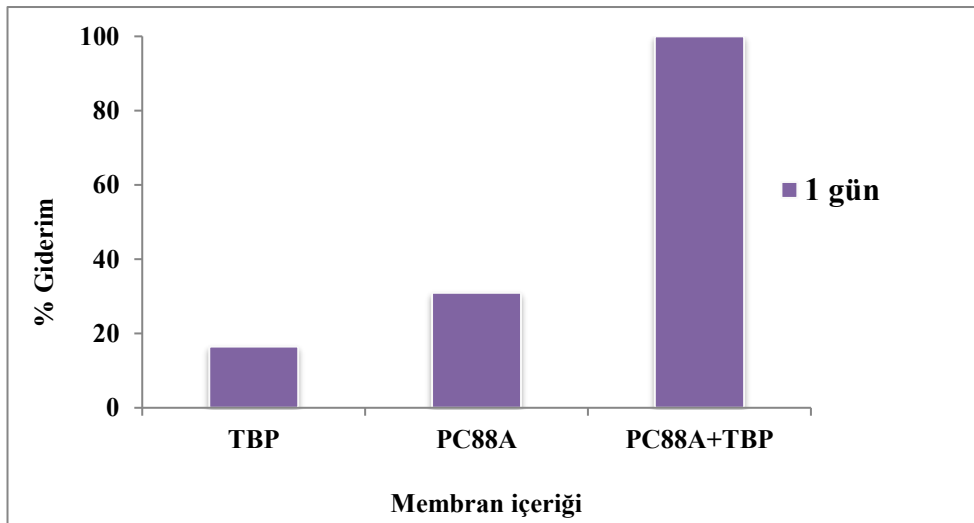
Süre, saat	2	3	4	6
% Giderim	76	84,5	85,4	89,6



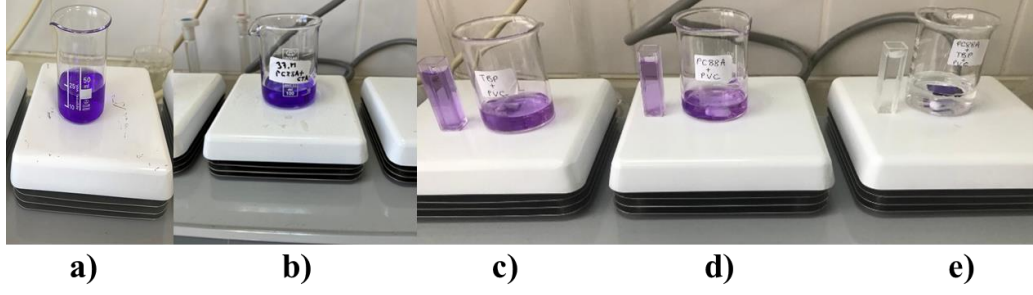
Şekil 5.3. PC88A/TBP katkılı PVC membran ile Kristal viyole giderimi.



Şekil 5.4. PC88A/TBP katkılı PVC membran boya giderimi karşılaştırması.



Şekil 5.5. PVC membran içeriğine bağlı yüzde boya giderimi.



Şekil 5.6. Membran içeriğine göre boya giderim fotoğrafları.

Tablo 5.4. Membranların Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrasındaki görüntüleri.

Giderim Öncesi	Giderim Sonrası
PC88A- PVC-NPPE	
PVC-TBP-NPPE	

Tablo 5.4. (Devamı) Membranların Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrasındaki görüntüleri.

Giderim Öncesi	Giderim Sonrası
	
PC88A- TBP-PVC-NPPE	
	
PC88A-CTA –NPPE	

Elde edilen sonuçlara göre, Kristal viyole giderim verimliliği TBP ilavesi ile artmıştır. Bunun nedeni TBP'nin membran yapısına stabilite kazandıran ve verimliliği artıran, transferi kolaylaştıran bir modifiyer olmasıdır.

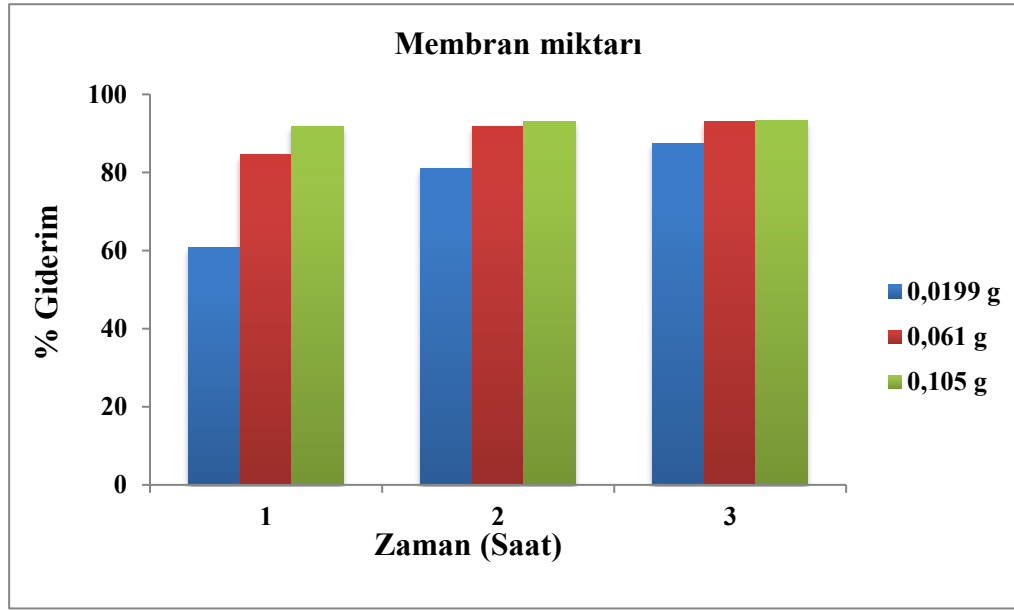
TBP'nin içerdiği fosforil grupları ekstraksiyon yeteneğini güçlendirir. Katyonik türlerin elektronları oksijen atomlarına doğru kayar. Katyonun oksijenle koordinasyonunu destekleyen büyük bir +2 etkin yük bırakır (Candela ve ark., 2013).

Membran yüzeyinin PC88A ve TBP katkısı ile zenginleştirilmiş olması, yüzeyde asidik fonksiyonel grupların varlığına ve bu grupların hem elektrostatik etkileşimler hem de hidrojen bağları yoluyla katyonik kirleticilerle güçlü bir bağ kurabilmesinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 5.5 ve Şekil 5.7' de membran miktarı değişiminin boya giderimine etkisi verilmektedir. Membran miktarındaki artışla boya tutunum verimi 3 saatte %87' den %93' e çıkmıştır.

Tablo 5.5. 5 ppm boya çözeltisinin, membran miktarı değişimiyle boya giderim yüzdeleri.

Membran miktarı (g)	Boya giderim yüzdeleri (%)		
	Süre (saat)		
	1	2	3
(1cm ²) 0,0199	60,85	81,03	87,51
(2cm ²) 0,0610	84,56	91,67	93,06
(3cm ²) 0,1050	91,89	93,00	93,31



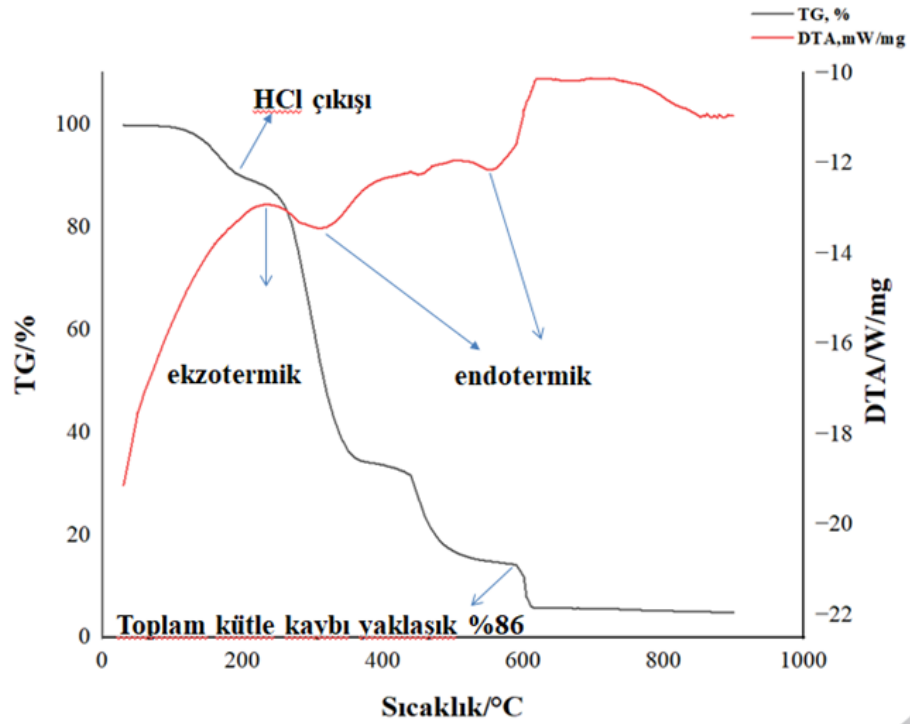
Şekil 5.7. 5 ppm boya çözeltisinin, membran miktarı değişimiyle zamana bağlı boya giderim yüzdeleri.

5.3. Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Karışımların termal özelliğini incelemek için diferansiyel termal analiz (DTA) ve artan sıcaklığa karşı ağırlık değişimi (TG) incelendi. Ölçümler (NETZSCH marka) bir tavada Al, delikli kapaklı N₂ atmosferinde dakikada 10°C tarama hızıyla 40-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. 2 ± 0,2 mg kesilmiş numune alüminyum bir tavada dakikada 100 mL akış hızıyla bir azot (N₂) atmosferinde test edildi. Örneklerden disklerin termal geçmişini gidermek için başlangıçta dakikada 10 °C hızında 900 °C ye ısıtıldı ve ardından aynı hızda 40 °C'ye soğutuldu. Daha sonra, numuneler aynı rampa hızında 900 °C'ye yeniden ısıtıldı.

Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da sunulan TG-DTA eğrileri, ikinci bir polimerik film örneğinin ısıtma hızı 10 K/dakika ile 900 °C'ye kadar, inert bir azot atmosferinde yapılan termal

analizini göstermektedir. Eğri, materyalin termal stabilitesi, bozulma mekanizmaları ve termal olaylar hakkında niteliksel bilgiler sunmaktadır.

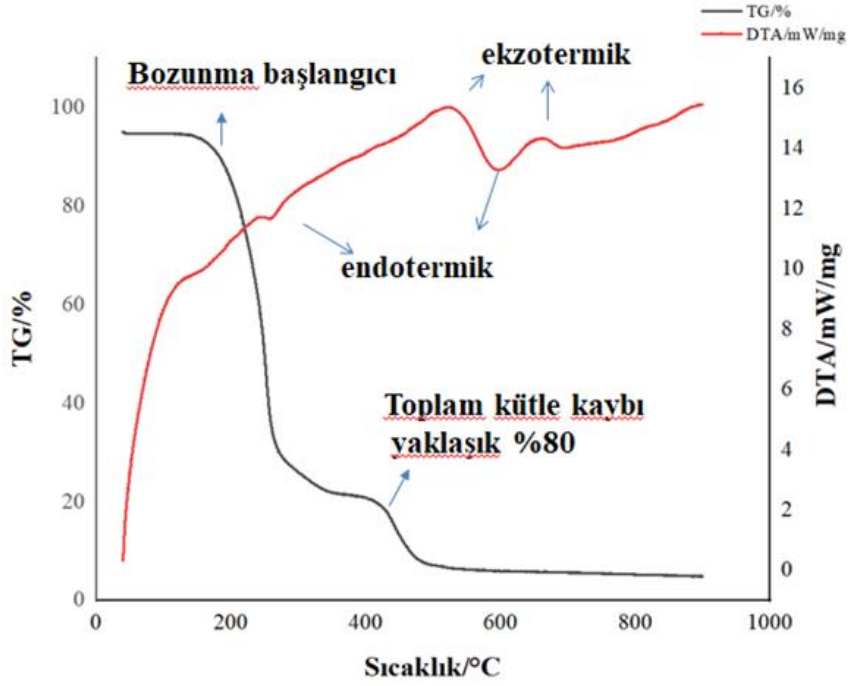


Şekil 5.8. PVC membranın TG-DTA eğrisi (Membran, kurutma işlemi sırasında üzeri açık bir şekilde kurutulmuştur).

PVC membranına ait TG eğrisi, yaklaşık %86'lık iki aşamalı bir kütle kaybına işaret etmektedir. İlk kütle kaybı yaklaşık 280-360 °C arasında meydana gelmiş ve DTA eğrisinde bu sıcaklık aralığında gözlenen belirgin bir ekzotermik pik ile örtüşmektedir.

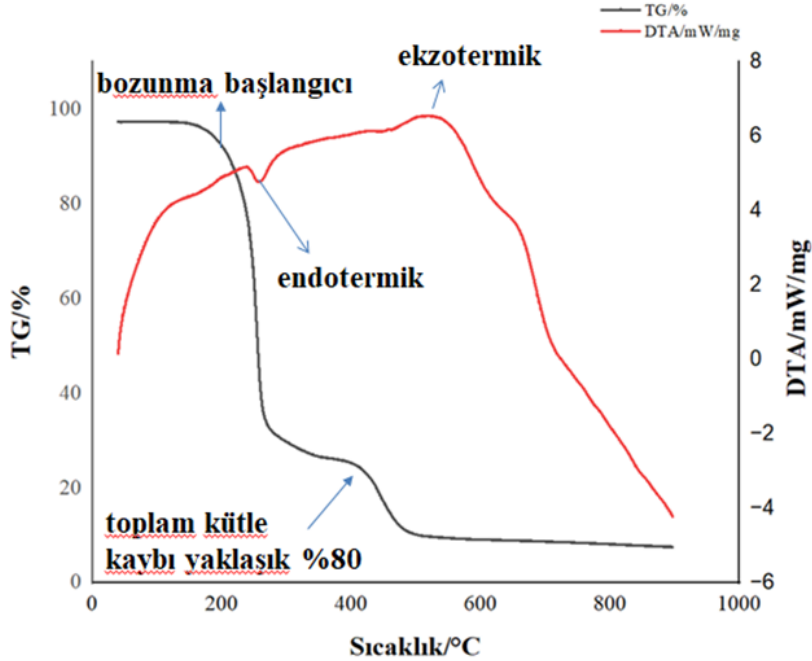
Bu bölgedeki en dikkat çekici özellik, 190°-250°C'de °C'de PVC'ye ait karakteristik dehidroklorinasyon görülmektedir. Bu sıcaklıkta polimer zincirlerinden HCl gazı salınmakta, zincir yapılar bozulmakta ve bu bozunma ekzotermik karakter göstermektedir (Pan ve ark., 2023; Yıldız ve Manzak, 2024). Bu durum, PVC'nin termal kararlılığının özellikle belirli bir sıcaklığa kadar korunduğunu, sonrasında ise yapısal bütünlüğünü hızla kaybettiğini göstermektedir.

300-500 °C kütle kaybı yavaşlar ve 500 °C'de yaklaşık %83'e düşer. Bu aşama genellikle karbonizasyon ve kalıntı bozunumu ile ilişkilidir. Kalan konjuge yapılar bu sıcaklık aralığında parçalanmakta ve uçucu karbon bazlı bileşikler ortama salınmaktadır.



Şekil 5.9. PC88A katkılı PVC içeren membranın TG-DTA eğrisi (Membran, kurutma işlemi sırasında üzeri açık bir şekilde kurutulmuştur).

PC88A katkılı membranın kütle kaybı yaklaşık 180 °C civarında başlamıştır. 414°C’ de kütle kaybı yaklaşık %80 olmuştur. Bu membran üzeri açık bir şekilde kurutulmuştur.



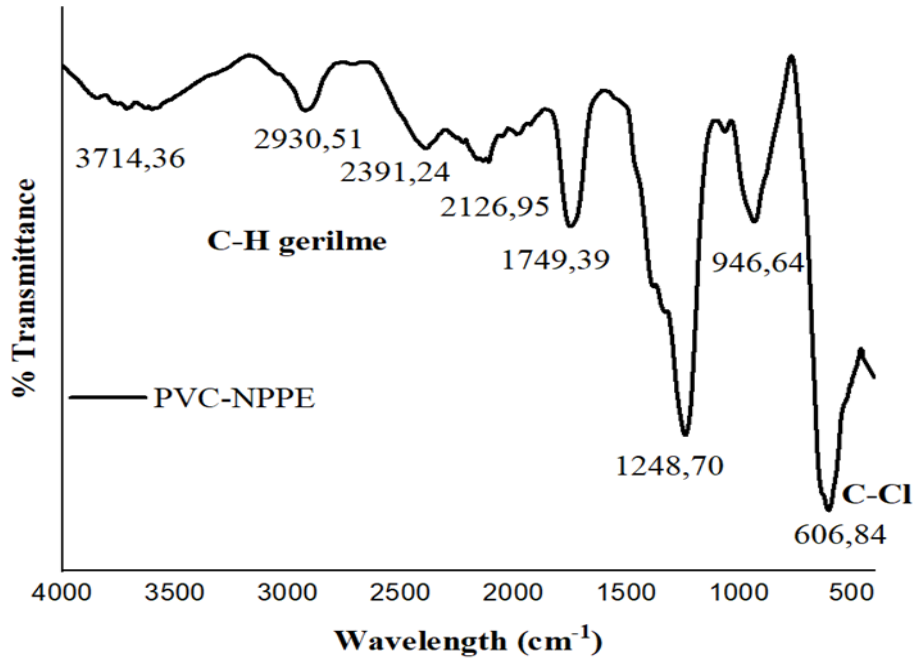
Şekil 5.10. PC88A katkılı PVC içeren membranın TG-DTA eğrisi (Membran, üzerine filtre kağıdı örtülerek kurutulmuştur).

Şekil 5.10' daki TG-DTA eğrisi üzerine filtre kağıdı örtülerek kurutulan membrana aittir. Üzeri örtüldüğünde kütle kaybı yaklaşık 208°C civarında başlamıştır. 439,82°C'de kütle kaybı yaklaşık %80 olmuştur. Üzeri açık kurutulan membran ile kıyaslandığında yaklaşık 26°C daha yüksek sıcaklıkta aynı kütle kayıplarına sahiptirler.

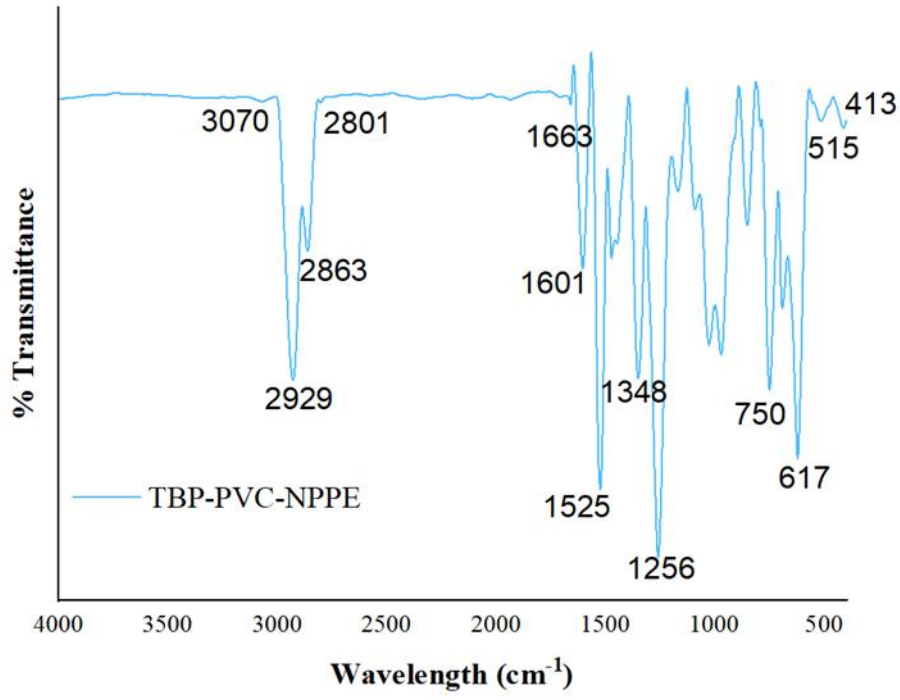
5.4. FTIR Analizi

Membranın kimyasal bileşimini ve yüzeyde meydana gelen yapısal değişiklikleri değerlendirmek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (ATR-FTIR) spektroskopisi analizi gerçekleştirilmiştir.

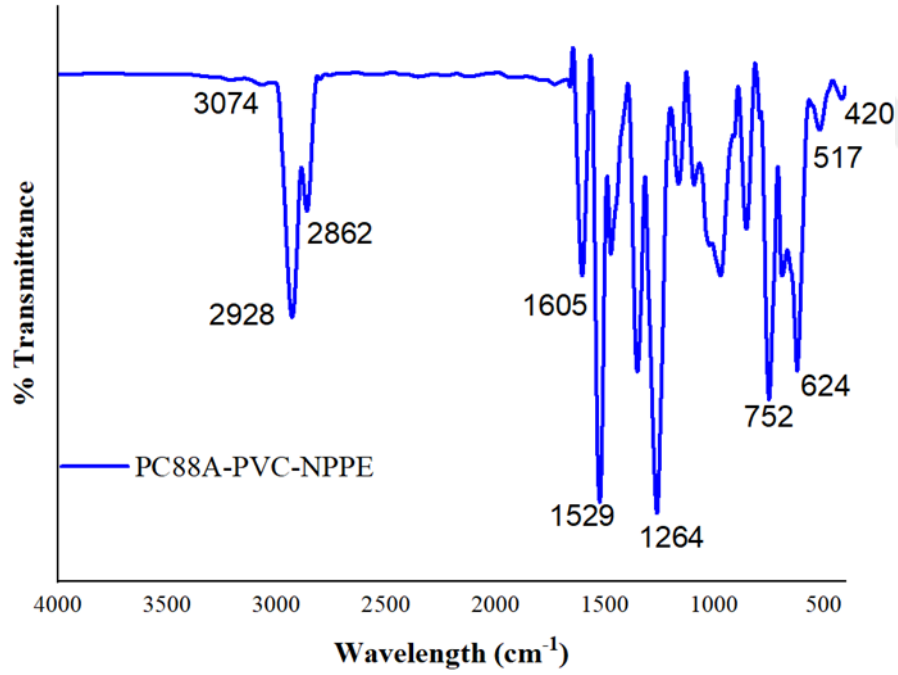
Bu çalışmadaki FTIR analizleriyle PVC içeren membran ve PC88A katkılı polimerik membranların Kristal viyole giderimi öncesi, membranların yüzeylerinde yer alan fonksiyonel grupların varlığı ve PC88A/TBP katkılarının polimerik yapıya etkisi incelenmiştir. Bu spektrumlar ile saf membranın ve katkılı membranın kimyasal bileşimlerini karşılaştırarak, giderim sürecindeki yapısal değişiklikleri belirlenmiştir. Şekil 5.11'de PVC-NPPE ile Şekil 5.12'de TBP- PVC-NPPE, Şekil 5.13'de PC88A-PVC-NPPE ve Şekil 5.14'te TBP-PC88A-PVC-NPPE ile hazırlanan membranların FTIR görüntüleri verilmiştir. Şekil 5.15'de ise daha önce ayrı ayrı verilen spektrumlar birarada gösterilmiştir.



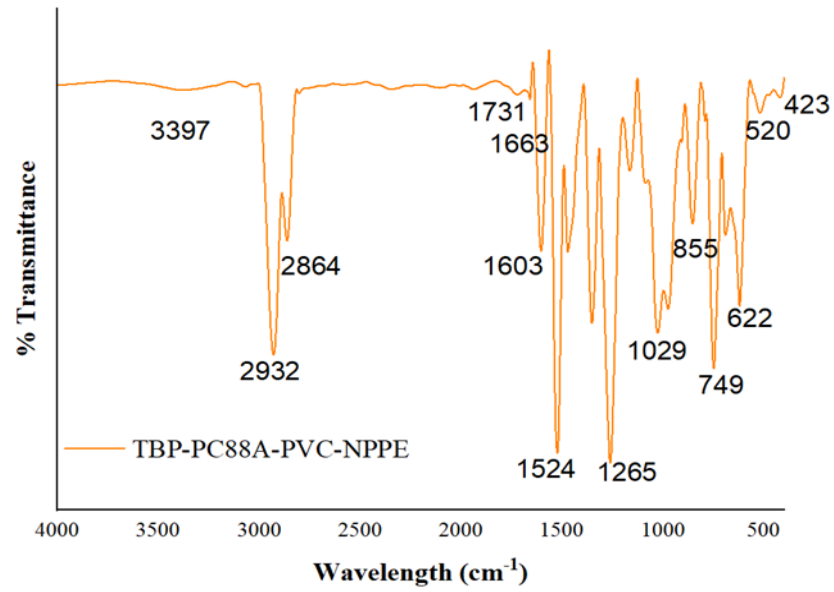
Şekil 5.11. PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.



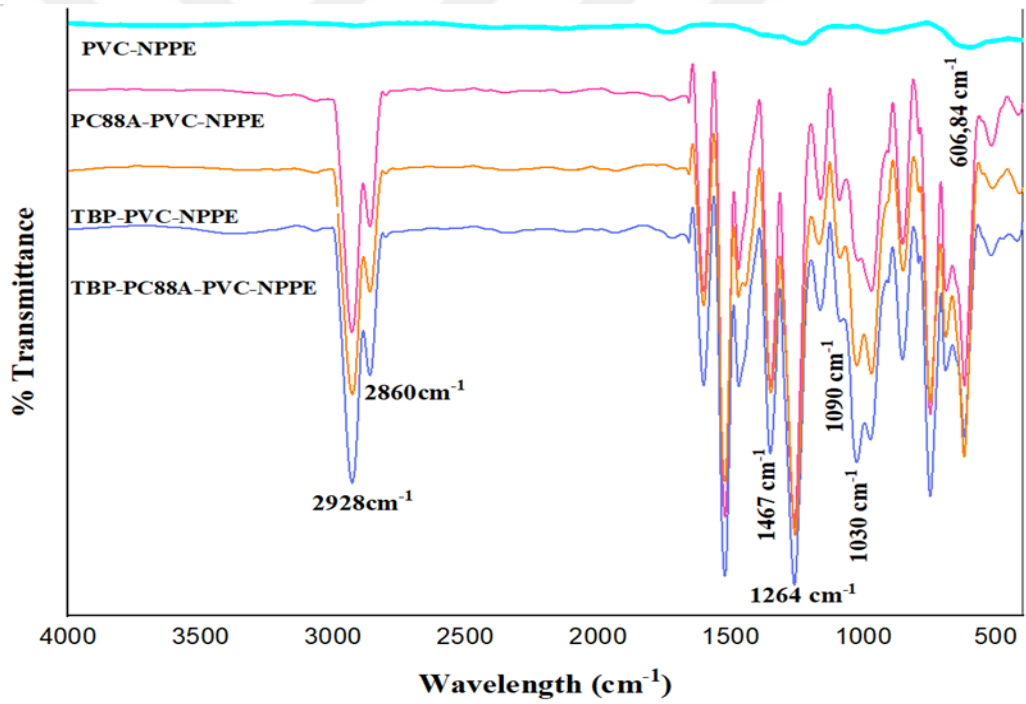
Şekil 5.12. TBP, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.



Şekil 5.13. PC88A, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.



Şekil 5.14. TBP, PC88A, PVC ve NPPE ile hazırlanan membranın FTIR spektrumu.



Şekil 5.15. Farklı bileşenli membranların FTIR spektrumları.

Şekil 5.11' deki spektrumlardan, 2928-2860 cm^{-1} aralığında gözlenen belirgin pikler, alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup PVC' nin temel yapısını doğrulamaktadır. 606,84 cm^{-1} 'de gözlenen karakteristik pik C-Cl bağının bükülme titreşimlerine işaret etmektedir.

Membrana PC88A ilavesiyle birlikte, spektrumda yeni piklerin ortaya çıktığı ve bazı bölgelerde pik şiddetlerinde artış gözlemlenmektedir. Tüm spektrumlarda özellikle

1029 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} ve 1264 cm^{-1} civarındaki bantlar, PC88A ve TBP'nın yapısında bulunan fosfor-oksijen (C-O-P, P=O) gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimleridir. Özellikle 1030 cm^{-1} piki PC88A ile hafif bir pik iken, TBP katkısı ile spektrumda daha büyüdüğü görülmüştür. Bu bantların gözlemlenmesi, TBP ve PC88A'nın polimer yapısı ile başarıyla birleşmiş olduğunu ve olası kimyasal ve fiziksel etkileşimlerin gerçekleştiğini göstermektedir.

Tüm spektrumlarda gözlenen 1467 cm^{-1} civarındaki pikler ise membran içeriğindeki hemen hemen tüm maddelerde bulunan CH_2 gruplarına ait bükülme titreşimini temsil etmektedir.

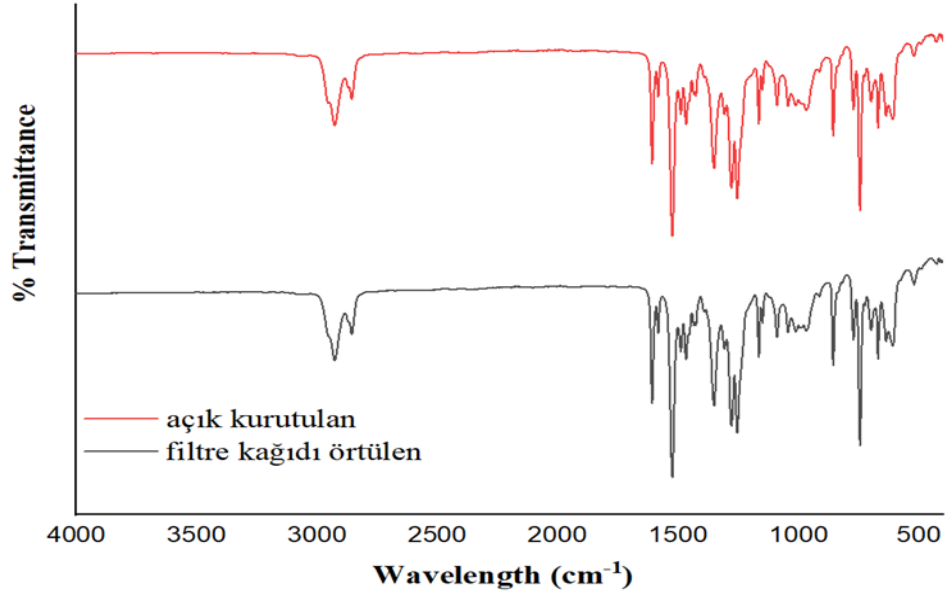
PC88A-TBP-PVC-NPPE içeren membrana ait spektrumda ise 1265 cm^{-1} ve 1060-1020 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen artan pik yoğunlukları, C-O-C ve P-O-C yapılarına ait olup, bu durum TBP/PC88A katkısının varlığını doğrulamaktadır. Bu pikler, aynı zamanda NPPE'nin yapısındaki eter gruplarından kaynaklanmaktadır. 1601-1605 cm^{-1} aralığındaki ve 1524-1529 cm^{-1} aralığındaki aromatik C=C gerilme titreşimleri, NPPE'nin aromatik halkalarının spektruma katkısını ve $-\text{NO}_2$ bağı da göstermektedir.

3400-3000 cm^{-1} civarında geniş bir-OH bandı PC88A ilavesi ile gözlenmemekte olup, bu durum karışımda serbest hidroksil grubu bulunmadığına işaret eder. PC88A ve TBP ilavesi birlikte olduğunda ise 3397-3073 cm^{-1} de zayıf da olsa bir pik görülmektedir.

1300-900 cm^{-1} aralığındaki C-O-C, P-O, C-Cl gerilmelere ait pikler hem PVC'ye özgü C-Cl titreşimlerini hem de ekstraktant katkılarına bağlı olarak fosfat (P-O) ve eter (C-O-C) bağlarını içermektedir. PC88A/TBP içeren membranlarda, bu bölgede daha yoğun ve geniş absorpsiyon bantları oluşmuştur.

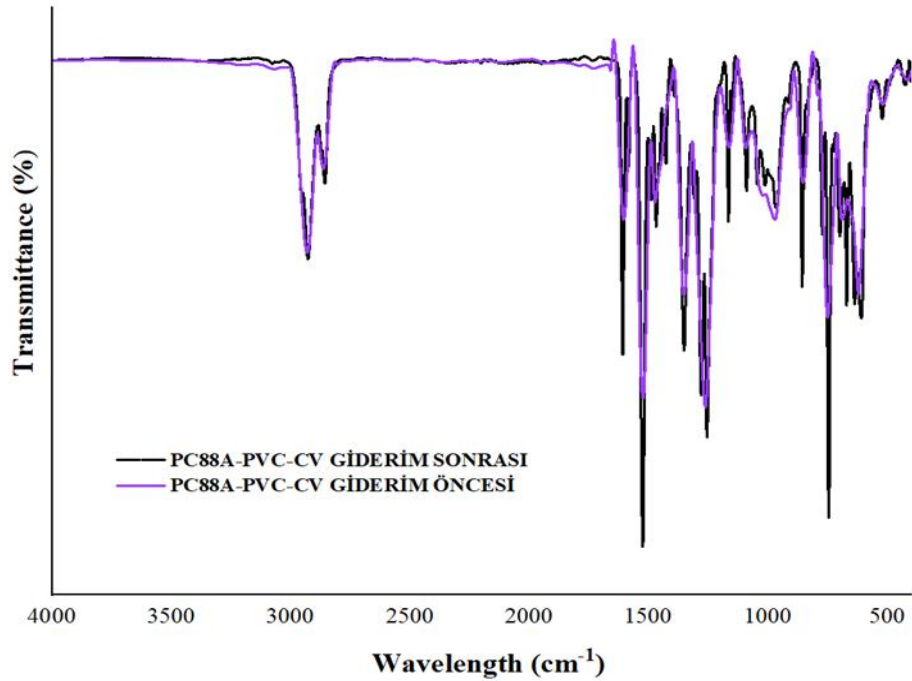
PVC'ye özgü bantlar ise 600-700 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmakta ve C-Cl bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu aralıktaki piklerin hafif kaymalar olsa da tüm spektrumlarda varlığı, PVC'nin membranlarda yapısal bütünlüğünü koruduğunu gösterir.

Genel olarak spektrumda gözlemlenen bantlar, PC88A/TBP ve PVC'nin yapılarının bozulmadan birlikte bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bileşenler arasında kimyasal bağlanma yerine fiziksel etkileşim ya da zayıf moleküllerarası etkileşimlerin gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmektedir.

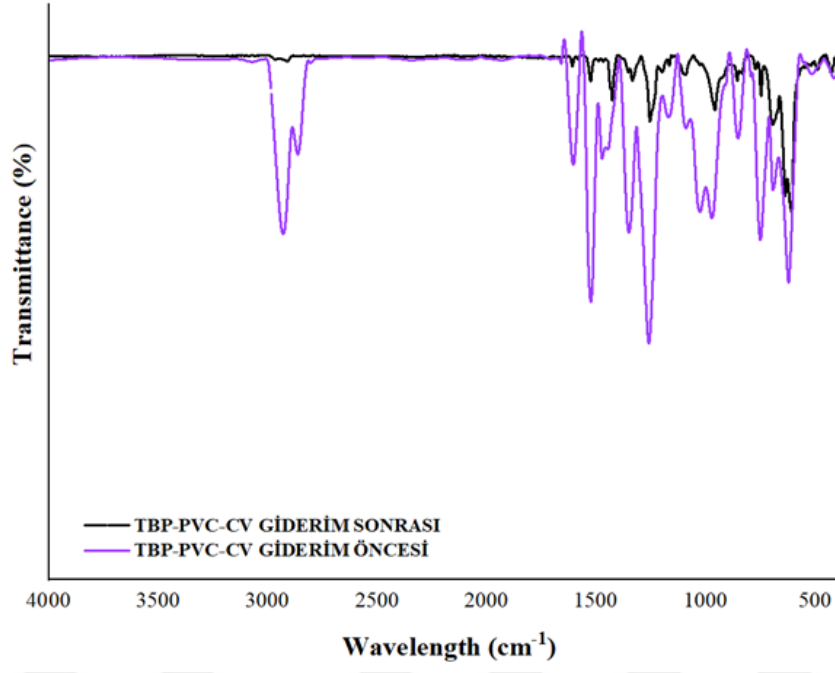


Şekil 5.16. PC88A katkılı PVC içeren membranın farklı kurutma işlemleriyle FTIR spektrumları.

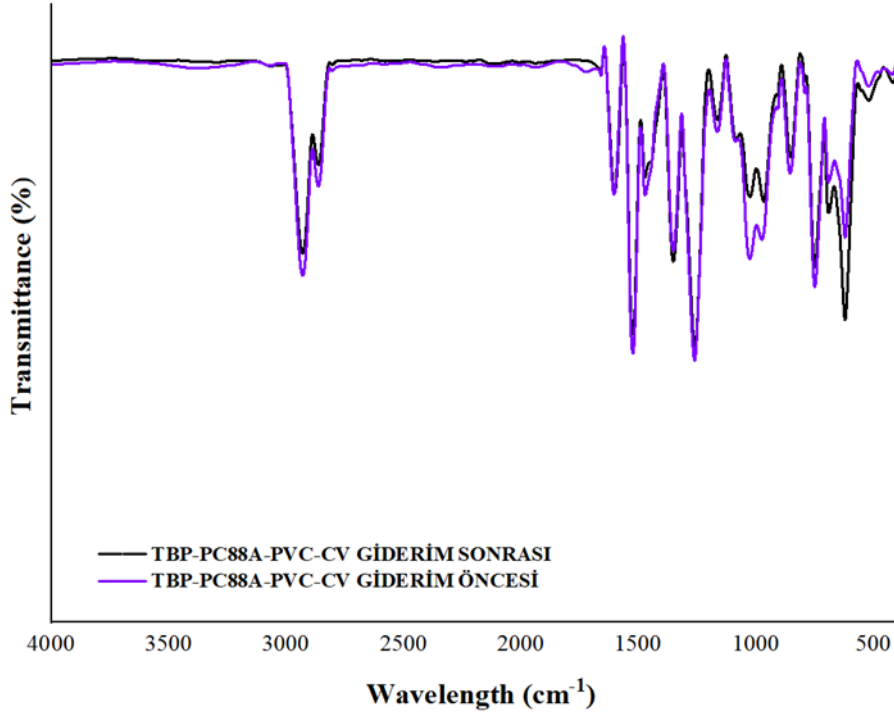
Şekil 5.16’ da çözücünün buharlaştırılmasındaki farklılığın membran içeriğine etkisi incelendiğinde bir farklılık görülmemiştir. Şekil 5.17’de boya giderimi öncesi ve sonrası, boyanın kimyasal bileşimini ve membran ile etkileşimleri değerlendirildi.



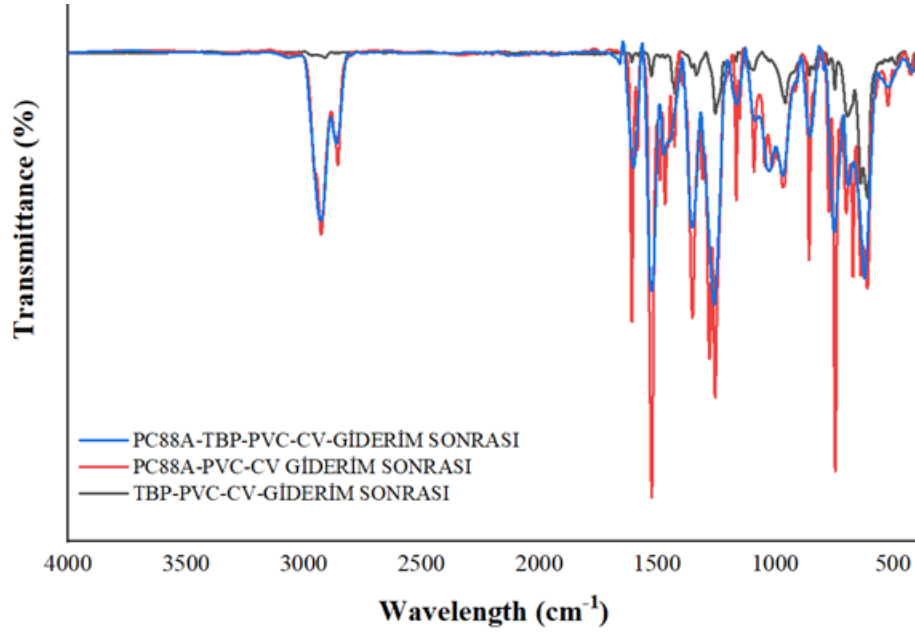
Şekil 5.17. PC88A, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole boya ile giderim öncesi/sonrası FTIR spektrumları.



Şekil 5.18. TBP, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole ile giderimi öncesi/sonrası FTIR spektrumları.



Şekil 5.19. PC88A, TBP, PVC ve NPPE içeren membranın Kristal viyole boya ile giderimi öncesi/sonrası FTIR spektrumları.



Şekil 5.20. Membranların Kristal viyole giderimi sonrasındaki FTIR spektrumları.

Şekil 5.18, Şekil 5.19 ve Şekil 5.20’de sunulan kristal viyole giderimi sonrası FTIR spektrumunda referans olarak alınan sırasıyla PC88A, TBP ve PC88A/TBP katkılı membranın, kristal viyole boya giderimi öncesine ve sonrasına ait spektrumların karşılaştırması gösterilmiştir.

Kristal viyole $C_{25}H_{30}N_3Cl$ trifenilmetan türevi yapısında aromatik halkalar ve dimetilamino grupları içeren katyonik bir boyar maddedir (Morshedaski ve ark. 2023). Bu yapıya bağlı olarak FTIR spektrumunda karakteristik bazı pikler beklenmektedir.

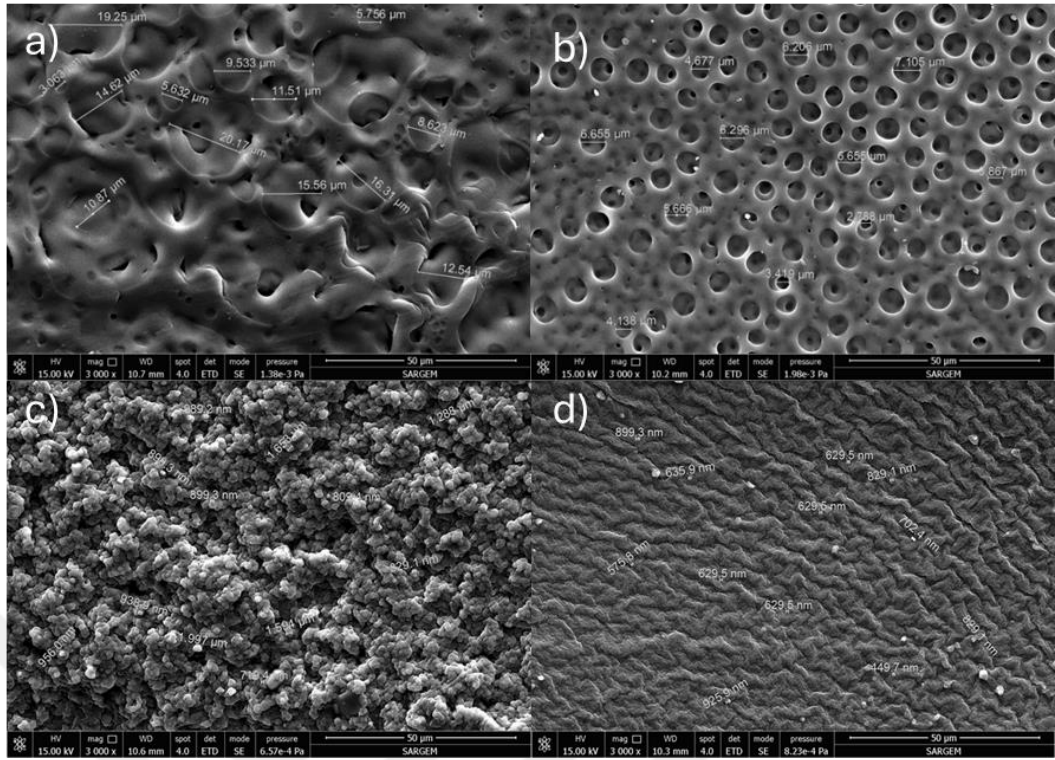
Spektrumlarda, hem PC88A katkılı hem de katkısız membranlarda 2928 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1} bölgelerinde gözlenen bantlar alifatik C-H gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantların yoğunluklarının Kristal viyole giderimi sonrası büyük ölçüde korunmuş olduğu görülmüştür. Bu durumda membrandaki temel yapının kimyasal olarak kararlı kaldığını göstermektedir. Özellikle, $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen pikler, kristal viyole’nin aromatik C=C gerilmelerine karşılık gelmektedir. $1350\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bantlar ise dimetilamino gruplarına ait aromatik amin ($-N(CH_3)_2$) gruplarının C-N gerilmeleriyle örtüşmektedir (Alsaieri ve ark., 2023; Stuart, 2004).

$1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=C aromatik gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantların Kristal viyole giderimi sonrası membranlarda daha belirgin hale geldiği gözlenmektedir (Alsaieri ve ark., 2023). Bu artış, boyanın aromatik yapısının

membran yüzeyine tutunmasıyla ilişkilendirilebilir. C=C aromatik titreşimleri, kristal viyole'nin üçlü aromatik halkalarından kaynaklanabilir. Boya moleküllerinin hidrojen bağları ve Van der Waals bağları yoluyla membran yüzeyine tutunmuş olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1030-1280 cm^{-1} aralığında gözlenen C-O veya P=O gerilmelerine ait bantlarda şiddet farklılıkları dikkat çekmektedir. Özellikle PC88A/TBP katkılı membranda bu bölgelerdeki değişim, ekstraktant moleküllerinin boya molekülleriyle dipol-dipol etkileşimlere girdiğini düşündürmektedir. Ayrıca 700 cm^{-1} altındaki zayıf bantlar C-Cl gerilmeleriyle ilişkilendirilebilir ve kristal viyole'nin klorür tuzu formunu destekler nitelikte boya gideriminden sonra da varlığını korumuştur.

5.5. Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM) Analizi

Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FEG-SEM) ikincil ve geri saçılan elektronları kullanarak örnek yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntü alınmasını sağlayan sistemler olup, mikro ve nano boyutta yüzey özelliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Bu çalışmada, hazırlanan membranların morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla FEG-SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlerde membran yüzeyinde oluşan gözenekli yapı, yüzey düzgünlüğü, agregasyon durumu ve modifikasyon sonrası oluşan yapısal değişiklikler değerlendirilmiştir. FEG-SEM verileri, materyal-boya etkileşimlerine ilişkin görsel kanıtlar sunarak, yüzeyde meydana gelen fiziksel değişimleri göstermektedir.



Şekil 5.21. Kristal viyole giderimi öncesi membranların FEG-SEM görüntüsü (gözenek boyutu) a)PVC-NPPE b)PVC-TBP-NPPE c)PC88A-PVC-NPPE d)TBP-PC88A-PVC-NPPE.

Şekil 5.21’de PVC-NPPE membranı (a) homojen olmayan, dalgalı ve nispeten pürüzlü bir yüzey morfolojisi sergilemektedir. Gözenek oluşumunun sınırlı olduğu ve mevcut gözeneklerin düzensiz dağıldığı görülmektedir. Çözücü buharlaşma hızının ve ortam koşullarının bu yapının oluşumunda etkili olduğu düşünülmektedir. PVC-NPPE membranına ait görüntüde gözenek boyutları oldukça değişkendir ve 3.063 μm ’den 20.17 μm ’ye kadar geniş bir aralıkta ölçümler mevcuttur. Gözenekler daireselden elips veya düzensiz şekillere doğru bir çeşitlilik göstermektedir. Bazı gözenekler birleşmiş gibi görünmekte, bu da daha büyük, düzensiz boşlukların oluşmasına neden olmaktadır. PVC-TBP-NPPE membranında (b) ise TBP katkısının belirgin şekilde gözenekli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Dairesel ve homojen dağılmış gözenekler, membran gözenekliliğinin ve toplam yüzey alanının arttığını göstermektedir. TBP’nin polimer destek ile etkileşimini sonucu düzenli gözenek oluşumunun gerçekleşmiştir. TBP ilk olarak Tang ve ark. 2022 tarafından yapılan çalışmada, seyreltici seçiminin gözenek boyutu, dağılımı, mekanik mukavemet ve akı gibi membran özelliklerini etkilediğini ifade etmişlerdir. TBP-PVC-NPPE membranına ait görüntüde, sadece PVC içeren membrana kıyasla gözeneklerin daha küçük ve boyutlarının daha homojen ve uniform (dairesel veya oval) olduğu

görülmektedir. Gözenek çapları genellikle 2.788 μm ile 8.290 μm arasında değişmektedir. Gözenek yoğunluğunun ise daha yüksek olduğu ve yüzeyin tamamının gözeneklerle kaplı olduğu görülmektedir.

PC88A-PVC-NPPE membranı (c), yüzey oldukça pürüzlü ve tanecikli partikül kümelenmeleri görülmektedir. Genel tanecikli yapı arasındaki daha parlak parçacıklar arasındaki koyu alanlar boşlukları veya gözenekleri temsil etmektedir. Taneciklerin dağılımı nispeten homojen görülmektedir. PC88A ilavesi kümeleşmeye neden olmuştur.

Ölçümler partikül veya kümelenme boyutlarının geniş bir aralıkta olduğunu göstermektedir. 889.2 nm-900 nm (0.9 μm) civarındaki nano boyutlu yapıları temsil etmektedir. Aynı zamanda 1.288 μm -1.997 μm gibi mikron boyutlarındaki daha büyük kümelenmeler açıkça görülmektedir. Özellikle 1.997 μm gibi değerler, önceki genel değerlendirmenin ötesinde, bu partiküllerin önemli ölçüde daha büyük agregatlar oluşturabildiğini ortaya koymaktadır. PC88A katkısının, çözeltide polimerle etkileşimleri değiştirerek lokal yoğunluk farklarına ve mikrofaz ayırımına neden olduğu düşünülmektedir. Bu tür kaba ve düzensiz yüzey yapıları, aktif bölgelerinin artmasına katkı sağlayabilmektedir. Benzer şekilde morfolojik yapıda P içeren bir katkı maddesinin varlığı giderim kapasiteleri üzerinde olumlu etkileri literatürde de vurgulanmıştır (Khalil ve ark., 2022).

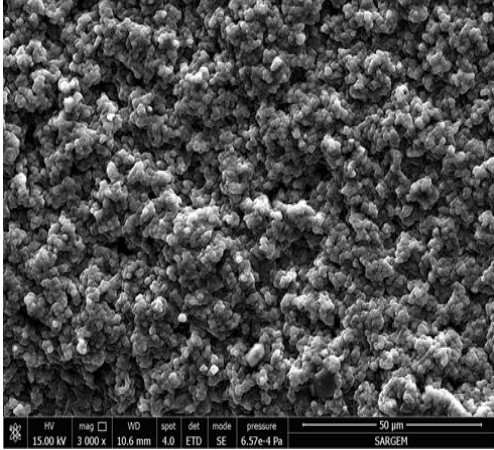
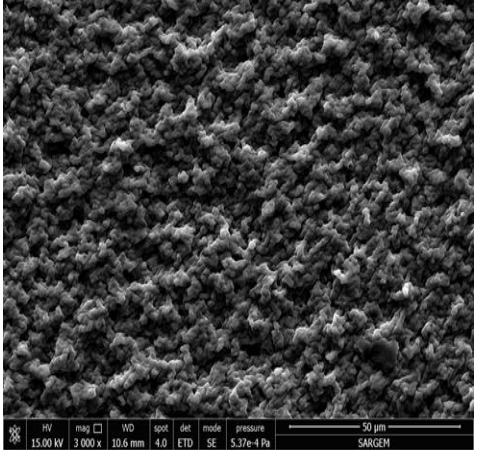
PC88A-PVC-TBP-NPPE membranında (d) yüzey, belirgin dairesel gözenekler yerine, birbirine geçmiş, dalgalı ve kıvrımlı, nispeten homojen bir topografi sergilemektedir. Bu tür düzenli mikrodesean yapılar, proseslerde hem organik hem de inorganik kirleticilerin tutulmasında avantaj sağlayabilir. Yüzey genel olarak homojen ancak bazı bölgelerde küçük partikül benzeri yapılar (muhtemelen kirletici ya da film üretimi sırasında oluşmuş düzensizlikler) gözlenmektedir. Ölçümler, yüzeydeki yapısal genişliklerin veya dalgalanmaların boyutlarını nano boyutlarda göstermektedir. Gözlemlenen boyutlar 449.7 nm ile 899.3 nm arasında değişen geniş bir aralıktadır.

PC88A'nın nano-boyutlu kümeler oluşturma eğilimi ile TBP'nin yüzey düzleştirici ve gözenek düzenleyici etkisinin birleşimi, bu membranda daha düzenli ve dalgalı bir nano-yapının oluşmasına yol açmıştır. TBP'nin varlığı, PC88A'nın tek başına gösterdiği düzensiz ve iri partiküler yapının aksine, bu nano-yapıların daha iyi bütünleşmesini ve daha pürüzsüz (makro ölçekte) bir film oluşturmalarını sağlamıştır.

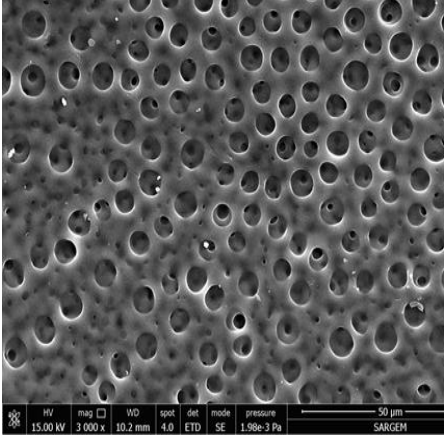
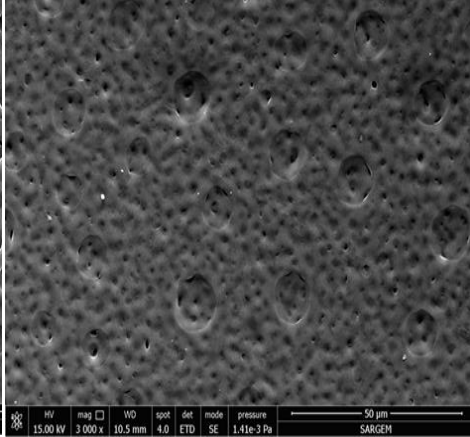
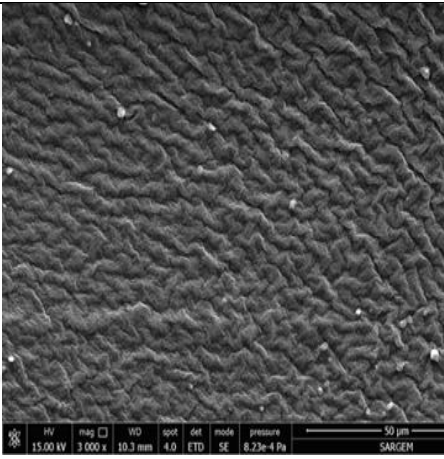
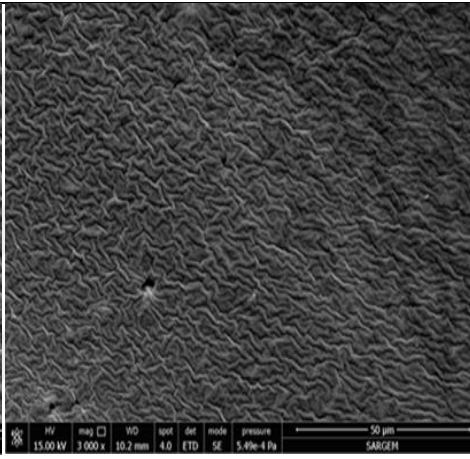
Tablo 5.6'deki görüntüler, PC88A katkılı membranın çözeltiden kristal viyole boyasını tuttuğuna dair görsel kanıt sunmaktadır. Yüzey morfolojisi incelendiğinde, özellikle yüzey pürüzlülüğündeki belirgin azalma ve potansiyel gözenek dolumu/kapanması, kristal viyole moleküllerinin membran üzerine başarılı bir şekilde giderilmiş olduğunu göstermektedir. Membran yüzeyinde kıvrımların yoğunluğunun ve düzeninin değiştiği gözlenmiştir. Yüzeydeki kıvrımların boya giderimi öncesine göre küçüldüğü görülmektedir. Yüzey neredeyse tamamen “örülmüş gibi” bir yapı sergilemektedir.

Yüzey daha karmaşık ve yer yer granüler görünmektedir. Bu durum, boyanın yüzeye tutunumuyla ilgili olarak boya moleküllerinin membranda yüzeye fiziksel etkileşimine işaret etmektedir. Farklı bölgelerde koyu ve açık geçişler ise dikkat çekicidir. Bu farklılık boya ile membranın doygunluk derecesiyle ilişkili olabilmektedir. Sol alt bölgede yüzeyde bir çöküntü ya da mikro-boşluk şeklinde delik benzeri bir yapı dikkat çekmektedir. Sağ üst köşeye doğru diğer bölgelerden daha koyu bir alan gözlenmektedir. Bu bölge boya ile daha çok etkileşmiş olabilir veya membran kalınlığı burada farklı olabilir. Kristal viyole giderimi sonrası yüzeydeki düzenli kıvrımlı yapı, belirgin şekilde daha karmaşık ve homojen bir yapıya dönüşmüştür.

Tablo 5.6. Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrası membranın FEG-SEM görüntüsü.

Membran	Kristal viyole giderimi öncesi	Kristal viyole giderimi sonrası
PC88A katkılı		

Tablo 5.7. (Devam) Kristal viyole giderimi öncesi ve sonrası membranın FEG-SEM görüntüsü.

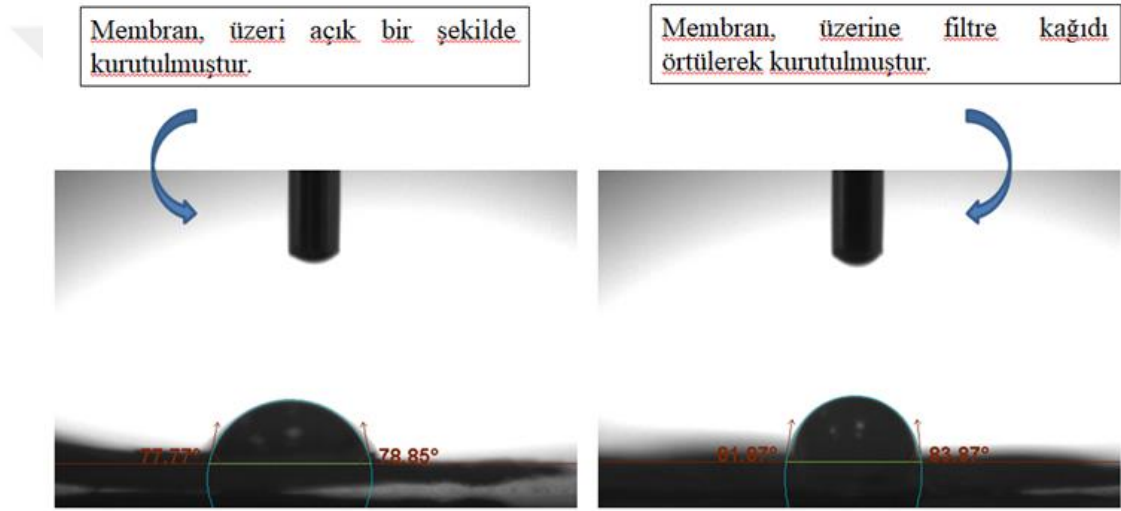
Membran	Kristal viyole giderimi öncesi	Kristal viyole giderimi sonrası
TBP katkılı		
PC88A /TBP katkılı		

Kristal viyole ile boya giderimi sonunda, membran yüzeyinde gözle görülür morfolojik değişimler görülmüştür. Bu, boyanın yüzeye fiziksel olarak bağlandığını göstermektedir. Yapısal yoğunluk artış, başarılı bir giderimin mikroskopik kanıtı olarak yorumlanmıştır. Bu durum UV-VİS absorbans verilerinden de görülmektedir. Morfolojik kapanma veya gözenek tıkanması durumunda tutunum azalmaktadır. Bu nedenle membranın tekrar kullanılabilirliği de incelenecektir.

5.6. Temas Açısı

Temas açısı ölçümü, bir mikro şırınga ile damıtılmış su kullanılarak gerçekleştirildi ve damla hacmi 4-5 μL dir. Temas açısı ölçümleri, Biolin Scientific marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak, tek bir damla için ortalama 10 saniyelik bir süreyle, 10-15 ölçüm kaydı alınarak gerçekleştirildi.

Şekil 5.21’de görülebileceği gibi, sol açı: 77.77° , sağ açı: 78.85° ortalama temas açısı $\approx 78.31^\circ$ ’dir. Bu değer, membran yüzeyinin hidrofilik karakterde olduğunu göstermektedir. Genellikle 90° ’nin altındaki temas açıları, yüzeyin suyu nispeten daha iyi ıslattığını ve hidrofilik özellik taşıdığını gösterir. Şekil 5.21’de görülebileceği gibi, sol açı: 81.87° , sağ açı: 83.87° ortalama temas açısı $\approx 82.87^\circ$ ’dir. Filtre kağıdı ile kurutulan bu örnekteki temas açısı, üzerine herhangi bir şey kapatılmadan üstü açık olarak kurutulana göre yaklaşık 4.5° daha yüksektir. Bu da yüzeyin daha az hidrofilik ve daha hidrofobik bir karaktere kaydığını göstermektedir. Bu durum, yüzeydeki kimyasal yapının veya topografyanın değişmiş olabileceğine işaret eder. Kurutulurken yüzeyin kapatılması ile yüzeyin pürüzlülüğü minimal olsa da artmıştır.



Şekil 5.22. PC88A katkılı PVC membranın farklı kurutma işlemleriyle Kristal viyole giderimi öncesi temas açıları.

5.7. XRD Analizi

XRD grafiğinde belirgin, geniş ve tek bir ana pik yaklaşık $2\theta \approx 20^\circ$ civarında yoğunlaşmaktadır. Bu karakteristik, kristalin fazların keskin difraksiyon piklerinden çok, geniş bir amorf halo (omuzlu tepe) yapısıyla tanımlanır. Bu durum, numunenin büyük oranda amorf veya yarı-kristalin doğaya sahip olduğunu göstermektedir.

Kristalin fazlara ait keskin piklerin bulunmaması, katkıların amorf veya çok düşük oranda bulunduğunu düşündürmektedir. Polivinil klorür (PVC) membrana plastikleştirici ilavesi bulunmakta fakat oranının çok düşük olması nedeniyle bu katkının yeterli kristalin faz üretmemesi ya da amorf bir yapıya gömülü olması buna neden olabilir.

Geniş halo piki (yaklaşık 15° - 25° aralığında), amorf faza özgü dağılmış atom düzlemlerinden kaynaklanır ve bu tipik olarak polimer malzemelerde sıkça gözlemlenir. Grafikte 30° üzeri bölgede herhangi bir keskin faz piki görülmemektedir; bu da sistemde belirgin bir inorganik kristalin katkı olmadığını veya katkı oranının XRD ile tespit edilemeyecek kadar düşük olduğunu gösterir.

Şekil 5.23 (a)'deki saf PVC'nin XRD'si, literatürde birçok çalışmada bildirilen verilerle uyumludur (Deraman ve ark., 2024).

FTIR analizlerinden de hem PC88A hem de TBP katkılarının PVC yapısına başarıyla dahil edildiğini, kimyasal bağlanma olmasa da fiziksel karışım düzeyinde moleküllerarası etkileşimlerin mevcut olduğunu göstermektedir. Spektrumlar, katkı maddelerine özgü fonksiyonel grupların (C=O, P=O, -NO₂, C-O-C vb.) varlığını doğrularken, yapısal bütünlüğün korunduğunu da ortaya koymaktadır. Buna karşın Şekil 5.23 (b)'deki XRD analizi, katkıların kristal yapılarının difraktogramda açık şekilde görünmediğini ortaya koymaktadır. Bunun başlıca nedenleri şunlar olabilir:

Amorf doğa ve düşük kristallik: Görseldeki XRD deseninde, özellikle $2\theta \sim 16-25^{\circ}$ aralığında geniş ve belirgin bir amorf kubbe (halo) gözlemlenmektedir. Bu durum, temel olarak PVC'nin amorf karakteriyle ilgilidir. Katkı maddeleri de polimer desteğe amorf yapıda karıştıkları için ayrı kristal fazlar oluşturmazlar ve XRD ile tespit edilebilecek düzenli kristal yapılar sergilemezler.

Katkı miktarının düşüklüğü: PC88A ve 2-NPPE gibi katkıları genellikle düşük oranlarda (örneğin %1-10 arasında) kullanıldığından, varsa bile onların kristal pikleri PVC'nin geniş amorf kubbesi altında baskılanır ve görünmez hale gelir. XRD, özellikle düşük miktarda ve amorf yapıda olan fazları tespit etmekte yetersiz kalabilir.

FTIR analizleri katkıların kimyasal varlığını net bir şekilde ortaya koyarken, XRD katkı maddelerine ait kristal yapı sinyallerini göstermemektedir. Bu durum, katkıların amorf doğası, PVC desteğin yapısına moleküler düzeyde homojen karışımı, düşük katkı oranı, mikrofaz ayrımı oluşturmaması nedenleriyle açıklanabilir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

PC88A/TBP katkılı polimerik membranlar kristal viyole boyası %100'e yakın sulu ortamdan gidermiştir.

Sonuç olarak, PC88A/TBP katkılı polimerik membranlar, atık sudan ve çevresel sulardan boya ve diğer kirleticileri etkin bir şekilde uzaklaştırma yeteneğini sahip olup, su kirliliği ile ilişkili sağlık risklerinin azaltılması açısından önemlidir.

PC88A/TBP katkılı membranlar, kristal viyole boya gideriminde etkili olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, seçicilik, verimlilik ve çevre dostu çözücülerle yapılan kombinasyonlar, bu giderim süreçlerini daha sürdürülebilir hale getirebilir.

Gelecekteki araştırmalar, PC88A/TBP'nın daha çevre dostu çözücülerle kullanılmasını sağlayacak yeni yöntemlerin geliştirilmesine odaklanmalıdır. Ayrıca, nanoteknoloji, biyoaktif çözücüler ve hibrid çözücüler gibi alanlar ve boya gideriminde verimliliği artırma ve çevresel kirliliklerin etkileri azaltma potansiyeline sahiptir.



KAYNAKLAR

- Agarwal, A. K., Das, C., & De, S. (2010). Modeling of extraction of dyes and their mixtures from aqueous solution using emulsion liquid membrane. *Journal of Membrane Science*, 360(1-2), 190-201.
- Ahmad, A. L., Buddin, M. S., & Ooi, B. (2015). Extraction of Cd (II) ions by emulsion liquid membrane (ELM) using Aliquat 336 as carrier. *American Journal of Chemistry*, 5(3A), 1-6.
- Ali, A. E., Elwardany, R. E., Mustafa, A. A., & Shokry, H. (2025). Remediation of contaminated water using cellulose acetate membrane hybrid by sunflower seed shell-activated carbon. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(4), 5701-5717.
- Alkhalidi, H., Alharthi, S., Alharthi, S., AlGhamdi, H. A., AlZahrani, Y. M., Mahmoud, S. A., & Abaza, S. F. (2024). Erratum: Sustainable polymeric adsorbents for adsorption-based water remediation and pathogen deactivation: A review. *RSC Advances*, 2024(14), 33143–33190. <https://doi.org/10.1039/d4ra90129k>
- Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., & Klev, S. D. (2012). Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 415–416, 9–23. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>
- Almeida, M. I. G. S., Cattrall, R. W., & Klev, S. D. (2017). Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis—A review. *Analytica Chimica Acta*, 987, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.07.032>
- Alsaiani, N. S., Alzahrani, F. M., & Sillanpää, M. (2023). Investigation on structural, optical, morphological, electrical, mechanical and biological activities of pure and crystal violet dye-doped epsomite single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(1), 61.
- Asad, S., Amoozegar, M. A., Pourbabaee, A., Sarbolouki, M. N., & Dastgheib, S. M. M. (2007). Decolorization of textile azo dyes by newly isolated halophilic and halotolerant bacteria. *Bioresource Technology*, 98(11), 2082–2088.
- Bauzá, M., Munar, N., Figuerola, A., Palomino, G. T., & Cabello, C. P. (2024). Multifunctional HKUST-1-3D-printed device for the simultaneous extraction of hydrocarbons and dyes from water. *Journal of Water Process Engineering*, 58, 104890.
- Candela, A. M., Coello, J., & Palet, C. (2013). Doehlert experimental design as a tool to study liquid–liquid systems for the recovery of Uranium (VI) traces. *Separation and Purification Technology*, 118, 399–405. <https://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2013.07.017>

- Chen, G., & Miao, S. (2010). HPLC determination and MS confirmation of malachite green, gentian violet, and their leuco metabolite residues in channel catfish muscle. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(12), 7109–7114.
- Chen, X., Zhao, Y., Moutinho, J., Shao, J., Zydney, A. L., & He, Y. (2015). Recovery of small dye molecules from aqueous solutions using charged ultrafiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 284, 58–64.
- Dash, S., & Mohanty, S. (2022). Separation of lanthanum and neodymium in a hollow fiber supported liquid membrane: CFD modelling and experimental validation. *Minerals Engineering*, 180, 107472. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107472>
- Deraman, S. K., Tajuddin, N. A., & Hanibah, H. (2024). X-ray diffraction (XRD) and surface morphology studies of PVC complexes modified with doping salt and additives. *Science Letters*, 18(2), 78–91.
- Ghaemi, N., Darabi, F., & Falsafi, M. (2019). Dye removal from water using emulsion liquid membrane: Effect of alkane solvents on efficiency. *Membrane and Water Treatment*, 10(5), 361–372.
- Goksu, A., & Tanaydin, M. K. (2017). Adsorption of hazardous crystal violet dye by almond shells and determination of optimum process conditions by Taguchi method. *Desalination and Water Treatment*, 88, 189–199. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21364>.
- Gopakumar, D. A., Pasquini, D., Henrique, M. A., De Moraes, L. C., Grohens, Y., & Thomas, S. (2017). Meldrum's acid modified cellulose nanofiber-based polyvinylidene fluoride microfiltration membrane for dye water treatment and nanoparticle removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(2), 2026–2033.
- Kaczorowska, M. A., Bożejewicz, D., & Witt, K. (2023). The application of polymer inclusion membranes for the removal of emerging contaminants and synthetic dyes from aqueous solutions—A mini review. *Membranes*, 13(2), 132. <https://doi.org/10.3390/membranes13020132>
- Kazemi, D., & Yaftian, M. R. (2022). Selective transport-recovery of bismuth(III) by a polymer inclusion membrane containing polyvinyl chloride base polymer and bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *Separation and Purification Technology*, 287, 120375. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120375>
- Keskin, B., Zeytuncu-Gökoğlu, B., & Koyuncu, I. (2021). Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review. *Chemosphere*, 279, 130604. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130604>
- Khalid, A., Zulfigar S., Tabassum, N., Khan, A.S., Abid, M. A., Akhtar, M.S., Al-Misned, F., Aljuwayid, A.M., Zahmatkesh, S., Asif S. (2023). Biocompatible cellulose acetate supported ammonium based ionic liquid membranes; way forward to remediate water pollution, *Chemosphere*, 322.
- Khalil, K. M., Elhamdy, W. A., Mohammed, K. M., & Said, A. E. A. A. (2022). Nanostructured P-doped activated carbon with improved mesoporous texture derived from biomass for enhanced adsorption of industrial cationic dye contaminants. *Materials Chemistry and Physics*, 282, 125881.

- Lau, W. J., & Ismail, A. F. (2009). Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: Preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control—A review. *Desalination*, 245(1–3), 321–348.
- Li, Y., Yang, S., Sun, C., Wang, L., & Wang, Q. (2016). Aqueous photofate of crystal violet under simulated and natural solar irradiation: Kinetics, products, and pathways. *Water Research*, 88, 173–183. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.007>
- López Guerrero, M. M., Granado Castro, M. D., Díaz de Alba, M. I., Lande Durán, J., & Casanueva Marengo, M. J. (2020). A polymer inclusion membrane for the simultaneous determination of Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions from natural waters. *Microchemical Journal*, 157, 104980. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104980>
- Love, D. C., Rodman, S., Neff, R. A., & Nachman, K. E. (2011). Veterinary drug residues in seafood inspected by the European Union, United States, Canada, and Japan from 2000 to 2009. *Environmental Science & Technology*, 45(17), 7232–7240.
- Mahmoud, H., Othmen, K., Ncib, S., Alyani, I., Dammak, L., Elaloui, E., & Bouguerra, W. (2024). Effect of plasticizer type on polymer inclusion membranes properties and performance for zinc separation. *ChemistrySelect*, 9(27), e202303956. <https://doi.org/10.1002/slct.202303956>
- Mahmoudi, S., Babakhani, A., Noori, M., Azizitorghabeh, A., & Rashchi, F. (2022). Synergistic extraction and separation of cobalt and lithium using D2EHPA and CYANEX 272. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 39(2), 777–792.
- Mansor, E. S., Abdallah, H., & Shaban, A. M. (2020). Fabrication of high selectivity blend membranes based on poly vinyl alcohol for crystal violet dye removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3).
- Mojsov, K., Andronikov, D., Janevski, A., Kuzelov, A., & Gaber, S. (2016). The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents. *Advanced technologies*, 5(1), 36–41.
- Morshedaski, N., Raji, F., & Rahbar-Kelishami, A. (2023). Optimization of Y and T-shaped microchannels for liquid–liquid extraction. *Scientific Reports*, 13(1), 19708. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-46333-3>
- Neupane, S., Ramesh, S. T., Gandhimathi, R., & Nidheesh, P. V. (2015). Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 54(7), 2041–2054.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., & Kolev, S. D. (2006). Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281(1–2), 7–41.
- Nguyen, V. T., Lee, J. C., Jeong, J., Kim, B. S., & Pandey, B. D. (2014). Selective recovery of cobalt, nickel and lithium from sulfate leachate of cathode scrap of Li-ion batteries using liquid-liquid extraction. *Metals and Materials International*, 20, 357–365.

- Othman, N., Zing-Yi, O., Harruddin, N., Norimie, R., Jusoh, N., & Zailani, S. N. (2014). Carrier assisted emulsion liquid membrane process for recovery of basic dye from wastewater using continuous extractor. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 67(2).
- Pan, F., Raza, J., Khan, M., Ragab, A. H., Lei, T., Rafique, M. S., ... & Khan, I. (2023). Preparation and structural investigations of the composite containing lead oxide and graphite as reinforcements and its adsorptive and photocatalytic dye-degradation activity. *Diamond and Related Materials*, 137, 110170. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110170>
- Polak, J., & Lu, B. C. Y. (1973). Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25 C. *Canadian Journal of Chemistry*, 51(24), 4018-4023.
- Purkait, M. K., Sinha, M. K., Mondal, P., & Singh, R. (2018). Introduction to membranes. In *Stimuli Responsive Polymeric Membranes* (Vol. 25, pp. 1–37). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813961-5.00001-2>.
- Radoor, S., Jayakumar, A., Karayil, J., Kim, J. T., & Siengchin, S. (2023). Biodegradable polymeric green adsorbent for the highly efficient removal of crystal violet dye from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, 199, 473-485.
- Singh, K. P., Gupta, S., Singh, A. K., & Sinha, S. (2011). Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1462–1473.
- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons.
- Tang, Y. H., Liu, J., Zhou, B., Wang, L., Lin, Y. K., Zhang, C. H., & Wang, X. L. (2022). A criterion of diluent selection for the polymeric membrane formation via thermally induced phase separation process based on Hansen solubility parameter theory. *Advanced Membranes*, 2, 100033.
- Trojanowicz, M., Kaczorowska, M. A., & Bożejewicz, D. (2022). The use of polymer inclusion membranes for the removal of metal ions from aqueous solutions—The latest achievements and potential industrial applications: A review. *Membranes*, 12(11), 1135. <https://doi.org/10.3390/membranes12111135>
- Wang, J., Yu, J., Song, H., & Zhang, Y. (2025). Microchannel Liquid-Liquid Extraction of Crystal Violet (CV). *ChemistrySelect*, 10(9), e202405498.
- Wasim, M., Sabir, A., Shafiq, M., & Khan, R. U. (2022). Mussel inspired surface functionalization of polyamide membranes for the removal and adsorption of crystal violet dye. *Dyes and Pigments*, 206, 110606.
- Xing, J., Zhang, G., Jia, X., Liu, D., & Wyman, I. (2021). Preparation of multipurpose polyvinylidene fluoride membranes via a spray-coating strategy using waterborne polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(3), 4485-4498.
- Yıldız, Y., & Manzak, A. (2024). The effect of a hydrophilic polymer on the morphology of polymeric membranes and the retention of metals. *Water, Air, & Soil Pollution*, 235(8), 517. <https://doi.org/10.1007/s11270-024-07324-w>

- Yu, L., Deng, J., Wang, H., Liu, J., & Zhang, Y. (2016). Improved salts transportation of a positively charged loose nanofiltration membrane by introduction of poly (ionic liquid) functionalized hydrotalcite nanosheets. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(6), 3292–3304.
- Zehra, T., Priyantha, N., & Lim, L. B. (2016). Removal of crystal violet dye from aqueous solution using yeast-treated peat as adsorbent: Thermodynamics, kinetics, and equilibrium studies. *Environmental Earth Sciences*, 75, 1–15.
- Zereshki, S., Daraei, P., & Shokri, A. (2018). Application of edible paraffin oil for cationic dye removal from water using emulsion liquid membrane. *Journal of hazardous materials*, 356, 1-8.
- Zhang, R., Ji, S., Wang, N., Wang, L., Zhang, G., & Li, J. R. (2014). Coordination-driven in situ self-assembly strategy for the preparation of metal–organic framework hybrid membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(37), 9775–9779.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ayşe SOLMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2022, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya

MESLEKİ DENEYİM :

- 2024-2025 yılları arasında Çukurova Yalıtım Çatı Kaplama Ve Plastik Ürü.San.Ve Tic.A.Ş.'de üretim sorumlusu olarak çalıştı.
- Nisan 2025'ten beri Neutec İlaç Sanayi Ticaret A.Ş.'de stabilite uzman yardımcısı olarak çalışmaya devam ediyor.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- 3rd International Thales Congress on Life, Engineering, Architecture, and Mathematics on April 24-25, 2025 in Cairo, Egypt "Characterization of Polymeric Membrane Using PC88A"

DİĞER ESERLER:

- 17th International Istanbul Scientific Research Congress on Life, Engineering, Architecture, and Mathematical Sciences on April 28-30, 2024 Characterization/Metal Adsorption of Polymer Inclusion Membrane With 8-Hydroxyquinoline
- 9th International Conference on Materials Science and Nanotechnology for Next Generation (MSNG-2022) Synthesis And Spectroscopy of New Anthraquinone Sciff Base Dye