

## Kromat kaplama suyundan Cr(VI)'nın karbon bazlı nanomalzeme içeren polimer içerikli membran ile transportu

### The transport of Cr(VI) from chrome plating water by polymer inclusion membrane based carbon nanomaterial

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

<sup>1,2</sup>Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.  
ahmetk@pau.edu.tr, canan.onac@hotmail.com

Geliş Tarihi/Received: 10.11.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 07.02.2018

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.03789

Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Gerçekleştirilen çalışma ile kaplama sanayinde kromatlama prosesinde kullanılan ve çevre için oldukça toksik bir özelliğe sahip olan Cr(VI)'nın, kromat kaplama suyundan mekanik özellikleri ve geçirgenliği grafen oksitle modifiye edilerek artırılmış polimer içerikli membran (GO/PIM) kullanılarak uzaklaştırılması sağlanmıştır. Sentezlenen grafen oksit TEM, SEM, IR, Raman, XRD ve XPS ile karakterize edilmiştir. Çalışmada, modifiye edilen membrandaki optimum grafen oksit miktarı belirlenmiş ve GO/PIM ile gerçekleştirilen deneylerde membran kullanım ömrü ve membranın mekanik kararlılığı araştırılmıştır. Sentezlenen GO/PIM kromat kaplama sularından Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılması ve artımı için oldukça seçici ve %96.83 gibi yüksek bir geri kazanım değeri elde edilmiştir. GO/PIM'in mekanik kararlılığının ve membran ömrünün artması ile yeni nesil membranların yakın gelecekte ülkemizde üretilebilir hale gelmesine ve bu membranların endüstriyel uygulamalarda kullanılabilirliğine yönelik bir araştırma gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Grafen oksit, Polimer içerikli membran, Transport

#### Abstract

In this study we have implemented; Cr(VI), which is used in the chromate plating process in the plating industry and is highly toxic to the environment, has been removed from the chromate plating water by using an enhanced polymer inclusion membrane with modifying graphene oxide (GO/PIM) which is increased mechanical structure and permeability of PIM. The synthesized graphene oxide was characterized by TEM, SEM, IR, Raman, XRD and XPS. In the study, the optimum amount of graphene oxide in the modified membrane was determined and the membrane lifetime and the mechanical stability of the membrane were investigated in GO/PIM experiments. It was obtained highly selective and a high recovery value of 96.83% for the removal of Cr(VI) ions from the chromate plating water with synthesized GO/PIM. This research contributes the production of new generates membranes in our country in the near future with increasing of the mechanical stability and the membrane lifetime of the GO/PIM and on the usability of these membranes in industrial applications.

**Keywords:** Graphane oxide, Polymer inclusion membrane, Transport

## 1 Giriş

Günümüzde, membran ayırma teknolojileri birçok su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran prosesleri, yüzey suyu, yer altı suyu, tuzlu su veya deniz suyundan içilebilir su üretmek için veya endüstriyel atıksuların boşaltılmadan veya tekrar kullanılmadan önce iyileştirilmesi için kullanılmaktadır. Aynı zamanda, membran teknolojileri, ikincil veya üçüncül atık sular ve petrol sahasına ilişkin suyun arıtımı alanına da girmiş bulunmaktadır. Membran ayırma sistemleri, geleneksel su veya atık su arıtma proseslerine kıyasla birçok avantaja sahiptirler. Membran ayırma proseslerinde daha az kimyasal kullanılmakta, bu da toksik kimyasalların tüm proses üzerindeki olumsuz etkilerini en aza indirmeye yardımcı olmaktadır.

Krom bileşikleri öncelikli olarak metalürji, galvanik, deri tabaklama, pigmentler, paslanmaz çelik üretimi, fotoğraf ve tekstil gibi birçok sektörlerde kullanılmaktadır. Yerkabuğunun %0.037-0.040'ını krom tuzları oluşturmaktadır. Krom metali ısıya çok dayanıklıdır ve demirden daha güç olarak 1765 °C'de ergir. Çok sert bir metal olup aşınmaz, havadan oksitlenmez ve parlaklığını korur. Krom metali, yüksek performans alaşımlarında, Al, Ti, Cu alaşımlarında, ısıya ve elektriğe dirençli alaşımlarda tüketilir. Kromun süper alaşımları yüksek ısıya dayanıklı randımanı yüksek, türbin motorlarının yapımında kullanılmaktadır. Sertlik derecesi yüksek olan ve paslanmaya

karşı çok dayanıklı olan krom bu özelliği nedeniyle paslanmaz çelik sanayinden (mutfak eşyaları makine parçaları vb.) iş makineleri sanayisine kaplamacılık ve çelik yapımına kadar birçok alanda kullanılır.

Türkiye'de 47 milyon ton kadar krom cevheri ürettiği hesap edilmektedir. Dünyadaki sayılı krom üreticisi ülkeler arasında yer alan Türkiye ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasalları ihracatından önemli gelir sağlamaktadır. Son yıllarda metalürji, kimya ve refrakter sanayiinin krom cevheri talebi 450 000 tona ulaşmıştır [1]. Krom talebine artan bu ihtiyaç ve özellikle Cr(VI)'nın bu yüksek toksisitesi ve kanserojenliği bu bileşiği önemli ölçüde ve acilen kontrol edilmesi gereken bileşiklerden biri yapmaktadır. Bu amaçla, endüstriyel özellikle de kaplama atık sularından bu toksik metalin ayrılması oldukça önemlidir.

Son yıllarda, membran esaslı süreçler ayırma biliminde oldukça dikkat çekmektedir. Belli bir amaç için iyi hizmet veren membranları elde etmek zordur, bu nedenle, araştırmacılar gereksinimlerine göre spesifik kimyasal sensörler sentezlenmek zorundadırlar. Membranların hazırlanmasında gerekli olan iki şey, polimer matriksindeki bileşenlerin fiziksel ve kovalent immobilizasyonunu içermektedir. PIM'ler kimyasal sensörler olarak büyük ölçekte kullanılan sıvı membranların bir sınıfıdır. Bu membranların hazırlanması oldukça kolay olup yeterince iyi optik ve elektriksel özelliklere sahiptirler. Membranlar, bir reseptörün fiziksel immobilizasyonu ve

plastikleşmiş polimer matrisinde indikatörün hazırlanmasıyla oluşturulmaktadır [2].

Membran kararlılığı membranın hidrofobik özelliklerine bağlıdır. Membranların bileşimi için sentetik kimyaya gerek yoktur ve bu nedenle membranların sentezi gereksinimlere göre değişebilir. PIM'ler, selüloz triasetat (CTA) veya polivinil klorür (PVC) gibi temel bir polimer destek maddesi ve plastikleştirici içeren bir solüsyonun dökülmesiyle hazırlanan ve ince, esnek ve kararlı filmlerdir. PVC ve CTA, organik bir çözücü içerisinde çözünmesine dayanan oldukça basit bir prosedür ile ince bir film hazırlamak için kullanılırlar. CTA, çok yönlü hidrojen bağı oluşturabilen bir dizi hidroksil ve asetil grubuna sahip polar polimerdir. PVC, az bir derecede kristallığe sahip amorf bir polimer iken, CTA ise çoğu kez çok kristal haldedir. CTA az da olsa hidrat olabilirken PVC değildir. CTA ve diğer selüloz türevlerinin hidrasyon özellikleri, asidik ortamdaki hidrolizi mümkün kılmaktadır [3],[4].

Birçok yüklü bileşikler, özellikle de metal iyonları, iyonik taşıyıcılarla PIM membranlarından verimli bir şekilde taşınabilirler. Bu durumlarda, akseptör (alıcı) fazından besleme (kaynak) fazına kadar karşı iyonların gradienti, transport olayı için yürütücü bir kuvvet sağlamaktadır. Bu nedenle metal taşıyıcı kompleks, membran boyunca besleme fazından alıcı faza taşınır ve karşı iyonlar ise ters yönde taşınır. PIM'lerde çeşitli solvent ekstraksiyon maddeleri, yani asidik, bazik, şelatlayıcı, nötr veya solvatlayıcı, makrosiklik ve makromoleküler kullanılmaktadır [2],[3]. Farklı türdeki taşıyıcılar, kompleksleşme mekanizmalarındaki farklılıklardan dolayı oldukça farklı transport verimleri sergilemektedirler. Taşıyıcının moleküler yapısı ve kimyası kompleks oluşum ve transport prosesinde yer alan, membran seçiciliğini yöneten en önemli faktörlerdendir. Taşıyıcının moleküler yapısının belirli bir seçicilik elde etmek üzere uyarlanabileceği gösterilmiştir. PIM'lerin mekanik özellikleri filtrasyon membranlarındaki mekanik özelliklere oldukça benzemektedir, böylece PIM temelli sistemler, kullanım kolaylığı, zararlı kimyasalların minimum kullanımı ve membran bileşiminde esneklik ve istenilen seçicilik ve ayırma verimini elde etme gibi pek çok avantaj sergilemektedir.

Endüstriyel suyun arıtımı, atık suyun geri dönüşümü ve tekrar kullanılabilmesi için oldukça farklı tip membranlar kullanılmaktadır. Su arıtımı uygulamalarında kullanılacak membran geçirgenliğinde önemli olan akışın artırılması ve membran yüzey kirliliğinin minimize edilmesidir. Membran proseslerinde bu sorunları gidermek amacı ile nanomalzemelerin membran üretiminde kullanımı ile membran karakteristik özelliğinin artırılması sağlanmaktadır. Bu nedenle, membran yüzeyinde kirliliğin önlenmesi, antimikrobiyal özelliklerinin sağlanması, membran seçiciliğinin ve akış özelliğinin artırılması için membran hazırlama işlemlerinde nanomalzemeler kullanarak membran gözenek boyutunun kontrolü (pH ve sıcaklığın değişimi ile büzülme/büyüme gibi) sağlatılmaktadır.

Gonciaruk ve diğ. (2015), mikro gözenekli polimerler olarak bilinen PIM'lere grafen ilavesiyle etkisini ve gaz adsorpsiyonundaki performansını anlamak için deneysel bir çalışma ve moleküler bir simülasyon sunmuşlardır. PIM'deki membranlara veya diğer uygun formlarına ve PIM'lerin kimyasal yapılarının özel uygulamaları için geliştirmişlerdir. Membran kompozit yapısına grafen eklendikten sonra membranın absorpsiyon kapasitesini düşürmeden membran

yapısındaki renk değişikliğini SEM görüntülerinde göstermişlerdir [5].

Kaya ve diğ. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada kromat kaplama suyundan rGO içeren PIM ile Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını ve geri kazanımını sağlamışlardır. Hazırladıkları membranın mekanik özelliklerini ve geçirgenlik değerlerini artırmışlardır. Gerçekleştirdikleri çalışma sonucu C(VI) uzaklaştırılmasında yüksek geçirgenlik ve seçicilik değerleri elde etmişlerdir. Taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve sıcaklık gibi önemli parametreler üzerinde çalışarak ayrıca geliştirilen membranın kararlılığını test etmişlerdir. Geliştirdikleri membranı Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM), X-foto elektron mikroskobu karakterize ederek membran yüzey morfolojisi hakkında detaylı bir bilgi elde etmişlerdir. Optimize koşullar altında Cr(VI)'yı kroma kaplama suyundan %100 gibi yüksek bir verimle taşımışlardır [6].

Membranlarda nanomalzemelerin kullanımı sayesinde, membran mekanik kararlılığının artması, membran yüzey kirliliğinin azalması ile enerji maliyetlerinin düşürülmesi, membran temizleme ve rejenarasyon işlemlerinde sarf kimyasalların kullanımının azalması vb. etkiler ile işletim maliyeti azalmış olacaktır.

## 2 Deneysel yöntem

### 2.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Polimer içerikli membran ve GO/PIM çalışmaları esnasında kullanılan tüm çözeltiler 18.2  $\mu\Omega$  cm dirençli ultra-saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyselerde kullanılan kimyasallar sırasıyla; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%98 saflıkta, Sigma-Aldrich, ABD), HCl (%37, Sigma Aldrich, ABD), Etanol (Sigma-Aldrich, ABD), Potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (Merck, Almanya), Diklormetan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Merck, Almanya), Selüloz triasetat (MA=72.000-74.000), 2 Nitrofenil Oktil Eter (2-NPOE) (Fluka, İsviçre), 2-Nitrofenil Pentil Eter (2-NPPE) (Fluka, İsviçre), Bis (2-etil hekzil) Adipate (Merck, Almanya), Tris(2-etil hekzil) fosfat (Merck, Almanya), Tris(2-bütoksi etil) fosfat (Sigma-Aldrich, ABD), 1,5-difenil karbazit (Sigma-Aldrich, ABD), Amonyum asetat (NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO) (Merck, Almanya), Asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH) (Merck, Almanya), Hidroklorik asit (Merck, Almanya), Nitrik asit (Merck, Almanya), Grafit (Merck, Almanya), K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Sigma-Aldrich, ABD), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Sigma-Aldrich, ABD), KMnO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, ABD) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, ABD)'dan oluşmaktadır.

### 2.2 Kullanılan cihazlar

Polimer içerikli membran ve GO/PIM çalışmaları esnasında kullanılan cihazlar Sirkülasyonlu Termostat (Polyscience 912), Isıtıcı manyetik karıştırıcı (J.P. Selecta 7001511), Hassas Terazi (RADWAG AS 220/C/2), pH Metre (Hanna HI 221), Etüv (JSR JSOF-050), FT-IR (Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR system), Raman (Perkin Elmer 400), XRD (Shimadzu 7000), XPS (Thermo Scientific), (Dijital Mikrometre (Comecta Digital Micrometer), UV-Visible Spektrofotometre (Shimadzu UV-1201 V), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) (Veeco di Caliber) (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Zeiss LS-10) (Selçuk Üniversitesi AR-GE Merkezi), Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) (Perkin Elmer Model AAnalyst 200)'dir.

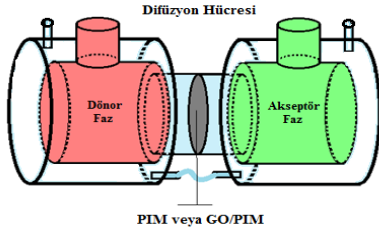
### 2.3 Grafen oksit sentezi ve hazırlanışı

Grafen oksit (GO), Hummers yöntemine göre sentezlenmiştir [7]. Sülfürik asit/permanganat, persülfat ve fosfor pentaoksit

ortamında ağır oksidasyona maruz bırakılan 20 mikron altı grafit, peroksit ortamında grafen oksit nanoşeritlere dönüşmüştür. 2.5 g Grafit tozu, 12.5 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2.5 g K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ve 2.5 g P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> karışımı ile muamele edilerek karışım 6 saat boyunca 80 °C'de tutulmuştur. Karışım oda sıcaklığında soğutulup 500 mL saf su ile seyreltilip ve 1 gece bekletilmiştir. Karışım vakum ile süzülüp ve saf su ile kalıntı asidi uzaklaştırmak için yıkanarak grafit, 0 °C'de soğuk konsantre 125 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisine eklenmiştir. Sonra 15 g KMnO<sub>4</sub> karıştırılma esnasında çözeltiye azar azar ve yavaşça ilave edilerek karışım soğutma yoluyla 20 °C'nin altında tutulmasına dikkat edilmiştir. Daha sonra çözelti 50 °C'de 4 sa. boyunca karıştırılmaya devam edilip daha sonra 250 mL saf su ile seyreltilmiştir. Seyreltme işlemi, sıcaklığı 50 °C'nin altında tutmak için, buz banyosu içerisinde gerçekleştirilip bu işlemlerden sonra çözelti 2 saat karıştırılarak ve daha sonra 750 mL saf su eklenmiştir. Hemen ardından 20 mL %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışıma yavaşça eklenip ve çözeltinin rengi parlak sarıya döndü ve köpürmeye başlamış ve karışım santrifüj ile süzülüp ve metal iyonlarını uzaklaştırmak için 0.1M HCl ile yıkanmıştır. Ardından 500 mL saf su eklenerek asit uzaklaştırılmıştır. Elde edilen grafen oksit hava ile kurutulmuştur.

#### 2.4 Kullanılan deneysel düzenek

GO/PIM deneylerinde Şekil 1'de şematize edildiği gibi iki bölmeden oluşan teflondan yapılmış difüzyon hücreleri kullanılmıştır. Difüzyon hücrelerinin her birinin iç hacmi 45 mL'dir. Polimer içerikli membran, bu iki difüzyon bölmesi arasına yerleştirilmiştir. Hücrelerle polimerik membran arasındaki sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler arasına lastik yerleştirilmiş ve contalarla sıkıştırılmıştır. Difüzyon hücrelerinin çevresinde sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla hücelere mantolama yapılmıştır. Bu sayede transport çalışmalarında oluşabilecek sıcaklık değişiminin önüne geçilmesi amaçlanmıştır. [8].



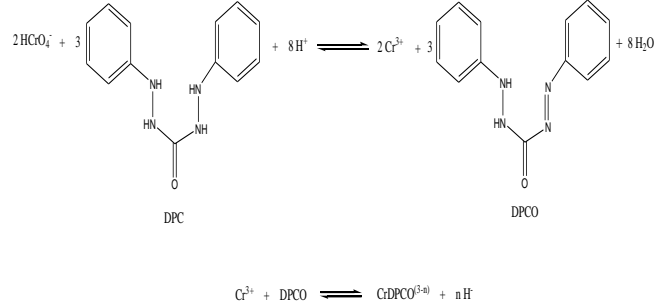
Şekil 1: Transport deneylerinde kullanılan difüzyon hücresi.

Bölmelerden (donör faz) birinde hedef analiti içeren (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 0.1 M HCl'de) besleme çözeltisi bulunurken diğer bölmede ise hedef analitin taşınacağı sıyrılmaya çözeltisi (akseptör faz) bulunmaktadır. Sıyrılmaya (akseptör) fazında pH'ı optimum şartlara göre ayarlanmış NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO/CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi yer almaktadır.

#### 2.5 Alınan numunelerin analizi

GO/PIM deneylerinde Cr(VI)'nın donör ve akseptör fazlarda zamana bağlı olarak değişiklik gösteren miktarının tayini için spektrofotometrik olarak kompleksometrik yöntem kullanılmıştır. 1.5 difenilkarbazit (DPC) ile Cr(VI)'nın asidik ortamda oluşturduğu renkli kompleksin 540 nm dalga boyunda yapmış olduğu absorpsiyona dayanarak UV-Vis. spektrofotometresi ile donör ve akseptör fazların derişimleri tayin edilmiştir [9] (Şekil 2). Donör ve akseptör fazlarındaki Cr(VI)'nin derişimini tayin edebilmek amacıyla 1.5 DPC ile Cr(VI)'nin asidik ortamda 540 nm dalga boyunda yapmış

olduğu renkli kompleksin absorpsansları UV-Vis. spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Bu amaçla GO/PIM transport deneyleri boyunca belli zaman aralıklarında donör ve akseptör fazlardan alınan numunelerin 0.5 mL'sine 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 mL 1.5 difenilkarbazit ilave edilerek 15 dk. beklendikten sonra oluşan renkli kompleksin UV-Vis spektrofotometresinde absorpsansları okunmuştur.

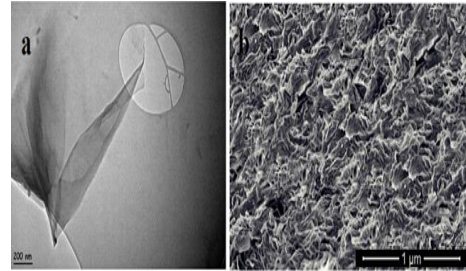


Şekil 2: Asidik ortamdaki Cr(VI) ile DPC arasındaki reaksiyon.

### 3 Yöntem ve bulgular

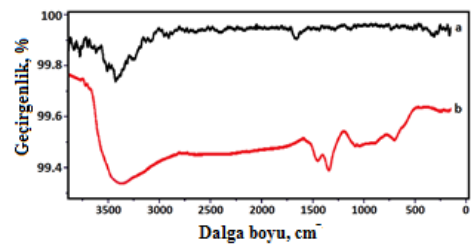
#### 3.1 Grafen oksitin karakterizasyonu

Sentezlenen grafen oksitin yapısının aydınlatılması amacı ile gerçekleştirilen çalışmada çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Bunlar, TEM, SEM, IR, Raman, XRD ve XPS'dir. Şekil 3'te sentezlenen GO'ya ait TEM ve SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 3(a): Grafen oksitin TEM görüntüsü, (b): SEM görüntüsü.

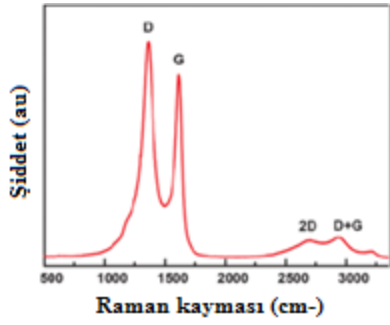
Grafit ve GO yapılarını incelemek üzere sentezlenen maddenin ve grafitin IR spektrumları alınmıştır. Şekil 4(a)'da Grafit'e ait IR spektrumları görünmektedir. Şekil 4(b)'de 3400, 1700, 1600, 1300, 1200 ve 1000 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında görünen pikler GO'e aittir. Bunlar sırasıyla -OH gerilme titreşimleri, COOH gruplarına ait C-O gerilmeleri, oksitlenmemiş grafitte ait iskelet titreşimleri, C-OH gruplarına ait O-H deformasyonları, epoksi simetrik halka titreşimleri ve C-O gerilme titreşimlerine ait piklerdir.



Şekil 4(a): Grafit ve (b): GO'nin IR spektrumları.

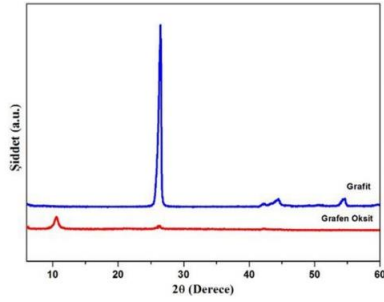
Raman spektrumunda (Şekil 5) karakteristik D piki 1340 cm<sup>-1</sup> ve G piki de 1631 cm<sup>-1</sup> de görülmektedir. D pikinin şiddeti (I<sub>D</sub>) düzensiz yapıların derecesini, G pikinin şiddeti (I<sub>G</sub>) düzenli yapıların şiddet değerini vermektedir.





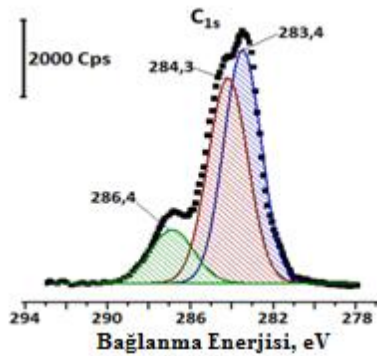
Şekil 5: GO' in Raman spektrumu.

Grafit ve grafen oksit için alınan XRD spektroskopisinden (Şekil 6) karakteristik pikler; Grafit için  $2\theta=26.46^\circ$  ve GO için  $2\theta=10.55^\circ$  değerlerinde görülmektedir. Grafit yapısında var olan  $26.46^\circ$  pikinin oksidasyon sonrasında GO'da görülmemesi, bunun yerine  $10.55^\circ$  pikinin oluşması literatürdeki [10] sonuçlarla uyumakta ve GO yapının düzgün olarak elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 6: Grafit ve GO'ya ait XRD spektrumu.

Grafen oksit için alınan XPS spektrumunda ise (Şekil 7) 286.4 eV da gelen pik  $sp^2$ hibritlenmiş C atomlarını göstermektedir. 283.4 ve 284.3 eV' da gelen pikler GO'nun sırasıyla C-C ve C=O gruplarını göstermektedir.



Şekil 7: GO' in C1s XPS spektrumu.

### 3.2 Membran bileşimine eklenen grafen oksit miktarının optimizasyonu

Gerçekleştirdiğimiz çalışmada polimerik membranın transport özellikleri ve mekaniksel özelliklerini geliştirmek amacıyla farklı miktarlarda grafen oksit eklenerek transport deneyleri gerçekleştirilmiştir. Grafen oksit miktarı eklenirken 5 farklı kütlece yüzde (%0.5-1.0-1.5-2.0-2.5) alınarak deneyler yapılmıştır. Deneyler esnasında şartlarımız donör faz: 1 M HCl de hazırlanmış  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , membran bileşimi 1.50-2.50 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, akseptör faz:asetik asit/amonyum asetat pH 5.5 tamponu, 500 rpm

karıştırma hızıdır. Farklı kütlece yüzdelerde hazırlanan modifiye GO/PIM membranlarının görüntüleri Şekil 8'de verilmektedir.

%0.5 GO + membran  
bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g  
CTA, 0.8 M taşıyıcı



%1.0 GO + membran  
bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g  
CTA, 0.8 M taşıyıcı



%1.5 GO +membran  
bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g  
CTA, 0.8 M taşıyıcı



%2.0 GO + membran  
bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g  
CTA, 0.8 M taşıyıcı



%2.5 GO + membran  
bileşimi:2 mL 2-NPOE/1 g  
CTA, 0.8 M taşıyıcı



Şekil 8: Farklı kütlece yüzdelerde grafen oksit kullanılarak hazırlanan modifiye GO/PIM görüntüleri.

Membran bileşen yapısında kütlece farklı yüzdelerde hazırlanan deneyler sonucunda Tablo 1'de görüldüğü gibi, akış hızı ve geçirgenlik değerlerinin en yüksek olduğu yani transport olayının en iyi gerçekleştirildiği membran kompozit bileşeni 2 mL 2-NPOE/1 g CTA + %1.0 GO olarak tespit edilmiştir. Artan GO miktarı ile yüzeyde meydana gelen

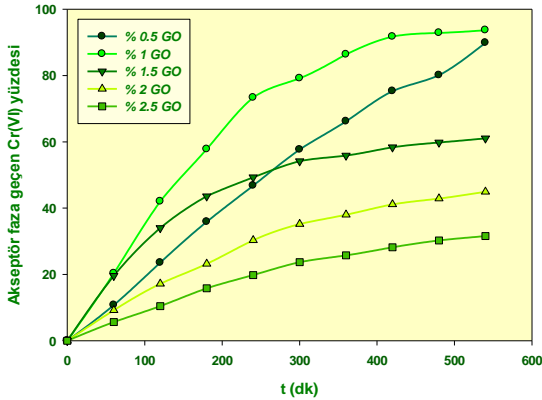
birikmeye bağlı olarak Cr(VI)'nin transportunu azalttığı görülmektedir.

Tablo 1: Polimerik membrana eklenen grafen oksit Cr(VI) transportuna etkisi.

Kütlece %GO	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)
% 0.5	0.966	4.787	0.957
% 1.0	1.362	6.751	1.350
% 1.5	1.283	6.358	1.272
% 2.0	1.165	5.774	1.155
% 2.5	0.788	3.905	0.781

Donor Faz:  $2 \times 10^{-4}$  M  $K_2Cr_2O_7$ , 0.1 M HCl'de, Membran Bileşimi: 2 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı+ farklı kütlece % GO, Akseptör Faz: pH 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K.

Yukarıdaki Tablo 1 değerlerinin yanı sıra akseptör faza taşınan Cr(VI) yüzdesi Şekil 9'de verilmiştir. Artan grafen oksit miktarı membrandan geçen Cr(VI) derişimini azalttığı grafikten net olarak gözlenmektedir. Bu sebeple polimerik membrandaki grafen oksit miktarı kütlece %1.0 olarak optimize edilmiştir.



Şekil 9: Farklı GO yüzdelerinde akseptör faza geçen Cr(VI) yüzdesi.

### 3.3 Modifiye GO/PIM'in membran ömrü ve kararlılık deneyleri

Geleneksel olarak SLM hazırlama yöntemindeki en önemli zorluklardan biri SLM'nin mekaniksel dayanıklılığıdır ve membran ömrüdür. SLM hazırlığında kullanılan destek maddeleri (membranlar) gözeneklerinde immobilize edilmiş yani tutuklanmış bir organik çözücü içermektedirler. SLM'lerde kapiler kuvvetler veya ara yüzey gerilimi, membran gözenekleri içindeki organik fazın tutuklanmasından sorumludur. Bununla birlikte, bu kuvvetlerin zayıflığı nedeniyle emülsiyon oluşumu veya membran sıvı fazının komşu sulu faz (lar) a sızmasının bir sonucu olarak çok kolay bir şekilde membran parçalanması meydana gelebilmektedir. Bunun aksine, PIM'lerde, taşıyıcı, plastikleştirici ve temel polimer destek maddesi, muhtemelen zayıf ve spesifik olmayan van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağlama gibi daha güçlü polar etkileşimler içeren ve büyük olasılıkla sekonder bağ şeklinde birbirine bağlıdır. Bu etkileşimler, arayüzey gerilimi veya kapiler kuvvetlerden daha güçlüdürler ve bunun PIM'lere SLM'lerden çok daha fazla kararlılık sağladığı

düşünülmektedir ve difüzyon temelli çalışmalarda PIM'lerin SLM'lere göre daha iyi mekaniksel kararlılık, geçirgenlik ve membran ömrü sağladıkları şimdiye kadar gerçekleştirilen çalışmalarda birçok kez tekrarlanmıştır [3],[4]. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada transport işlemi için gözenekleri organik çözücü ile emdirilmiş bir destekli sıvı membran kullanımının yerine, uçucu bir organik çözücü içinde bileşenlerin çözülmesiyle hazırlanan ve çözücünün buharlaştırılmasıyla moleküler arası kuvvetlerin kombinasyonu ve polimer şeritlerin birleşmesiyle oldukça kararlı, ince bir film çözeltisiyle sonuçlanan homojen bir membran olan polimer içerikli membranlar kullanılmıştır. Ayrıca SLM'de transport prosesinden membranın sadece bir kısmı sorumlu iken PIM'de membranın tamamı iyon transportu için kullanılabilir ve böylece SLM'deki düşük difüzyon katsayıları problemleri çözülebilecektir. Çünkü düşük difüzyon oranları uzun zaman alan transport deneyleriyle sonuçlanmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirdiğimiz çalışmada grafen oksit katkı maddesinin ilave edileceği membran türünün seçiminde mekaniksel özellikleri diğer sıvı membranlara göre daha iyi olan polimer içerikli membranların kullanımı özellikle tercih edilmiştir.

GO/PIM yoluyla gerçekleştirilen transport çalışmalarında sentezlenen membranın dayanıklılığındaki artışı ortaya koymak açısından membran kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlgili parametre, PIM yoluyla Cr(VI) metal kationunun transport çalışmalarında kullanılan PIM'lerin ve GO ile modifiye edilmiş PIM'lerin mekaniksel kararlılıkları hakkında ayrıntılı bir çalışma sunmaktadır. Optimum şartların hiç biri değiştirilmeksizin GO/PIM ile Cr(VI) transport deneyleri 11 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen bulgular Tablo 2'de verilmektedir.

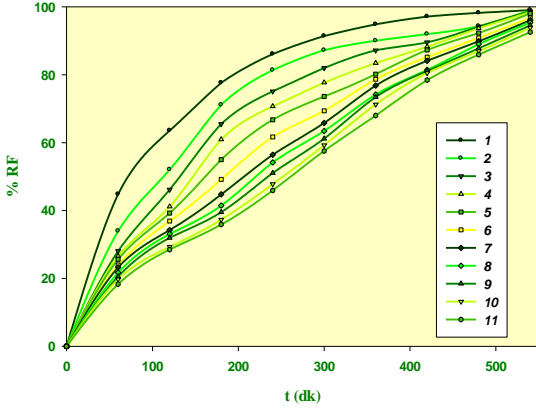
Tablo 2: GO ilavesinin membran kararlılığı üzerine etkisi.

Tekrar Sayısı	$k \times 10^4$ (s <sup>-1</sup> )	$P \times 10^6$ (m/s)	$J \times 10^6$ (mol/m <sup>2</sup> .s)	RF (%)
1	1.404	6.960	1.392	99.044
2	1.049	5.199	1.040	98.938
3	0.997	4.941	0.988	98.688
4	0.963	4.773	0.955	98.438
5	0.907	4.495	0.899	98.063
6	0.814	4.034	0.807	96.750
7	0.789	3.910	0.782	96.063
8	0.753	3.732	0.746	95.375
9	0.706	3.499	0.700	94.563
10	0.673	3.335	0.667	93.875
11	0.666	3.301	0.660	92.563

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 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tamponu, Karıştırma Hızı: 500 rpm, Sıcaklık 298K.

Ayrıca, Şekil 10'da tekrar sayısına karşı %RF değerleri grafiği çizilmiştir. Elde edilen sonuçlar membran kararlılığının 11 deneyden sonra bile %93 seviyelerinde geri kazanım faktörüne ulaşması membran kararlılığının en önemli göstergesidir. GO/PIM ile membran değiştirilmeksizin gerçekleştirdiğimiz transport çalışmalarında 10 tekrar sonrasında bile %RF değeri

%93 seviyesinde kalmaktadır. Elde edilen bu sonuç polimerik membrana GO ilavesi ile membran modifikasyonunun mekaniksel dayanıklılık ve kararlılık üzerindeki önemli etkisini göstermektedir. Bu durum, endüstriyel ölçekli uygulamalardaki sürdürülebilir proseslerde ekonomik olarak büyük avantaj sağlamaktadır.



Şekil 10: GO/PIM için tekrar sayısına karşı %RF grafiği.

### 3.4 Kromat kaplama suyundan Cr(VI)'nın uzaklaştırılması

Çevresel uygulamalarda ya da gerçek numunelerin analizinde, hedef metal iyonlarının konsantrasyonu oldukça düşüktür ve bu iyonların makul derecede yüksek bir seçicilikleri için etkili bir önderiştirme işleminin ya da zenginleştirmenin yapılması gereklidir. Hedef metal iyonlarının seçicilikleri genellikle düşük olup seçiciliği arttırmak için çoğu kez ekstraksiyon aşamalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden seçicilik PIM'lerin uygulamalarında da birçok nedenden dolayı önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. PIM'lerin sentez aşamasındaki tasarımın esnekliği, diğer membran ekstraksiyon sistemlerinde mevcut değildir. Gerçekleştirilen SLM ve PIM literatüründeki mevcut veriler, diğer membran ekstraksiyon işlemlerinin, çözücü ekstraksiyonuna kıyasla belirgin bir şekilde daha yüksek bir seçicilik sağlayabildiği açıkça ortadadır [3],[4]. Gerçekleştirdiğimiz GO/PIM deneylerinde PIM'in sentez aşamasında taşıyıcı olarak Cr(VI) metal katyonuna karşı seçiciliği oldukça bilinen kaliks [4] aren türevi taşıyıcı kullanılmıştır.

Tablo 3: Kromat kaplama suyundan Cr(VI)'nın seçimli olarak transport.

Kromat Kaplama Suyunda Bulunan Metal İyonlar	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	GO/PIM (%)RF
Cr(VI)	12.5	96.83
Fe (III)	0.23	<1
Ni (II)	1.30	<1
Pb (II)	0.09	<1

Donör Faz: 0.1M HCl'de 1/10000 kez seyreltilmiş kromat kaplama banyo suyu, Membran 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 298K.

Cr(VI)'nın transportu için, Denizli Sanayi Bölgesi'nden temin edilen kromat kaplama banyo suyu, 0.1 M HCl ile 10000 kez seyreltilerek donör faz çözeltisi olarak kullanılmak üzere GO/PIM hücrelerine yerleştirilmiştir. Diğer deneysel koşullarda optimum olarak elde edilen şartlar sabit alınmıştır. (membran bileşimi, 2.25 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.8 M taşıyıcı, akseptör

fazda pH 5.5 Asetik asit/Amonyum asetat tampon çözeltisi, karıştırma hızı 500 rpm, sıcaklık 298 K). Seyreltilmiş kromat kaplama banyo su numunesinin içeriği AAS (Perkin Elmer Model AAnalyst 200) cihazı ile analiz edilmiştir. Tablo 3'te sunulan modifiye GO/PIM ile gerçekleştirilen tranport işlemi sonucunda Cr(VI), %96.83'lük bir geri kazanım değeri ile Fe(III), Ni(II) ve Pb(II) metallerinin varlığında başarılı bir şekilde donör faz sulu çözeltisinden akseptör faz sulu çözeltisine taşınmıştır. Taşıyıcı olarak kullandığımız ligand madde sadece Cr(VI)'ya karşı seçicilik göstermiştir ve bu durum GO/PIM çalışmalarında karşımıza büyük bir avantaj olarak ortaya çıkmaktadır. Sonuç olarak, GO/PIM prosesi, birçok büyük ölçekli uygulamalar için oldukça ucuz ve pratiktir ve bizlere gerçek numunelerle kullanım avantajı sunmaktadır.

## 4 Sonuç ve öneriler

Gerçekleştirilen çalışma ile Cr(VI) gibi toksik kirleticilerin kaplama banyo sularından uzaklaştırılmasına ve membran teknolojilerinin geliştirilmesine yönelik grafen oksit ile modifiye edilmiş polimerik içerikli membranların hazırlanmasıyla mekaniksel olarak kararlı, yüksek geçirgenli ve kirlenmeye karşı membran aktif tabakası minimize edilmiş nano güçlendirilmiş membranların geliştirilmesi gerçekleştirdiğimiz projemizin bilimsel niteliğini ve özgünlüğünü oluşturmaktadır. 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.

## 5 Teşekkür

Bu çalışma, 115Y109 No.lu "Kromat Kaplama Banyo Suyundan Cr(VI)'nın grafen oksit modifiye edilmiş polimer içerikli membran yoluyla uzaklaştırılması" başlıklı proje kapsamında TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

## 6 Kaynaklar

- [1] Kaya A. Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2014.
- [2] Pabby AK, Rizvi SSH, Sastre AM. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, Andbiotechnological Applications*. 2<sup>nd</sup> ed. New York, CRC Press, 2015.
- [3] Nghiem LD, Mornane P, Potter ID, Perera JM, Cattrall RW, 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.
- [4] Almeida 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.
- [5] Gonciaruk A, Althumayri K, Harrison WJ, Budd PM, Siperstein FR. "PIM-1/graphene composite: A combined experimental and molecular simulation study". *Microporous and Mesoporous Materials*, 209, 126-134, 2015,

- [6] Kaya A, Onac C, Alpoguz HK, Agarwal S, Gupta VK, Atar N, Yilmaz A. "Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: transport studies of Cr(VI)". *Journal of Molecular Liquids*, 219, 1124-1130, 2016.
- [7] Hummers WS, Offeman RE. "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339, 1958.
- [8] Onac C, Alpoguz HK, Yola ML, Kaya A. "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*, 45, 467-470, 2018.
- [9] 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 Hazardous Materials*, 317, 1-7, 2016.
- [10] Yazıcı M, Tiyek İ, Ersoy MS, Alma MH, Dönmez U, Yıldırım B, Salan T, Karataş Ş, Uruş S, Karteri İ, Yıldız K. "Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu". *Gazi University Journal of Science Part C*, 4(2), 613-623, 2016.