

Electromembrane Extraction Of Cr⁺⁶ Metal Cation With Supported Liquid Membranes

 Gamze ÇALIK^{1,*}  Aylin AYTAÇ²  Hamza Korkmaz ALPOĞUZ¹ 
¹Pamukkale University Faculty Of Science And Literature of Chemistry, 20160, Pamukkale/DENİZLİ

²Gazi University Faculty of Science Department of Chemistry, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Graphical/Tabular Abstract

In this study, chromium (VI) transport was carried out using electro membrane extraction. Celgard 2500 was used as the membrane model and Aliquat 336 was preferred as the carrier fluid. The optimum value was determined as a result of constant current and various applied voltage. These values were also applied to the Celgard 2400 model membrane and the results were compared.

Article Info:

Research article

Received: 07/05/2020

Revision: 06/07/2020

Accepted: 11/08/2020

Highlights

- Electromembrane.
- Extraction.
- Chromium (VI) Transport

Keywords

 Celgard 2500
 Supported liquid
 membrane
 Aliquat 336
 Electro membrane


Figure A. Membrane Module

Purpose: In our study, the extraction process was applied by applying six different potential values to the diffusion cell with a certain volume where a supported liquid membrane was placed.

Theory and Methods: Thanks to the electroanalytical approach called EME, chromium transport was provided by using the voltage power and the effect of change of membrane type was examined under constant current and constant voltage by determining the optimum conditions, and the concentration values of Cr (VI) metal from samples taken at certain time intervals for each parameter were determined by using UV-spectrophotometer. As a result of the experiments, the kinetic data of the rate constant (k), flow rate (J), permeability coefficient (P) and recovery factor (% RF) were calculated.

Results: As a result, it was determined that SLM-EME process successfully transported the Cr (VI) metal cation in a short extraction time.

Conclusion: As a result, It is a very interesting work for water treatment and recovery systems that will be developed commercially, with an efficiency of over 50 with Celgard 2500 model membrane by consuming energy in a short time such as 100 minutes and at low voltages by saving time and energy in our EME-SLM processes. Has been made.



Destekli Sıvı Membranlar İle Cr⁺⁶ Metal Katyonunun Elektromembran Ekstraksiyonu

Gamze ÇALIK^{1,*}  Aylin AYTAÇ²  Hamza Korkmaz ALPOĞUZ¹ 

¹Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 20160, Pamukkale/DENİZLİ

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 06500, Yenimahalle/ANKARA

Öz

Hızla gelişen sanayileşme sonucunda ortaya çıkan çevre kirliliği ve özellikle ağır metal kirliliği son yıllarda hem Türkiye'nin hem de dünyanın ortak sorunu haline gelmeye başlamıştır. Bu problemi gidermek için türlü çözüm arayışına giren bilim insanları çeşitli membran prosesleri geliştirerek kirlilikleri bertaraf etme anlamında birçok çalışma yapmışlardır. Bu çalışmamızda destekli sıvı membran tekniği (SLM) kullanılarak elektromembran ekstraksiyonu (EME) olarak adlandırılan elektrodialitik yaklaşım sayesinde voltaj gücünden faydalanılmış ve iyonların ekstraksiyonu sağlanmıştır. Celgard 2500 ticari membrana faz transfer katalizörü olarak Aliquat 336 emdirilerek hazırlanan SLM (destekli sıvı membran) ile donör faz olan K₂Cr₂O₇ (2x10⁻⁴ M ve 0,1 M HCl'de hazırlanmış) çözeltisinden, akseptör faz olan 0,01 M NaOH çözeltisine Cr (VI) taşınımı incelendi. Sırasıyla 10V - 20V - 30V - 40V - 50V ve 60V ve 0,3 amper akım altında yapılan 100'er dakikalık çalışmalarda krom(VI) transportu için optimum değer 50 volt 0,3 amper olarak belirlenmiş ve ayrıca aynı işlem 50 volt 0,3 amper de Celgard 2400 ticari membrana uygulanmış ve yapılan deneysel veriler karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak Celgard 2500 destekli membranın verimi %54,73 olarak hesaplanırken Celgard 2400 membranın verimi ise %34,29 bulunmuştur.

Makale Bilgisi

Araştırma makalesi
Başvuru: 07/05/2020
Düzeltilme: 06/07/2020
Kabul: 11/08/2020

Anahtar Kelimeler

Celgard 2500
Destekli sıvı membran
Aliquat 336
Elektro membran

Keywords

Celgard 2500
Supported liquid
membrane
Aliquat 336
Electro membrane

Electromembrane Extraction Of Cr⁺⁶ Metal Cation With Supported Liquid Membranes

Abstract

In recent years, the rapidly growing environmental pollution resulting from industrialization and heavy metal derivatives, both in Turkey has started to become the world's common problems. Scientists, who searched for various solutions to solve this problem, have made many studies in terms of removing contamination by developing various membrane processes. In this study, voltage power was utilized and the extraction of ions was ensured thanks to the electro-dialytic approach called electromembrane extraction (EME) using a supported liquid membrane (SLM). Celgard 2500 was absorbed into the commercial membrane, Aliquat 336, the quaternary ammonium salt as phase transfer catalyst, and consists of the donor phase K₂Cr₂O₇ (containing 2x10⁻⁴ M and 0.1 M HCl) with prepared SLM (containing 2x10⁻⁴ M and 0.1 M HCl). Chromium (VI) transport to 0,01 M NaOH solution was examined.

The optimum value for chromium (VI) transport is determined as 50 volts 0.3 amperes for 100 minutes of work under 10V - 20V - 30V - 40V - 50V and 60V and 0.3 amperes, respectively. In addition, the same process was applied to Celgard 2400 commercial membrane at 50 volts 0.3 amperes and the experimental data were compared. As a result, the efficiency of Celgard 2500 supported membrane was calculated as 54,73% and the efficiency of Celgard 2400 membrane was found as 34,29%.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Ağır metal kirliliği dünya üzerinde 95 milyondan fazla insanın etkilendiği endişe verici bir problemdir. 2017 yılında yapılan araştırmalarda ilk 6 toksik madde olarak kurşun, radyonüklid, cıva, Cr (VI), kadmiyum ve pestisitler sayılabilir [1]. Artan nüfusla birlikte, eser miktarda olsalar dahi zarar verebilen bu metallerin salınımı; demir çelik sanayi, termik santraller, maden yatakları, çöpler, cam endüstrisi ve daha birçok sanayi

alanında meydana gelmektedir [2], [3]. Ağır metallerin kimyasal formda karışık halde bulunması sebebiyle uzaklaştırılması da bir hayli zordur [4]. Toksik ağır metal içeren endüstriyel atıklar genellikle suda çözünür ve toprağa kolayca karışarak doğal hayatın akışını bozar [5]. Ağır metallere olan Cr(III) ve Cr(VI) iyonlarına maruz kalındığında toksik etki gösterir. Cr(III) formu uygun miktarlarda insülin aktivitesi için gereklidir fakat Cr(VI), Cr(III)'den 300 kat daha toksik olup [4] DNA hasarına neden olur [6]. Aynı zamanda tehlikeli, toksik, kanserojen ve mutajendir [7]. Bu nedenlerden dolayı kromu atık sulardan uzaklaştırmak ve canlı sistemlerin metabolizmasına girmemesi adına birçok yöntem geliştirilmiştir. Kimyasal çöktürme, elektrodiyaliz, membran filtrasyonları gibi çeşitli ekstraksiyon yöntemleri bunlardan bazılarıdır [1].

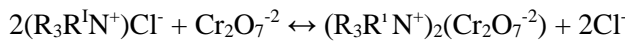
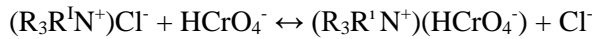
Membran teknolojisinin geçmişi 18. yüzyıla kadar dayansa da en önemli gelişmeler son 50 yıl içerisinde gerçekleşmiştir. Ayrıca nanoteknolojinin de gelişmesi ile birlikte membranların özelliklerinin daha iyi olması için çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Sıvı membran teknolojisi çözücü ekstraksiyonu ve membrana dayalı teknoloji sistemini bir araya getirmiş aynı zamanda geleneksel yöntemlere de bir alternatif olarak sunulmuştur [8]. Sıvı membranların verimi nispeten diğer membran türlerine göre yüksek olması onu endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir proses haline getirmiştir [9].

Sıvı membranların yığın, emülsiyon, destekli ve polimer içerikli olmak üzere dört farklı uygulama şekli bulunmaktadır [14]. Bu uygulama şekillerinden biri olan destekli sıvı membran (SLM) teknolojisi, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek adımda birleştirdiği için tercih sebebi haline gelmiştir [10],[13]. Destekli sıvı membran tekniği ile sulu metal çözeltileri donör fazdan, membranın kılcal gözenekleri tarafından tutulan organik hidrofobik destek maddesi aracılığı ile akseptör faza taşınımı gerçekleşir [11], [12].

Membran teknolojisinin alternatif metodlarından biri olan sıvı membran tekniği diğer membran uygulamalarıyla karşılaştırıldığında basit kullanım, yüksek verimlilik, daha geniş ara yüzey alanı ve çözeltilerden farklı özelliklerdeki maddelerin çekilmesi için etkili sistemler olması nedeniyle ayırma teknolojisi ve saflaştırma proseslerinde çok önemlidir [15-17].

SLM'de organik çözücü yani membran sıvısı seçimi sistemin doğru şekilde çalışması açısından çok önemlidir. Taşıyıcı, meydana gelecek olan kompleks için yeterli çözücülükte olmalı ve çalışma sıcaklığında da buharlaşmaması istenmektedir [11]. Aliquat 336 kullanılarak Cr (VI) taşınım reaksiyonu aşağıdaki denklem ile temsil edilir;



Düşük taşıyıcı derişimlerinde yeteri kadar ara yüzeyde metal/taşıyıcı kompleks oluşumu gerçekleşemediğinden taşınımı olumsuz etkilemektedir. Yüksek taşıyıcı derişimlerinde ise hareketliliği kısıtlayıcı yüksek vizkoziteye ulaşıldığından dolayı taşınım azalmaktadır.

2006 yılında Pedersen-Bjegaard ile Rasmussen ilk defa elektriksel potansiyel kuvveti altında desteklenen sıvı membran vasıtasıyla analitik olarak ekstraksiyon gerçekleştirilebileceğini göstermişlerdir [18]. Yüklü analitlerin elektrokinetik yer değiştirmesine dayanan yepyeni bir konseptle ortaya çıkan elektromembran prosesinde kütle aktarımını, elektrik potansiyel farkının itici güç olarak uygulanmasıyla gerçekleştirir [19]. EME genellikle düşük molekül kütlesi olan ve iyonlaşabilen maddelerin temizlenmesi ve ön işleme tabi olması için kullanılırken; tuzlar, proteinler ve diğer büyük moleküller gibi daha kompleks bileşenler SLM tarafından tutulur [20], [21]. 2006'dan bu yana yapılan araştırmalar elektro membran sistemlerinin gelecekte yapılacak çalışmalar için önemli bir yere sahip olduğunu göstermektedir. İtici kuvvet olarak güçlü bir elektrik alanı kullanıldığından, ekstraksiyon süreleri diğer membran tekniklerine oranla daha kısadır ayrıca SLM biyolojik ve çevresel atık numunelerinde bulunan birçok kompleks bileşeni için etkili bir bariyerdir ve EME ile birleştirilince oldukça kullanışlı hale gelerek sistemin seçiciliği elektrik alanının yönü ile kontrol edilebilir ve EME tarafından yüksek seviyede ayrılma sağlanır. Aynı zamanda SLM için çok az hacimlerde organik çözücü ihtiyacının olması bu proseslerin yeşil kimya olarak değerlendirilebilmesini sağlar [22-25].

Uygulamadaki önemli noktalardan biri SLM'ye emdirilecek olan organik çözücüdür. Bu çözücünün genel olarak suyla kompleks oluşturmaması, uçuculuğunun düşük olması, membran yüzeyinde hızlı şekilde kompleksleşme\dekompleksleşme özelliğine sahip olması [26] yüksek difüzyon katsayıları elde etmek ve analitlerin SLM boyunca hızlı bir kütle transferini yapması için düşük viskozite de olması gerekmektedir [25]. Ayrıca uygulanacak voltaj ve akım değerleri, karıştırma hızı, ortam sıcaklığı, besleme ve alıcı çözeltilerin pH'ları ve destek maddesinin morfolojik özellikleri gibi birçok parametre taşınım verimi üzerinde etkin rol oynamaktadır. Çalışmalarımızda uygulanacak voltaj değerleri ve destek maddesinin türü değiştirilerek taşınım verimini üzerinde durduk.

Çalışmamızda kullandığımız Celgard 2500 ve Celgard 2400 membranların polimerik yapısı (Polipropilen) aynı olmakla birlikte gözenek büyüklüğü ve yüzeyinde dağılım yüzdesi farklılıkları aşağıda verilmiştir [27].

Tablo 1: Celgard 2500 ve 2400 karşılaştırması

	<i>CELGARD 2400</i>	<i>CELGARD 2500</i>
Gözenek büyüklüğü (nm)	50 X 125	75 X 250
Gözenek dağılım yüzdesi	28-41	37-55

2000'li yıllardan sonra nanoteknolojinin gelişimi ile birlikte membranların özelliklerinin daha iyi olması için çeşitli çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Gjelstad ve Pedersen (2015); İnsan plazmasından peptit kalıntılarının çıkarılması için yaptıkları çalışmada, ilk kez ince bir düz propilen membran esaslı düzenek ile peptitlerin ekstraksiyonu için EME'nin performansı incelenmiştir. Mevcut veriler dahilinde biyolojik metabolizmaya uygulanabilirliği hakkında büyük ölçüde karar vermişlerdir.

Kaya ve diğ. (2016), Cr (VI) 'nın sudan uzaklaştırılması için sabit DC elektrik akımında potansiyel ve akım etkisini araştırılarak Cr (VI) geçiriminin 40 dakika sonunda % 98.33 verimle geçişi sağlandığı bulunmuştur.

Vuslat Sarıkaya ve arkadaşları (2019) çalışmalarında, kromun SLM ile krom ve nikel karışımların ayrılması için taşıyıcı olarak TOA (tri-oktilamin), organik çözücü olarak kloroform, kerosen, sikloheksanı ve destek maddesi olarak da celgard 2500 ticari membranı kullanmışlardır. Yaptıkları 8 saatlik taşınım süreleri içinde optimum şartların tespitini yapmışlardır.

Bu çalışmamızda SLM tekniği ve elektromembran prosesini birleştirerek oldukça yüksek toksikliğe sahip Cr(VI) metal iyonunun seçimli olarak uzaklaştırılması üzerinde durduk. İki prosesin birlikte kullanılmasıyla taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş Aliquat 336, işlem etkili bir şekilde gerçekleştirilmiş olup destek maddesi olarak Celgard 2500 ticari membranı kullanılmıştır.

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte yapılacak çalışmalarda arıtma ve istenmeyen türlerin uzaklaştırılması gelecekte ayırma ve saflaştırma proseslerine katkı sağlayacaktır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Kullanılan Malzeme ve Kimyasallar (Materials and Chemicals)

NaOH, kerosen, Aliquat 336 ve 1,5-difenilkarbazit Sigma-Aldrich, Potasyum dikromat Riedel-de Haen, sülfürik asit (%95-97) Fluka, hidroklorik asit (%37) Merck firmasından temin edilmiş ve tüm kullanılan kimyasallar herhangi bir işleme tabi tutulmadan analitik saflıkta kullanılmıştır. Fazların karıştırılmasını ve iyonların hareketlerinin hızlanmasını sağlayan karıştırıcı (JP Selecta 7001511, Almanya), Celgard 2500 ve Celgard 2400 destek membranları Celgrad Inc'den temin edilmiştir. Deneysel çalışmalarda EA-PS 91000-30 3U 3HE 10000 W (Viersen Deutschland) marka güç kaynağı kullanılmıştır ve absorbans belirlenmesinde Pg enstrument t-60 UV-Vis spektro fotometresi kullanılmıştır. Elde edilen kinetik verilerin hesaplanmasında Sigma Plot Software programından yararlanılmıştır.

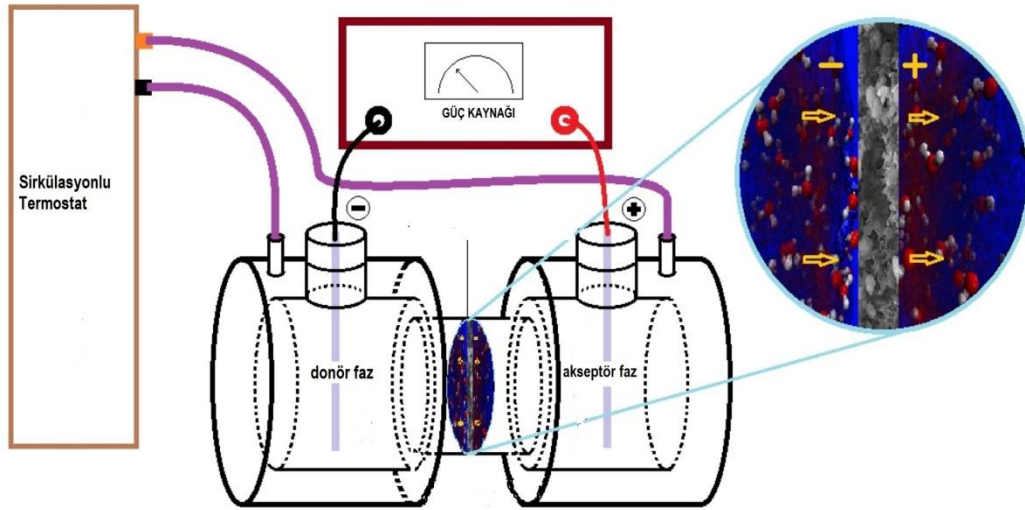
2.2. Membranların hazırlanması (Membranes Preparation)

Celgard membranlar (olduğu gibi kullanılmış olup Celgard 2500 membranı için ortalama kalınlık 25 μ , gözeneklilik oranı %41 ve yüzey alanı 9,08 cm^2 'dir.) 24 saat, 5 mL kerosen ve 3×10^{-3} M Aliquat 336 ile hazırlanan çözelti içerisinde bekletilir. Daha sonra membranlar bir pens yardımıyla alınarak çözücüsü buharlaştırılarak difüzyon hücresine yerleştirilir.

2.3. EME-SLM taşınım deneyleri (EME-SLM transport experiments)

EME prosesiyle gerçekleştirilen Cr (VI) metal katyonunun taşınmasında kullanılan iki difüzyon hücresinin arasına hazırladığımız Celgard model membran yerleştirilir ve membranın kaymasını aynı zamanda çözeltilerden oluşabilecek sızıntıları önlemek amacıyla membran difüzyon hücresinin arasına bir conta ile sabitlenmektedir [28]. Alıcı çözeltilere taşınacak olan iyonik maddelerin türü elektriksel alanın yönüyle yakından ilgilidir. Anyonların taşınması isteniyorsa anot akseptör faz çözeltisinin içerisine, katyonların taşınması isteniyorsa katot akseptör faz çözeltisinin içerisine konulmalıdır. Elektrokinetik yolla gerçekleşen transport için her iki faz çözeltisine platin tel yerleştirilerek iyonik türlerin elektrokinetiksel göçünü sağlamak amacı ile kullanılan kaynağın katot ucu donör faz çözeltisine, anot ucu akseptör faz çözeltisine konulmuştur.

Her iki hücrede de deney boyunca karıştırıcı 100 rpm hızında çözeltileri karıştırarak iyon transferine yardımcı olmaktadır. (Karıştırıcı hızı belirlenirken cihazın harcadığı enerjide minimum tutularak en düşük seviyesinde karıştırma sağlanmıştır. Farklı rpm'ler denenip optimum değer olarak bulunmamıştır.) Düzenekte kullanılan sirkülasyonlu termostat difüzyon hücrelerinin çevresinde sıcaklık kontrolünü sağlamaktadır.



Şekil 1. EME-SLM deneylerinin şematik gösterimi [30].

Bölmelerden (donör faz) birinde hedef analiti içeren ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 M HCl'de) besleme çözeltisi bulunurken diğer bölmede ise hedef analitin taşınacağı sıyırılma çözeltisi (akseptör faz) bulunmaktadır. Sıyırılma (akseptör) fazında 0,01 M NaOH çözeltisi bulunmaktadır.

10 V- 20 V- 30V- 40 V- 50 V- 60 V'da 0,3 A'de 100 dakika ekstraksiyon süresi boyunca her iki bölmeden de 10'ar dakikalık aralarla numuneler alınmıştır. Deneyler sabit tutulan sıcaklık ve karıştırma hızında (20°C 'de 100 rpm karıştırma hızı) gerçekleştirilmiştir. Her iki fazdan alınmış örneklerin 0,5 mL'sinin üzerine 4 mL 0,1 M H_2SO_4 ve 0,5 mL 1,5 difenilkarbazit ilave edilerek 15 dk bekletildikten sonra oluşan renkli kompleks çözeltisinin UV-Vis spektrofotometresinde absorpsanları okunmuştur.

Transport işlemi boyunca her iki fazdan belli zaman aralıklarında alınan numunelerden Cr(VI)'nın spektroskopik tayini yapılmıştır. Aynı işlemler Celgard 2400 membrana da uygulanmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Çeşitli potansiyel fark ve akım şiddeti uygulanarak gerçekleştirilen transport deneylerinde (donör faz 0,1 M HCl'de hazırlanmış 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, akseptör faz 0,1 M NaOH, organik faz 3×10^{-3} M (75 μ l) Aliquat 336, karıştırma hızı 100 rpm ve ortam sıcaklığı 293 K) Çalışmada taşınım sıcaklığının etkisi araştırılmamış olup ortam sıcaklığı çalışmalar boyunca $20^{\circ}C$ 'de sabit tutulmuştur. Celgard 2500 membranı için çeşitli kinetik parametreler hesaplanmıştır.

SLM'de transportun kinetiği 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır.

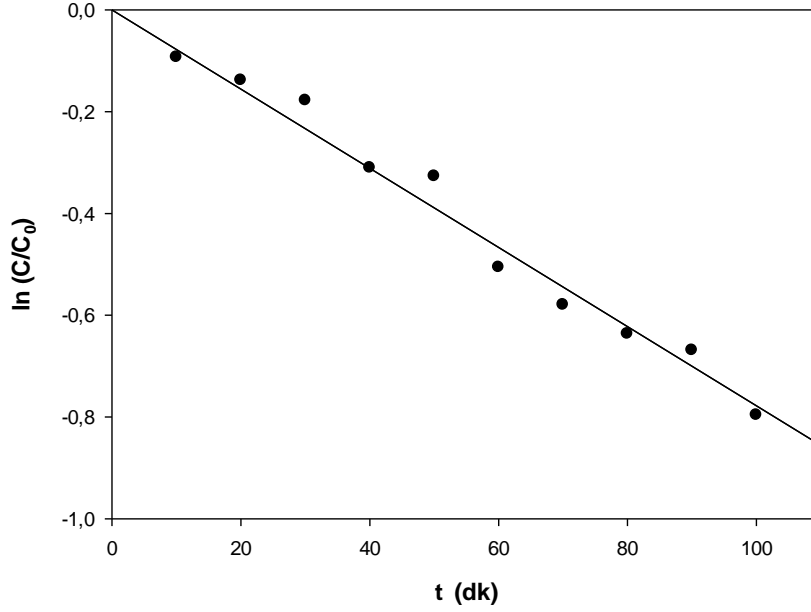
$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad 1$$

Eşitli [1]'de C, t anındaki donör fazdaki Cr(VI) konsantrasyonu C_0 , donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s^{-1}), t ise transport süresidir. $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ - t grafiğinin eğiminden k sabit değeri hesaplanabilir.

Tablo 2. $\ln(C/C_0) - t$ grafiği verileri

t (dk)	C/C_0	$\ln C/C_0$
0	0	0
10	0,911	-0,0932
20	0,871	-0,1381
30	0,837	-0,1779
40	0,733	-0,3106
50	0,721	-0,3271
60	0,603	-0,5058
70	0,560	-0,5798
80	0,529	-0,6368
90	0,512	-0,6694
100	0,451	-0,7963

Farklı zamanlarda taşınım ölçülerek 1. mertebe kolerasyon sabiti yukarıdaki tabloda verilen bilgiler doğrultusunda eşitlik [1] kullanılarak çizilen $\ln(C/C_0)$ -t grafiği şekil 2.'den $r^2=0,9803608435$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. $\ln(C/C_0)$ -t grafiği

Yukarıdaki çizilen grafik yalnızca 50V-0,3A için olup diğer tüm potansiyeller için ayrı ayrı çizilip kinetik verileri hesaplanmıştır.

$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$ – t grafiği lineer olup bulunan k değeri eşitlik [2] geçirgenlik katsayısı olan P'nin bulunmasında kullanılmıştır.

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

Yukarıdaki eşitlikte V; donör hacmi, A ile ifade edilen ise membranın yüzey alanıdır. Başlangıç akış hızı olan (J) eşitlik [3] kullanılarak bulunmuştur [29].

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

Geçirgenlik katsayısı yerine Eşitlik 6.3 yazıldığında aşağıda yer alan Eşitlik [4] elde edilmektedir.

$$J(\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}) = \frac{V}{A}x \frac{dC}{dt} \quad 4$$

Donör fazdan Cr(VI) transportunun verimliliğinin hesaplanmasında kullanılmakta olan geri dönüşüm faktörü (RF) olan değer eşitlik [5]'den hesaplanır.

$$RF = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad 5$$

3.1. SLM-EME DeneYlerinde Potansiyel Güç (Volt) Etkisi (Electrical Potential (Volt) Effect in SLM-EME Experiments)

EME sisteminde yürütücü güç donör ve akseptör çözeltilerine yerleştirilen elektrotlarla SLM boyunca devam eden elektriksel potansiyeldir. Ayrıca harici bir güç kullanılması EME uygulamalarında birçok esneklik sağlamaktadır. Uygulanan elektriksel alanın değiştirilmesi hem büyüklük hem de yönü kolayca ayarlanabilmesini sağlar.

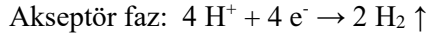
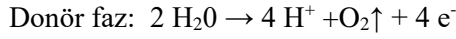
SLM-EME deneylerine ait kinetik veriler Tablo 3.'de verilmiştir.

Tablo 3. 0,3 A için Cr(VI) taşınımına voltaj etkisi.

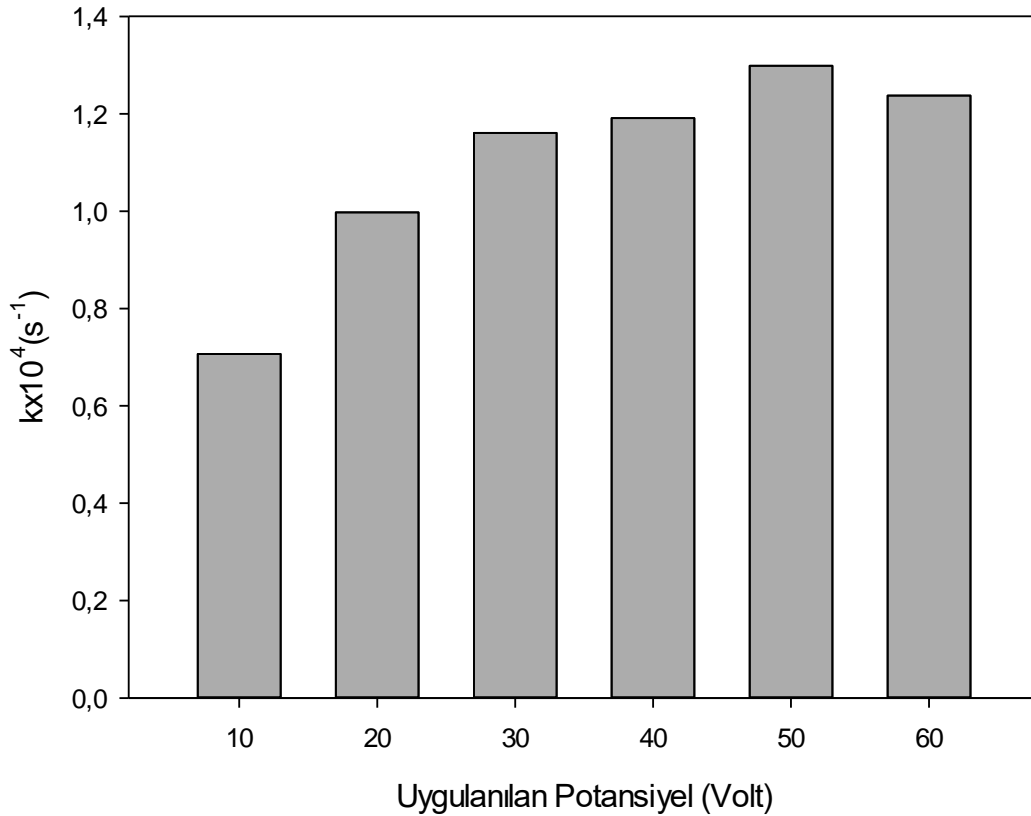
Uygulanan potansiyel (Volt)	$k \times 10^4$ (s^{-1})	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m ² .s)	Geri kazanım faktörü (RF) (%)
10	0,7066	1,9261	0,2119	33,5392
20	0,9976	2,7192	0,2991	43,9160
30	1,1607	3,1638	0,3480	50,6485
40	1,1913	3,2473	0,3572	50,2779
50	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487
60	1,2375	3,3731	0,3710	47,9308

Donör faz: 0,1 M HCl'de 2×10^{-4} M $K_2Cr_2O_7$, Celgard 2500 model membranda taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş 3×10^{-2} M Aliquat 336, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 100 rpm, sıcaklık 293 °K, transport süresi 100 dk.

EME'de taşınım verimi potansiyelin düşürülmesiyle azalmaktadır fakat, ekstraksiyon süresince belirli bir değerin üzerine çıktığında EME verimi düşebilmektedir. Bunun sebebi optimum voltaj değerlerinin üzerine çıktığında sistem akımının da artacağı ve elektrotlarda oluşabilecek elektrolizden kaynaklanmaktadır. Aşırı gerçekleşen elektroliz ortamı taşınım verimini azaltarak kararsız bir EME'ye sebep olmaktadır. Bunun sonucu olarak da gözlemlenen akım artışı donör ve akseptör fazlarda aşağıdaki reaksiyonlara göre pH değişimlerine yol açmaktadır.



50 V'a kadar SLM boyuncaki akımın ve diğer kinetik parametrelerin uygulanan potansiyel ile artması beklenen bir durumdur. 50 V'dan sonra yani optimum değerin üzerine çıktığında ekstraksiyon geri kazanımlarında belirtilen sebeplerden dolayı azalma görülmektedir.



Şekil 2. 0,3 A için $k \times 10^4 (s^{-1})$ – potansiyel grafiği.

Gerçekleştirdiğimiz EME-SLM transport deneylerinde kullanılan destek materyalinin seçimi önemlidir. Bu nedenle elimizde bulunan ticari Celgard 2400 ve Celgard 2500 model membranların kıyaslanması amaçlanarak EME-SLM transport deneyleri gerçekleştirilmiştir ve elde edilen kinetik veriler Tablo 4.'de verilmiştir.

Tablo 4. Optimum şartlar için Celgard 2400 ve Celgard 2500 membranlarının kinetik verileri.

	kx10⁴ (s ⁻¹)	Px10⁶ (m/s)	Jx10⁶ (mol/m ² .s)	RF (%)
CELGARD 2400	0,6660	1,3532	0,1110	34,3422
CELGARD 2500	1,2985	3,5395	0,3893	54,8487

Bu noktada Celgard 2500 ve Celgard 2400 model membranlar için gözeneklilik ve gözenek çap oranlarına bakmak gereklidir. Tablo 1.'de Celgard 2500 polimerik destek maddesinin gözeneklilik değerlerinin Celgard 2400'den daha yüksek olduğu ve çalışma verileriyle de sonuçların birbirlerine uyumlu olduğu görülmektedir. Gözeneklilik değerinin daha yüksek olduğu Celgard 2500 destek tabakasıyla yapılan deneysel çalışmalarda, daha yüksek verilere bununla birlikte de daha yüksek geri kazanım faktörü (%RF) elde edilmiştir.

4. SONUÇ (CONCLUSION)

Gelişen ve kirlenen dünyada sadece bugünü değil, yarını da düşünme aynı zamanda kendini değil, parçası olduğumuz dünyayı da düşünmek gerekmektedir. Çağımız teknolojisinin bizden götürdüğü en önemli unsur zaman ve enerjidir. Gerçekleştirmiş olduğumuz EME-SLM proseslerinde zamandan ve enerjiden tasarruf sağlayarak 100 dakika gibi kısa bir sürede ve düşük voltajlarda enerji harcayarak Celgard 2500 model membran ile %50 üzerinde verim elde edilmiş, ticari olarak geliştirilecek olan su arıtım ve geri kazanım sistemleri için oldukça ilgi çekici bir çalışma yapılmıştır. Çalışmamızda kullanılan gözenek büyüklüğü ve dağılım yüzdesi farklı olan iki tip membran destek maddesi kullanarak bunların karşılaştırılması yapılmış az bir enerji sarfiyatıyla ve kısa bir sürede ekstraksiyon işleminin büyük bir bölümü gerçekleştirilmiştir. Ülkemizdeki endüstriyel tesislerin sistemlerinde bu proseslerin geliştirilerek kullanılması ekonomimiz için büyük katkılar sağlayacaktır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Sellami, F., Kebiche-Senhadji, O., Marais, S., Couvrat, N., Fatyeyeva, K. Polymer inclusion membranes based on CTA/PBAT blend containing Aliquat 336 as extractant for removal of Cr(VI): Efficiency, stability and selectivity. *Reactive and Functional Polymers*, 139(January), 120–132. (2019)
- [2] Gündüz, T. (2004) *İnstrümental Analiz*, 4.Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara s321-323.
- [3] Balkaya, T. (2017) Çok Damlacıklı Sıvı Membran ile Dikromat İyonu Ekstraksiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [4] Femina Carolin C., Senthil Kumar P., Saravanan A., Janet Joshiba G., Naushad M. Efficient Techniques for the Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review Journal of Environmental Chemical Engineering, s2213-3437 (2017)
- [5] Pratush A., Kumar A., Hu Z. Adverse Effect Of Heavy Metals (As, Pb, Hg, And Cr) On Health And Their Bioremediation Strategies: A Review International Microbiology <https://doi.org/10.1007/s10123-018-0012-3> (2018)

- [6] Ni W., Huang Y., Wang X., Zhang J., Wu K. Associations Of Neonatal Lead, Cadmium, Chromium And Nickel Co-Exposure With DNA Oxidative Damage In An Electronic Waste Recycling Town <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.032> (2014)
- [7] Miretzky P. , Fernandez A. C. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review Journal of Hazardous Materials, s1-19 (2010)
- [8] Onac, C. (2017) Polimer İçerikli Membranlar İle Bazı Metal Katyonlarının Yük Taşıyıcılı Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [9] Aslan, M. (2016) Membran Teknolojileri, 1. Baskı T.C. Şehircilik ve Çevre Bakanlığı Ankara s.1-15
- [10] Ashraf D. W., Mian A. Selective Separation And Preconcentration Studies Of Chromium(VI) With Alamine 336 Supported Liquid Membrane, Toxicological & Environmental Chemistry <https://doi.org/10.1080/02772240600668036> (2006)
- [11] Kırdı, İ. Farklı Metotlar Kullanarak Kaliks[4]Aren İle Membran Hazırlanması Ve Cr(VI)'Nın Atık Sulardan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2012)
- [12] Balchen M. , Gjelstad A. , Rasmussen K.E., Pedersen-Bjergaard S. Electrokinetic Migration Of Acidic Drugs Across A Supported Liquid Membrane, Journal of Chromatography A, s 220–225 (2006)
- [13] Durmaz, Ö. (2016) Sıvı Membran Tekniği İle Bazı Ağır Metal İyonlarının Ekstraksiyonlarının İncelenmesi, Doktora tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [14] Altın, S. Sıvı Membran Sistemleriyle Kadmiyum Gideriminde Kullanılan Taşıyıcılar, Karaelmas Fen ve Müh. Derg. 6(1): s238-244, (2016)
- [15] Mulder, M., (1990). Basic principles of membrane technology, Kluwer Academic, Netherland, s1-363.
- [16] Othman, N. ,Goto M , Mat H., Liquid Membrane Technology For Precious Metals Recovery From Industrial Waste, Regional symposium on Membrane (2004)
- [17] Kaya, A. (2014) Polimer İçerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanarak crMembranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanarak Cr(IV) Metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesiKatyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [18] Payan, M. R., Lopez, M. A. B. ,Torres, R. F., Navarro, M. V., Mochon, M. C. Electromembrane extraction (EME) and HPLC determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) in wastewater samples, Talanta 85, s394–399 (2011)
- [19] Balchen, M., Reubsæet, L., Pedersen-Bjergaard, S. Electromembrane Extraction Of Peptides, Journal of Chromatography A, 1194 s143–149 (2008)
- [20] Šlampová, A., Kubáň, P., Two-Phase Micro-Electromembrane Extraction Across Free Liquid Membrane For Determination Of Acidic Drugs In Complex Samples, Analytica Chimica Acta, s 58-65 (2019)
- [21] Kubáň, P., Boček, P., Capillary Electrophoresis With Capacitively Coupled Contactless Conductivity Detection: A Universal Tool For The Determination Of Supported Liquid Membrane Selectivity In Electromembrane Extraction Of Complex Samples, Journal of Chromatography A Pages, s96-101, (2012)
- [22] Eng Eibaka, L. E., Gjelstada, A., Rasmussena, K. E., Pedersen-Bjergaarda S., Kinetic Electro Membrane Extraction Under Stagnant Conditions—Fast İsolation Of Drugs From Untreated Human Plasma, Journal of Chromatography A, 1217 s5050–5056, (2010)

- [23] Nojavan, S., Fakhari, A. R., Electro Membrane Extraction Combined With Capillary Electrophoresis For The Determination Of Amlodipine Enantiomers İn Biological Samples, Journal Of Separation Science, <https://doi.org/10.1002/jssc.2010002422>, (2010)
- [24] Payán, M. R., López, M. A. B., Torres, R. F., Navarro, M. V., Mochón, M. C., Electromembrane Extraction (EME) And HPLC Determination Of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (Nsaid) İn Wastewater Samples, Talanta Volume 85, Issue 1, s 394-399, (2011)
- [25] Huang, C., Seip, K. F., Gjelstad, A., Pedersen-Bjergaard, S., Electromembrane Extraction For Pharmaceutical And Biomedical Analysis – Quo Vadis, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 113, s 97-107, (2015)
- [26] Uğur, A., (2015), polimer içerikli membranlarda makrosiklik taşıyıcılar kullanarak bazı metal kationlarının taşınım özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli
- [27] Garg, D. H., Lenk, W., Berwald, S., Lunkwitz, K., Simon, Z. F., Eichhornz, K. J., Hydrophilization Of Microporous Polypropylene Celgardb Membranes By The Chemical Modification Technique, s1-18, (1996)
- [28] Onaç, C., Kaya, A., Cr(VI)'nın grafen oksit bazlı polimer içerikli membran ile uzaklaştırılması, Pamukkale Univ Muh Bilim Derg, 24(7), doi: 10.5505/pajes.2018.54810, s1343-1347, (2018)
- [29] P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, C. Cianetti & P. G. Rickert Separation of cobalt and nickel by liquid-liquid extraction and supported liquid membranes with di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid [cyanex 272], s781-814, (June 15, 1984)
- [30] Kaya A., Onac C., Alpoguz H. K., A Novel Electro-Driven Membrane For Removal Of Chromium İons Using Polymer İnclusion Membrane Under Constant D.C. Electric Current - Journal of Hazardous Materials, s1-7, (2016)