

## Kabul Edilmiş Araştırma Makalesi (Düzenlenmemiş Sürüm)

## Accepted Research Article (Uncorrected Version)

### Makale Başlığı / Title

Cr(VI)'nın grafen oksit bazlı polimer içerikli membran ile uzaklaştırılması

The removal of Cr(VI) through graphane oxide based polymer inclusion membrane

### Yazarlar / Authors

Canan ONAÇ, Ahmet KAYA

### Referans No / Reference No

PAJES-54810

### DOI

10.5505/pajes.2018.54810

Bu PDF dosyası yukarıda bilgileri verilen kabul edilmiş araştırma makalesini içermektedir. Sayfa düzeni, dizgileme ve son inceleme işlemleri henüz tamamlanmamış olduğundan, bu düzenlenmemiş sürüm bazı üretim ve dizgi hataları içerebilir.

This PDF file contains the accepted research article whose information given above. Since copyediting, typesetting and final review processes are not completed yet, this uncorrected version may include some production and typesetting errors.

© \* 2017 Pamukkale University. All rights reserved. This article is published in Pamukkale University Journal of Engineering Sciences. For more information, please contact the publisher at [canan.onac@hotmail.com](mailto:canan.onac@hotmail.com) or [ahmetk@pau.edu.tr](mailto:ahmetk@pau.edu.tr).

Canan ONAÇ<sup>1\*</sup>, Ahmet KAYA<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.  
[canan.onac@hotmail.com](mailto:canan.onac@hotmail.com), [ahmetk@pau.edu.tr](mailto:ahmetk@pau.edu.tr)

Geliş Tarihi/Received: 10.11.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 06.02.2018  
\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.54810  
Araştırma Makalesi/Research Article

j 11

Gerçekleştirilen çalışmada yeni nesil karbon bazlı nanomalzemelerden olan grafen oksit polimer içerikli membran yapısına ilave edilmiş ve sentezlenen bu yeni nesil membran ile çevre için oldukça toksik bir özelliğe sahip olan Cr(VI) metali donör fazdan akseptör faza taşınarak uzaklaştırılması sağlanmıştır. Cr (VI) 'nın yüksek toksisitesi ve kanserojenitesi bu bileşiği acilen kontrol edilmesi gereken en tehlikeli metallerden biri yapmaktadır. Membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Modifiye edilen membran yapısındaki plastikleştirici etkisi incelenmiş ve % 99.044 gibi oldukça yüksek bir geri kazanım faktörü ile Cr(VI)'nın transportu gerçekleştirilmiştir. İncelenen parametreler doğrultusunda, GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği, yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır. Oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının yüksek transport verimi sağlaması modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derecede iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Gerçekleştirilen çalışma GO'in yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip, uygun ve yenilikçi bir yaklaşım sunmaktadır.

\* Nanomalzeme, polimer içerikli membran, toksisite

> -°@scē

In this study, graphane oxide which is the new generation carbon-based nanomaterials were added to the structure of polymer inclusion membrane, and Cr (VI) metal, which is highly toxic to the environment, was removed, with this new generation synthesized membrane from the donor phase to the acceptor phase. The high toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) make this compound one of the most alarming and urgent metals that must be controlled. Graphane oxide which was added to the membrane structure caused a visible increase in the kinetic results by affecting the rate constant, permeability, flux and recovery factor. The effect of plasticizer was investigated in the modified membrane and the removal of Cr(VI) ions was obtained with highly selective and a high recovery value of 99.044 %. In the direction of the parameters were examined, GO/PIM offers us the opportunity to work in a wider range of pHs. The ease of use, applicability and high permeability and flux values of the modified membrane at high temperatures provide a significant advantage. The high transport efficiency of the GO/PIM membrane at temperatures above room temperature is an evidence of how far the thermal stability of the modified membrane has improved. The present study presents a very attractive, appropriate and innovative approach to GO's new generation of water treatment technologies.

Ž; μ³ «@ŷ Nanomaterial, polymer inclusion membrane, toxicity

· fiyox ·

Membran teknolojisi gelişmekte olan bir teknoloji olup hayatımızda gittikçe önem kazanmaktadır. Sentetik membranların endüstriyel uygulamaları için önemli olan bu gelişme, 1960'lı yıllarda başlamış olsa da, ilk kaydedilen membran çalışmaları on sekizinci yüzyılın ortalarına kadar gitmektedir. Yaklaşık 50 yılı bulan bir hızlı gelişme ile günümüzde yer alan çeşitli membran prosesleri su ve süt arıtma, deniz ve tuzlu suyun tuzdan arındırılması, atık su arıtımı, yiyecek ve içecek üretimi, gaz ve buhar ayrımı, enerji dönüşümü ve depolanması, hava kirliliği kontrolü ve tehlikeli endüstriyel atık arıtmaları, hemodiyaliz, proteinler ve mikroorganizmaların ayrılması gibi sayısız endüstriyel alanda birçok uygulamaları vardır.

Metalik cevherler grubunda yer alan krom özellikle metalürji kimya refrakter ve döküm sanayinde kullanılır. Krom kaplama, bir metal ile bir kimyasal çözeltinin reaksiyonu sonucunda oluşur. Demir ve çelik malzemeler üzerine uygulanan işlem kromatlama olarak adlandırılır. Sarı, yeşil ve şeffaf renkte kromat kaplamak mümkündür. Sarı kromat Cr<sup>6+</sup>, yeşil ve şeffaf kromat Cr<sup>3+</sup> olarak kaplama yapar. Alüminyum üzerine uygulanan kromat kaplamanın amacı boyaya daha iyi

tutuculuk sağlamak ve korozyon direncini arttırmaktır. Yaygın olarak sarı kromat kullanılmaktadır. Sarı kromat alüminyum yüzeyine Cr<sup>6+</sup> halinde bir kaplama yapar. Kromat banyosu da Cr(VI)'dan oluşur.

Laboratuvar denemelerinde Cr(VI)'nın kanserojen özelliği tespit edilmiş olup ve kanserojen etki özellikle bronş sisteminde etkindir. Kromla uzun süreli temas durumunda, örneğin kromatlama yapan veya krom üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan araştırmalarda, çevherden dikromatların (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) üretilmesinde ve izolasyonunda çalışan işçilerde bronşit kanserinin arttığı tespit edilmiştir. Kanser oluşum mekanizması kesin olarak bilinmemekle beraber Cr(VI)'nın çift-iplikli deoksiribonükleik asite (DNA) bağlandığı kabul edilmektedir. Dolayısıyla, Cr(VI) gen kopyalanmasını, onarımını ve duplikasyonunu değiştirmektedir [1].

Polimer esaslı LM'ler 40 yıldan uzun süredir bilinmektedirler ve genellikle plastikleştirilmiş membranlar olarak anılan optiklerin ve iyon seçici elektrotların (ISEEs) algılama (sensing) membranları olarak kullanılmaktadırlar. Bununla birlikte, bu tür membranlara dayalı ayırma, çoğunlukla PIM olarak bilinen bu uygulamalar, konvansiyonel SX'ler için muhtemel bir alternatif olarak önerilmiştirler [2],[3]. PIM

odaklı araştırmalara olan ilgi son yıllarda katlanarak artmaktadır. Polimer içerikli membranlar (PIM'ler) SLM'lere bir alternatif olarak geliştirilmişlerdir.

Membranların temel yapısını oluşturan polimerler termoplastiktirler [2]-[4]. PIM'ler doğrusal polimer dizilerinden (zincirlerinden) oluşur ve bu zincirler arasında çapraz bağlar olmadığı için, polimer zincirinin ayrılabilirdiği uygun bir organik ozücü içerisinde kolaylıkla özünülebilirler. PVC ve CTA, PIM preparatlarının çoğunda kullanılan temel polimerlerdir. Temel polimerlerin bulk (yığın) özellikleri, membran boyunca gerçekleşen metal iyon transportunu yönetmektedir. Amorf bir polimerin cam geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) ve kristalimsi polimerin erime noktası (T<sub>m</sub>), yapısındaki polimer esnekliğini karakterize etmek için kullanılmaktadır ve polimerin mikro yapısal özellikleri incelenebilir. Amorf ve kristalin alanlar, herhangi bir termoplastik polimerde bulunabilir. Camsı geçiş sıcaklığının (T<sub>g</sub>) altında olan polimer katı ve camsı bir yapıdadır ve polimer zincirleri kendi konformasyonlarını değiştiremezler [2],[5],[6],[7]. Bu durum, membranlardaki metal iyonun taşınması için elverişsiz olduğundan, polimerin T<sub>g</sub> değerini dūřürmek, daha esnek ve daha az kırılğan membranlar oluşturmak üzere polimere genellikle plastikleştiriciler ilave edilmektedir. PIM'lerde yaygın olarak kullanılan plastikleştiricilerden bazıları di-oktilftalat (DOP), 2-nitrofenil-oktil eter (2-NPOE), di-oktiltereftalat (DOT), di-oktilftalat (DOP) ve tris-(2- Etilheksil) fosfatır (T2EHP). Plastikleřtiriciler genel olarak, bir ya da daha çok ozücü polar gruba sahip, hidrofobik yapıda olan organik bileşiklerdir.

PIM'de transport işlemi, aslında kompleks oluşturucu bir ajan veya bir iyon değiştirici bir taşıyıcı tarafından gerçekleştirilmektedir. Metal iyonu ve taşıyıcı arasında oluşan kompleks veya iyon çifti membranda stabilize edilir ve membran boyunca metal iyonunun taşınmasını kolaylaştırır. Membran fazda kullanılan taşıyıcının yüklü olmadığı bir durumda, taşınan iyonik madde sadece bir iyon çifti olarak ekstrakte edilebilir ki bu besleme fazına eklenen bir karşı iyon ya da şelat maddesi ile oluşturulmaktadır. Taşıyıcı böyle bir nötr iyon çifti ile reaksiyona girerek membran boyunca taşınacak olan kompleksi oluşturmaktadır. Bu şekilde gerçekleşen transportun yürütücü kuvveti, birlikte (eř zamanlı) transport edilen bileşiğin konsantrasyon gradientidir. İyonik maddeler ve bunların zıt iyonları aynı yönde taşınırlar ve akıları stokiyometrik olarak birbirlerine bağlıdırlar.

PIM çalışmalarında kullanılan bazı taşıyıcılara örnek olarak Aliquat 336 gibi kuarterner aminler, üçüncül (tert) aminler, piridin ve türevleri, hidroksioksimler, hidroksikuinolin, b-diketonlar, alkil fosforik asitler ve karboksilik asitler gibi asidik ve şelat maddeler verilmektedir. PIM'ler yüksek seçicilik avantajlarını artan kararlılıkla birleştirmektedirler çünkü iyon taşıyıcı membran stabilitesinden sorumlu katı polimer matriksinde immobilize edilirken plastikleştiricinin ilavesi önemli ölçüde metal iyonlarının geçirgenliğini kolaylaştırmaktadır.

Son yıllarda yaşanan teknolojik gelişmeler özellikle farklı yapıda nanomalzemelerin geliştirilmesine odaklanılmış ve nanomalzemelerin membran üretiminde kullanılması membran filtrasyonu alanında etkin, verimli ve sürdürülebilir bir teknoloji olarak önerilmektedir. Nanogüçlendirilmiş membranların şehir ve endüstriyel su arıtımı tesislerinde gerekli ihtiyaçları karşılamak amacıyla yeni nesil membranların üretimi ve geliştirilmesi saflaştırma

teknolojisinin en önemli öncelikli konularından birisi olmuştur. Membran teknolojisinin en önemli sorunu membran seçicilik ve geçirgenlik arasındaki doğal dengenin sağlanmasıdır. Fonksiyonel nanomalzemelerin membran içerisinde dağıtılması, membran geçirgenliğini, kirlenme direncini, mekanik ve termal dayanıklılığını geliştirmenin yanında kirletici maddelerin ve kendi kendine temizleme gibi yeni fonksiyonlar kazandırılabilmesiyle gerçekleştirilebilmektedir. Yeni nesil karbon nanomalzemelerden grafen oksitin (GO) olağanüstü özellikleri nedeni ile membran filtrasyonu işleminde GO'in katkı maddesi olarak kullanımı ve yeni uygulama alanları için yapılan araştırmalar sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için oldukça büyük fırsatlar ve olasılıklar sunmaktadır. Özellikle GO'in yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına ihtiyaç bulunmaktadır.

CTA (M<sub>n</sub> = 72.000-74.000), 2-NPOE, grafen oksit ve diklorometan gibi organik bileşikler, Sigma'dan satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Potasyum dikromat, hidroklorik asit, sülfürik asit, nitrik asit, amonyum asetat ve asetik asit gibi inorganik bileşikler, Merck'ten satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Donör ve akseptör faz çözeltilerini homojenize etmek için dijital manyetik karıştırıcılar (J.P.Selecta 7001511, Almanya) kullanıldı.

Modifiye GO/PIM sentezlenmesi için optimum koşullar korunarak, membranda polimer destek maddesi olarak kullanılan CTA 0.200 g tartılıp üzerine 15 mL diklormetan ilave edilerek, bu karışıma farklı miktarlarda grafen oksit eklenip 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Daha sonra bu çözelti grafenoksitin polimer zinciri içine girmesi için 25 °C'de 1 saat boyunca ultrasonik banyoda homojenize hale getirilir. Diğer bir taraftan, 10 mL diklormetan üzerine 0.40 mL 2-NPOE ilave edilip bunların üzerine de optimum şartlarda kullanılacak olan kaliks[4]aren taşıyıcısı eklenerek 3 saat boyunca karıştırıcıda karıştırılmıştır. Belirtilen sürenin sonunda her iki karışım birbirine eklenerek 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemine devam edilir. Karıştırma süresinin sonunda hazırlanan karışım düz bir zemin üzerinde bulunan 100 mm'lik petri kabına dikkatlice dökülerek 1 gece bekletilip çözücüsünün buharlaşması sağlanmıştır. Oluşan membran üzerine soğuk distile su ilave edilerek 1 saat beklenip membran petri kabından bir pens yardımı ile ayrılıp hazırlanan polimerik membran (PIM) transport deneylerinde kullanılmak üzere difüzyon hücrelerine yerleştirilmiştir.

Difüzyon kontrollü GO/PIM prosesi ile gerçekleştirilen Cr(VI) metal katyonunun transportunda iki difüzyon hücrelerinin arasına sentezlenip hazırlanan polimer içerikli membran yerleştirilir ve membranın hem kaymasını hem de hücrelerde bulunan çözeltilerden oluşabilecek olan sızıntıları önlemek amacıyla membran difüzyon hücrelerinin arasına bir conta ile sabitlenmektedir. Donör faz olarak adlandırılan difüzyon hücrelerinin sol tarafına hedef analiti içeren yani 0.1 M HCl'de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> özeltisi konulur. Akseptör faz olan sağ tarafa ise pH

5'e ayarlanmış asetik asit/amonyum asetat çözeltisi konulmaktadır. Her iki hücredeki çözeltiler difüzyon prosesi boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaktadır. Deneylerin sabit sıcaklıkta gerçekleşmesi için düzenekte termostatlı ve sirkülasyonlu bir su banyosu kullanılmıştır. Transport işlemi boyunca her iki fazdan belli zaman aralıklarında alınan numuneler Cr(VI)'nın spektroskopik olarak tayin edilmiştir [8].

- 0<sup>a</sup> i © i @2i ~ ± f± S®

! «Y#4 fi# \$H ¥ \$S°S°i °Y@M ¥S°S®  
 , ¶i © ¥i \$¥ \$S¥¥

Modifiye GO/PIM in plastikleştirici miktarı üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla farklı plastikleştirici miktarlarıyla sentezlenen membranlarla transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. GO/PIM hazırlanırken yapısında bulunan bileşenlerin (çözücü, plastikleştirici, polimerleştirici ve grafen) miktarları bağıl olarak değiştirilerek en uygun bileşen miktarları tespit edilerek daha sonraki çalışmalarımızda bu bulunan oranlar (2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, %1 GO) sabit tutularak maksimum verime ulaşılması hedeflenmiştir. Aşağıdaki Tablo 1'de görüldüğü gibi en verimli GO/PIM yapısındaki oranının 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA ve %1 grafen oksit kullanıldığında elde edildiği deney sonuçlarının maksimum olduğu görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 1'de de bu maksimum transport şartları net olarak gözlemlenmektedir. Bu parametrede vurgulanmak ve araştırılmak istenen nokta grafen oksit ilavesinin membran yapısında kullanılan plastikleştirici miktarına ve kinetik verilere ne şekilde etki ettiği. Membran yapısının modifiye edilmesiyle artan bileşen miktarı sonucunda plastikleştirici miktarındaki artış olağandır. Membran yapısına ilave edilen grafen oksit, mevcut reaksiyon hız sabiti, geçirgenlik, akı ve geri dönüşüm faktörü değerlerine etki ederek verilerde gözle görülür bir artışa neden olmuştur. Artan plastikleştirici kullanımı membranın esnekliğini (yani polimer destek maddesinin camsı geçiş sıcaklığına etki ederek) ve deneysel süreçteki kullanım kolaylığını artırmıştır. Modifiye membranla elde edilen bu özellikler endüstriyel uygulamalar için büyük bir avantaj ve üstünlük sağlamaktadır [9-12].

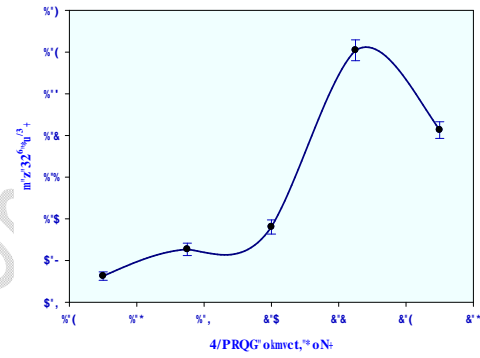
Deneyler esnasında şartlarımız donör faz: 0.1 M HCl de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , membrane bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 grafen oksit, akseptör faz: 1 Masetik asit/amonyum asetat pH 5.5 tamponu, 500 rpm karıştırma hızıdır. Bu yapılan deneyler sonucunda akış hızı, geçirgenlik ve difüzyon katsayısı değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği kompozit bileşeni 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA ve % 1 GO olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan sonra gerçekleştirilecek olan çalışmalarımızda maksimum transport elde ettiğimiz bu oran (2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, % 1 GO) sabit alınmıştır. Plastikleştirici miktarında optimum yani kinetik verilerin en yüksek olduğu değer üzerine çıkıldığında fazla plastikleştirici kullanımı istenmeyen bir durumdur (Tablo 1). Kinetik verilerdeki azalmada bu durumun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır (Şekil 1-2). Aşırı plastikleştirici metal iyonlarının geçişi karşısında ek bir bariyer oluşturan membran yüzeyindeki plastikleştiricinin fazlası membran / sulu faz ara yüzeyindeki kütle transferini zorlaştırmaktadır. Taşınan hedef analit miktarı destek polimer maddesi ile plastikleştirici arasındaki konsantrasyonun dengede olmasına bağlıdır. Bu dengede madde transportu maksimum seviyeye ulaşmaktadır.

Ayrıca aşırı plastikleştirici konsantrasyonu membranın mekaniksel kuvvetinin azalmasıyla sonuçlanmaktadır.

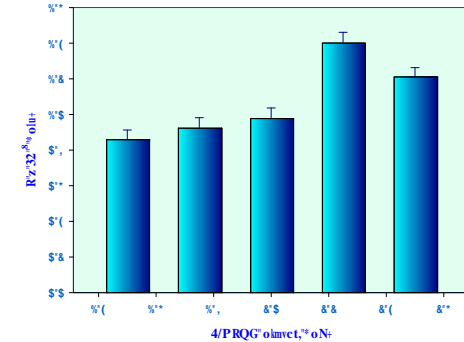
Tablo 1: GO/PIM'in plastikleştirici miktarına etkisi

" \$#!	\$	\$	f	&
1.50	0.863	4.276	0.855	95.125
1.75	0.927	4.593	0.919	96.188
2.00	0.981	4.860	0.972	97.063
2.25	1.404	6.960	1.392	99.044
2.50	1.213	6.012	1.202	96.485

Donör faz:  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , 0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, %1 GO Akseptör faz: pH 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298 °K



Şekil 1: Plastikleştirici miktarı - hız sabiti değişim grafiği.



Şekil 2: Plastikleştirici miktarı - geçirgenlik katsayısı grafiği

Transport mekanizmasında kompleksleşme asidik şartlarda gerçekleşirken dekompleksleşme veya bozunma nötrale yakın ortamda gerçekleşmektedir. Bu nedenle, donör ve akseptör fazın pH değerlerinin sabit tutulması transportun gerçekleşebilmesi için olmazsa olmaz bir durumdur. Cr(VI) metal kationunun transportu esnasında akseptör fazda meydana gelebilecek pH değişimlerini en aza indirebilmek için  $CH_3COOH/NH_4CH_3COO$  tampon çözeltilerinin kullanılması tercih edilmiştir.

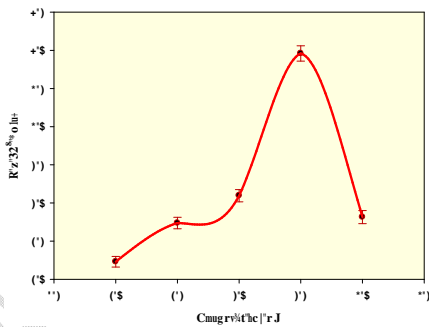
Cr(VI) iyonu farklı pH'larda farklı iyon formlarında ( $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$ ,  $Cr_2O_7^{2-}$ ) bulunmakta ve asidik şartlarda  $HCrO_4^-$  iyonları ortamda daha fazla bulunmaktadır. Bu nedenle donör fazda bikromat iyonları halinde bulunan Cr(VI) metal kationunun

akseptör faza taşınmasında akseptör fazın pH'sının araştırılması oldukça önemlidir. İlgili parametrede 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA kompozit bileşeni, 0.8 M taşıyıcı derişimi ve %1 GO miktarı sabit tutularak farklı pH'lardaki akseptör faz için deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 2'de akseptör faz için kullanılan farklı pH değerleri için sonuçlar sunulmuştur. Tablo 2'de kinetik verilerin maksimum olduğu akseptörpH'sı5.5 olarak tayin edilmiştir. Ayrıca Şekil 3'de ise geçirgenliğe karşı akseptör faz pH değerleri grafiği pH 5.5 değerinde gerçekleştirilen çalışmanın verimini ortaya koymaktadır. Dikromat iyonları düşük pH değerlerinde kaliks[4]arenamin türevi taşıyıcısına bağlanır ve daha yüksek pH değerlerinde ayrılır. Bundan dolayı dikromat iyonlarının taşınımının verimli bir şekilde yapılabilmesi için donör fazın pH değerinin akseptör fazın pH değerinden daha yüksek olması gerekir. Akseptör faz pH'sının transporttaki rolü, donör/membran faz arayüzeyinde oluşan kompleksin, membran/akseptör faz arayüzeyinden sökülürken ne kadar kolay dekompleksleşebilmesi ile ilgilidir. Burada gerçekleşen dekompleksleşme reaksiyonu ne kadar hızlı olursa transport verimliliği de o kadar yüksektir. Akseptör fazın pH5.5'in üzerine çıktığında pH 5'tekine benzer düşük kinetik sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3).

Tablo 2: GO/PIM'in Akseptör faz pH'sına etkisi

°Şi -°ö@ /Şİ-fl -ā	Ş -	Ş -	İ -	& -
4	0.854	4.230	0.846	95.125
4.5	0.956	4.738	0.948	96.188
5	1.028	5.095	1.019	97.063
5.5	1.404	6.960	1.392	99.044
6	0.972	4.815	0.963	96.753

Donor faz:  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  0,1 M HCl'de, membran bileşimi: 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, %1 GO Akseptör faz: pH 4-6 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı:500 rpm, Sıcaklık 298 °K



Şekil 3: Akseptör faz pH'sı - geçirgenlik katsayısı grafiği.

Difüzyon temelli transport çalışmalarında akseptör faz pH'sının kontrol edilmesi oldukça önemli bir parametredir. Akseptör faz pH'sında yaşanabilecek herhangi bir değişiklik akseptör faza difüze olan hedef iyonların miktarına, geçirgenliğe ve sistemin kararlılığına oldukça etki etmektedir. Kararsız bir sistem membranı kararsızlaştırarak düşük akı değerlerine neden olmaktadır. Bu sebeple gerçekleştirdiğimiz çalışmada mekaniksel kararsızlık ve düşük akı değerlerinin önüne geçebilmek, akseptör faz çözeltisindeki pH

değişimlerini önleyebilmek amacıyla membran yapısını GO kullanarak modifiye ettiğimiz GO/PIM bizlere daha geniş bir pH aralığında çalışma fırsatı sunmaktadır. Modifiye edilen membranın özellikle büyük ölçekli uygulamalardaki kullanımlarında bu durum işletme, proses ve ekonomik olarak büyük avantajlar sağlayacaktır.

! «Y»ı fi# \$H (©ª -«@±ª S' aSS aD i °S¥¥

Cr(VI) metal kationunun GO/PIM boyunca transport deneylerinde farklı sıcaklıklarda (288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K ve 313 K) deneyler için elde edilen kinetik veriler Tablo 3'de verilmiştir. Transport deneyleri sonucunda elde edilen verilere bakıldığında sıcaklığın değiştirilmesi ile transport hızlarında önemli değişiklikler olmaktadır. Transport işleminde meydana gelen kompleksleşme reaksiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha kolay gerçekleştiği ve optimum transport süresinin artan sıcaklıkla paralel olarak 9 saatten 6 saate kadar düştüğü ve transport hızının artırdığı görülmüştür. Ayrıca membranın grafen oksit ile modifiyesinden sonra ilk dönemde elde ettiğimiz PIM deneylerindeki sıcaklık verileri ile karşılaştırıldığında sıcaklık artışına ek olarak kinetik verilerin daha da arttığı görülmektedir. Bu da membranın nano malzemeler ile modifiye edilmesinin membrana mekaniksel ve termal dayanıklılık kazandırdığının kanıtıdır.

Tablo 3: Modifiye GO/PIM transportuna sıcaklık etkisi

°Şi -°ö@ /Şİ-fl -ā	Ş -	Ş -	İ -	& -	(©ª -«@
288	0.902	4.470	0.894	39.313	6
293	1.113	5.516	1.103	80.250	6
298	1.404	6.960	1.392	94.875	6
303	1.763	8.737	1.747	94.625	6
308	2.368	11.736	2.347	98.063	6
313	3.060	15.167	3.033	99.938	6

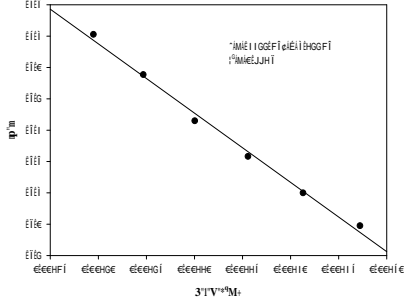
Donor faz:  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$  0.1 M HCl'de, membrane bileşimi: 2.25 mL 2-NPOE /1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 GO, Akseptör faz: pH 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı:500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 °K

Tablo 3'de GO/PIM'e ait altı farklı sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilen deneylere ait hız sabiti (k) değerleri sunulmaktadır. Düşük sıcaklıklarda transport hız sabitleri birbirine yakın değerlerde iken sıcaklık arttıkça hız sabiti değerler arasındaki farkın oldukça açıldığı grafikten açıkça görülmektedir. 298 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda GO/PIM membranının oldukça yüksek değerler vermesi modifiye edilen membranın termal kararlılığının ne derece de iyileştirildiğine dair bir kanıttır. Artan sıcaklık değerleriyle GO/PIM'in oldukça yüksek hız sabiti ile transport gerçekleştiği görülmektedir. Modifiye membranın yüksek sıcaklıklarda kullanım kolaylığı, uygulanabilirliği ve yüksek geçirgenlik ve akı değerleri önemli bir avantaj sağlamaktadır.

Cr(VI) iyonunun taşınımında elde edilen kinetik parametreler için sıcaklığın etkisi, aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanması açısından çok önemlidir. Arrhenius tarafından

verilen denklem aşağıda tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri, Şekil 4'de çizilen  $\ln k$ 'ya karşılık  $1/T$  değerlerinin grafiği geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (1)$$



Şekil 4: GO/PIM için Arrhenius Grafiği

Şekil 4'de çizilen grafikten elde edilen doğruların eğiminden GO/PIM transport prosesi için aktivasyon enerjisi değeri 36.765 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Hız sabitleri etkileyen en önemli faktörlerden olan sıcaklığın etkili olmasından dolayı Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ), difüzyon prosesleri için oldukça küçük, kimyasal prosesler için yüksektir. Bu sebepten dolayı bir proses için bulunmuş aktivasyon enerjisi değerleri, o prosesin difüzyon yoluyla veya kimyasal olarak gerçekleşen bir reaksiyon olduğunun olduğunu sonucunu veren hız-kontrol basamağıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, aktivasyon enerjisi değerleri, difüzyon kontrollü proseslerde 40 kJ/mol'den küçüktür. Gerçekleştirdiğimiz GO/PIM ile Cr(VI) iyonu transport prosesinde elde edilen aktivasyon enerjisi değeri, bu prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Membranın grafen oksitle modifikasyonu kütle transfer prosesinde herhangi bir değişiklik yapmayıp transport mekanizmasındaki taşınım yönteminin sürekliliğini sağlayıp membranın sadece ve sadece fiziksel özelliklerindeki artışa neden olmaktadır. Tablo 4'te polimer içerikli membran ve grafen oksitle modifiye edilmiş membranla gerçekleştirilen deneylere ait hız sabiti ve geçirgenlik değerleri karşılaştırılmalı olarak sunulmaktadır. Tablo 4'ten de açıkça anlaşılacağı gibi membranın modifikasyonu kinetik verilerde kayda değer bir artışa neden olmaktadır.

Tablo 4: Farklı sıcaklıklardaki PIM ve GO/PIM kinetik verilerinin karşılaştırılması

	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$P$ (m/s)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$P$ (m/s)
0.879	0.879	4.356	0.902	4.470
1.028	1.028	5.095	1.113	5.516
1.260	1.260	6.244	1.404	6.960
1.259	1.259	6.240	1.763	8.737
1.549	1.549	7.677	2.368	11.736
1.851	1.851	9.173	3.060	15.167

Donor faz:  $2 \times 10^{-4} M K_2Cr_2O_7$ ,  $0.1 M HCl$ 'de, membrane bileşimi: 2.25 mL 2-NPOE /1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, % 1 GO, Akseptör faz: pH 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 288 - 313 °K

Yeni nesil karbon nanomalzemelerden grafenoksitin (GO) olağanüstü özellikleri nedeni ile membran filtrasyonu işlemi GO'in katkı maddesi olarak kullanımı gerçekleştirilen çalışma sonucunda, bu teknolojinin ileri seviyede geliştirilmesi için oldukça büyük fırsatlar ve olasılıklar sunmaktadır. Özellikle GO'in yeni nesil su arıtım teknolojileri için oldukça cazip ve uygun yaklaşımlar olarak yenilikçi yöntemlerin kullanımına ihtiyaç bulunmaktadır. Nanomalzemelerin en önemli avantajları, yüksek spesifik yüzey alanı, sorpsiyon konumları, kısa parçacık içi difüzyon aralığı ve kontrol edilebilir gözenek boyutu özelliği imkanı sunmalarıdır. Çalışmada kullanılan, çok katmanlı grafen oksit membranların mekanik kararlılıklarının ve dirençlerinin artması ile yeni nesil membranların yakın gelecekte ülkemizde üretilebilir hale gelmesine ve bu membranların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik bir araştırmadır.

Bu çalışma, 115Y109 numaralı "Kromat Kaplama Banyo Suyundan Cr(VI)'nın grafen oksit modifiye edilmiş polimer içerikli membran yoluyla uzaklaştırılması" başlıklı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

- [1] Kaya A. Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2014.
- [2] Nghiem LD, Mornane P, Potter ID, Perera JM, Cattrall RW and Kolev SD. "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", *Journal of Membrane Science*, 281, 7-41, 2006.
- [3] Almedia MIGS, Cattrall RW, Kolev SD. "Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)", *Journal of Membrane Science*, 415, 9-23, 2012.
- [4] Kolev SD, Worsfold P, Townshend A, Poole C.(eds.). *In Encyclopedia of Analytical Science*, Amsterdam, Netherlands, Elsevier, 531, 2005.
- [5] Cattrall RW. *Chemical Sensors*. Oxford Science Publications, Oxford, U.K, 1997.
- [6] Pereira N, St John A, Cattrall RW, Perera JM, Kolev SD. "Influence of the composition of polymer inclusion membranes on their homogeneity and flexibility", *Desalination*, 236, 327-333, 2009.
- [7] Nowak L, Regel-Rosocka M, Marszalkowska B, Wisniewski M. "Removal of Zn(II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts", *Polish Journal of Chemical Technology*, 12, 24-28, 2010.
- [8] Kaya A, Onac C, Alpoguz HK. "A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current", *Journal of Hazardous Materials*, 317, 1-7, 2016.

- [9] Onac C, Kaya A, Yola ML, Alpoguz HK " Determination of Tobramycin by SquareWave Voltammetry from Milk Sample through the Modifeid Polymer Inclusion Membrane with Reduced Graphane Oxide", ECS Journal of Solid State Science and Technology, 6 (12), M152-M155, 2017.
- [10] Onac C, Kaya A, Yola ML, Alpoguz HK "Transport of melamine by a new generation of nano-material membranes containing carbon nanotubes and determination with surface plasmon resonance" Innovative Food Science and Emerging Technologies, Article In Press, (doi.org/10.1016/j.ifset.2017.07.003) 2018.
- [11] Onac C, Kaya A, Alpoguz HK, Yola ML, Eriskin S, Atar N, Sener I "Recovery of Cr(VI) by using a novel calix[4]arene polymeric membrane with modified graphene quantum dots", International Journal of Environmental Science Technology 14, 2423-2434, 2017.
- [12] Onac C, Kaya A, Sener I, Alpoguz HK, "An Electromembrane Extraction with Polymeric Membrane under Constant Current for the Recovery of Cr(VI) from Industrial Water" Journal of the Electrochemical Society, 165(2), E76-E80, 2018.

Á

Düzenlenmemiş Sürüm - Uncorrected Version