

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBON ESASLI NANOMALZEMELER KULLANILARAK
BAZI PESTİSİTLERİN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR
İLE TAŞINIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU ATAMAN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**KARBON ESASLI NANOMALZEMELER KULLANILARAK
BAZI PESTİSİTLERİN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR
İLE TAŞINIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DUYGU ATAMAN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

DUYGU ATAMAN tarafından hazırlanan "KARBON ESASLI NANOMALZEMELER KULLANILARAK BAZI PESTİSİTLERİN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE TAŞINIMI" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.08.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
EDEBİYAT FAKÜLTESİ

FEN



Üye

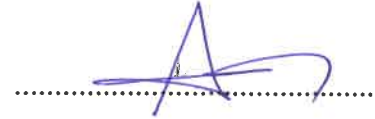
Dr. Öğr. Üyesi Turgay TUNÇ
AHİ EVRAN ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK MİMARLIK FAKÜLTESİ



Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KAYA
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
EDEBİYAT FAKÜLTESİ

FEN



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
04/09/2019 tarih ve 35/37... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından 2017 FEBE 059 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

DUYGU ATAMAN



ÖZET

**KARBON ESASLI NANOMALZEMELER KULLANILARAK BAZI
PESTİSİTLERİN POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE TAŞINIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
DUYGU ATAMAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ)**

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

Bu tez çalışmasında polimer içerikli membran kullanılarak yüksek toksisiteye sahip olan simazin herbisitinin difüzyon yöntemi ile transportu gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membran sentezinde taşıyıcı olarak Aliquat 336 sentetik taşıyıcısı ve plastikleştirici olarak 2-Nitrofeniloktil eter maddesi kullanılmıştır. İlk aşama olarak Aliquat 336 taşıyıcı ile PIM deneyleri gerçekleştirilmiştir. Son aşama olarak polimer içerikli membranların yüzey karakterizasyonları SEM tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır.

Gerçekleştirilen transport deneyleri sonucunda hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P), akı (J), geri kazanım faktörü (%RF) gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Optimum şartlar altında Aliquat 336 sentetik taşıyıcısı ile gerçekleştirilen PIM deneylerinde 48 saat süren transport süresi sonunda %RF değeri 62.56 bulunmuştur.

Farklı parametreler ışığı altında simazin herbisitinin transport verimliliğinde, donör fazın asit türü, akseptör fazın konsantrasyonu, taşıyıcı ve plastikleştirici miktarının çok etkin olduğu gözlemlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Polimerik Membran, Pestisit, Simazin

ABSTRACT

**CARBON BASED NANOMALZEMELER USING SOME PESTICITES
BY USING
POLYMER İNCLUSION MEMBRANES
MSC THESIS
DUYGU ATAMAN
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMİSTRY
(SUPERVISOR:PROF. DR. HAMZA KORKMAZ ALPOĞUZ)**

DENİZLİ, AUGUST 2018

In this study, diffusion method of simazine herbicide having high toxicity of polymer containing membrane design was carried out. In the synthesis of polymer-containing membranes, Aliquat 336 as a synthetic ingredient manufacturer and plasticizer as a content of 2-nitrophenyloctyl ether material. As a first step, Aliquat performed PIM experiments with 336 Ports. Surface characterization of membranes with final polymer content.

The transport experiments, kinetic parameters such as velocity constant (k), flow coefficient (P), flux (J), recovery factor (%RF) were calculated. Together with the Aliquat 336 synthetic designer under optimum conditions, the PIM experiments lasted 48 hours and the RF value was 62.56%.

The transport industry of the simazine herbicide, the acid type of the donor phase, the concentration of the acceptor phase, the amount of preservation and plasticizer have been observed to be very effective.

KEYWORDS: Polymeric membrane, Pesticide, Simazine

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
ABSTRACT	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Özeti	3
2. MEMBRANLAR	6
2.1 Membranların Tarihçesi	6
2.2 Membran Çeşitleri ve Konfigürasyonları	6
2.2.1 Mikro Gözenekli Membranlar	7
2.2.2 Gözeneksiz Yoğun Membranlar	7
2.2.3 Elektrik Yüklü Membranlar	8
2.2.4 Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar	8
2.3 Bazı Membran Prosesleri	9
2.3.1 Nanofiltrasyon	10
2.3.2 Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon	11
2.3.3 Ters Ozmoz	12
2.4 Sıvı Membranlar	13
2.5 Polimer İçerikli Membranlar	14
2.5.1 Temel Polimerler	15
2.5.2 Taşıyıcılar	16
2.5.3 Plastikleştiriciler	18
2.5.3.1 Plastikleştirici Etkisi	18
2.5.3.2 Plastikleştiricinin Konsantrasyonu ve Viskozitesi	20
2.5.3.3 Dielektrik Sabiti	21
2.5.4 Yapı, Kararlılık ve Membran Ömrü	22
2.5.5 Morfoloji	23
2.5.6 Geçirgenlik	24
2.5.7 Kararlılık	25
3. PESTİSİTLER VE ÖZELLİKLERİ	27
3.1 Pestisitlerin Tanımı, Genel Özellikleri ve Tarihçesi	27
3.2 Pestisitlerin Sınıflandırılmaları	28
3.2.1 İnsektisitler	29
3.2.2 Herbisitler	29
3.2.3 Fungusitler	30
3.3 Çalışmada Kullanılan Pestisit	31
3.3.1 Simazin	31
3.3.2 Genel Bilgi ve Tarihsel Gelişimi	31

3.3.3	Simazininin Laboratuvar Hayvanları ve İnsanlar Üzerinde Metabolizma ve Kinetik Etkileri	32
3.4	Pestisitlerin İnsanlar Üzerine Etkileri.....	33
3.5	Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri.....	34
4.	KARBON NANO MALZEMELER	35
4.1	Karbon Nanotoplar	35
4.2	Karbon Nanotüpler	36
4.3	Nanotüplerin Kullanımı.....	37
5.	KROMOTOGRAFİK YÖNTEM VE CİHAZLARI.....	39
5.1	Kromatografi Yönteminin Temel Kavramları.....	39
5.2	Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması.....	40
5.2.1	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC).....	41
5.2.2	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LCMS/MS)	41
5.2.3	HPLC ve LC-MS/MS Cihazlarının Kullanım Alanları ve Performanslarının Karşılaştırılması	42
6.	YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ.....	43
6.1	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	43
6.2	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	44
7.	METARYAL VE METOD	45
7.1	Kullanılan Kimyasallar.....	45
7.2	Kullanılan Cihazlar.....	46
7.3	Deneyde Kullanılan Aliquat 336 Taşıyıcısı	46
7.4	Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması	46
7.5	Deney Düzeneği	47
7.6	Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleri.....	48
7.7	Alınan Numunelerin Analizleri	48
8.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	50
8.1	Polimer İçerikli Membran Kompozit Bileşenlerinin Belirlenmesi	50
8.2	Membran Optimizasyonu	52
8.2.1	Membran Yapısında Optimum Plastikleştirici Miktarının Belirlenmesi	54
8.2.2	Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi.....	56
8.3	Donör Faz Asit Türünün ve Simazin Derişiminin Tranport Olayına Etkisi	58
8.4	Akseptör Faz Türünün ve Derişiminin Transport Olayına Etkisi	63
8.5	Membran Kararlılığı.....	64
8.6	Yüzey Karakterizasyonu	68
9.	BULGULAR	71
10.	KAYNAKÇA	72
11.	ÖZGEÇMİŞ.....	80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Farklı membran morfolojilerine ait şematik diyagramlar.....	7
Şekil 2.2 : Ters ozmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konveksiyonel filtrasyon temel olarak membran filtresinin gözenek çapları.....	10
Şekil 2.3 : Nanofiltrasyon membranlarında ayırma işleminin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.4 : Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon membranlarında ayırma işleminin şematik gösterimi	12
Şekil 2.5 : Sentetik membran filtrelerin sem mikrografları. a.organik faz ayırıcı membran filtre b. seramik sinterlenmiş alümina filtresi	12
Şekil 2.6 : Polimer içerikli membranlarda genel olarak kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları	19
Şekil 3.7: Simazin (6-kloro-N, N-dietil,3,5-triazin-2,4-diamin).....	31
Şekil 4.8: Karbon tüp	35
Şekil 4.9: Fullerene adı verilen futbol topu biçimindeki karbon moleküller. ...	36
Şekil 4.10: Karbon nanotüp fiberleri.....	37
Şekil 7.11: PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat 336'nın açık yapısı	46
Şekil 7.12: PIM çalışmaları için kullanılan deney düzeneği.....	47
Şekil 7.13: Farklı konsantrasyonlardaki simazin kalibrasyon grafiği.....	49
Tablo 8.8: In(C/Co)-t grafiği.....	53
Şekil 8.14: In (C/Co)-t grafiği.....	54
Tablo 8.9: Optimum (1.75 mL) taşıyıcı miktarındaki kinetik veriler	54
Tablo 8.11: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki kinetik veriler ...	55
Şekil 8.15: Plastikleştirici miktarına bağlı geçirgenlik katsayısı grafiği.....	56
Tablo 8.12: Farklı taşıyıcı(Aliquat 336) miktarlarındaki kinetik veriler	57
Şekil 8.16: %RF-Taşıyıcı miktarı (mL) grafiği	57
Tablo 8.13 : Aliquat 336 taşıyıcısı için Simazin derişiminin transporta etkisi. 59	
Şekil 8.16: Aliquat 336 taşıyıcısı için akıya – simazin konsantrasyonu grafiği.60	
Şekil 8.17: Aliquat 336 taşıyıcısı için simazin derişimi - k, P grafiği	61
Tablo 8.14: Aliquat 336 taşıyıcısı için, donör faz asit türünün transporta etkisi	61
Şekil 8.18: Donör fazdaki farklı asit türlerinin P ve k grafiği.....	62
Tablo 8.15: Aliquat 336 taşıyıcısında akseptör faz baz türü derişiminin transport prosesine etkisi.....	63
Şekil 8.19: Akseptör faz için NaOH derişimine karşı %RF grafiği.....	64
Tablo 8.16: Polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler	65
Şekil 8.20: Deney tekrar sayısı-RF grafiği.....	66
Tablo 8.18: Karbonnanotüp ile sentezlenen polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler.....	67
Şekil 8.21: Deney tekrar sayısı-RF grafiği.....	67
Şekil 8.22: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait SEM görüntüsü69	
Şekil 8.23: Aliquat 336 taşıyıcısını içeren membrana ait SEM görüntüsü	70
Şekil 8.24: Karbon nano tüp ile fonksiyonlaştırılmış polimer içerikli membrana ait SEM görüntüsü.....	70

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Ters ozmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konveksiyonel filtrasyon temel olarak membran filtresinin ortalama gözenek çapına bağlı olarak ilgili işlemler	9
Tablo 2.2 : Literatürde çalışılan PIM taşıyıcılarından bazı örnekler	17
Tablo 2.3 : Bazı plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri	21
Tablo 2.4 : Farklı şartlarda hazırlanan polimer içerikli membranların dayanıklılık süreleri.....	23
Tablo 3.5: Simazinin fizikokimyasal özellikleri. (Belirtilmediği Sürece tüm parametreler 25 ° C'dedir.)	32
Tablo 5.6: Kromotografik yöntemlerin sınıflandırılması.....	40
Tablo 7.7: PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri	45
Şekil 7.11: PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat 336'nın açık yapısı	46
Şekil 7.12: PIM çalışmaları için kullanılan deney düzeneği.....	47
Şekil 7.13: Farklı konsantrasyonlardaki simazin kalibrasyon grafiği	49
Tablo 8.9: Optimum (1.75 mL) taşıyıcı miktarındaki kinetik veriler	54
Tablo 8.11: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki kinetik veriler ...	55
Tablo 8.12: Farklı taşıyıcı(Aliquat 336) miktarlarındaki kinetik veriler	57
Tablo 8.13 : Aliquat 336 taşıyıcısı için Simazin derişiminin transporta etkisi .	59
Tablo 8.14: Aliquat 336 taşıyıcısı için, donör faz asit türünün transporta etkisi	61
Tablo 8.15: Aliquat 336 taşıyıcısında akseptör faz baz türü derişiminin transport prosesine etkisi.....	63
Tablo 8.16: Polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler	65
Tablo 8.18: Karbonnanotüp ile sentezlenen polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler.....	67

SEMBOL LİSTESİ

2-NPOE	:	2-Nitrofenil oktil eter
2-NPPE	:	2-Nitrofenil pentil eter
DOA	:	Bis(2-etil hekzil) adipat
DOPT	:	Di oktil teraftalat
TEHP	:	Tris(2-etilhekzil)fosfat
T2EHP	:	Tris(2-etil hekzil) fosfat
TBEP	:	Tris(2-bütoksi etil) fosfat
D2EHPA	:	Di-(2-etilhekzil)fosforik asit
a	:	Akseptör faz
d	:	Donör faz
m	:	Membran Faz
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	:	Elektron Transfer Mikroskobu
BLM	:	Yığın Sıvı Membran
SLM	:	Destekli Sıvı Membran
PIM	:	Polimer İçerikli Membran
HPLC	:	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
LC	:	Sıvı Kromatografisi
GC	:	Gaz Kromatografisi
FT-IR	:	Fourier Infrared Spektroskopisi
MF	:	Mikrofiltrasyon
NF	:	Nanofiltrasyon
UF	:	Ultrafiltrasyon
RO	:	Ters Osmoz
C	:	t Anındaki Konsantrasyonu
C₀	:	Başlangıç Konsantrasyonu
t	:	Zaman
RF	:	Geri Kazanım Faktörü
P	:	Geçirgenlik Katsayısı
J	:	Akı
k	:	Hız Sabiti
T_g	:	Camsı Geçiş Sıcaklığı

ÖNSÖZ

Öncelikle Tez çalışmam boyunca bilgi ve desteğini benden esirgemeyen tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca göstermiş oldukları destek, özveri ve yardımları için Hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet KAYA ve Sayın Öğr. Gör. Dr. Canan ONAÇ' sonsuz teşekkür ederim. Değerli Hocalarım, göstermiş olduğunuz yardımlarınız ve destekleriniz olmadan bu tez çalışmamı nasıl tamamlardım bilemiyorum.

Çalışmalarına başladığım andan itibaren her zaman verdikleri destek ve anlayışları için babam Hanifi ATAMAN, annem Sadet ATAMAN'a ve çok sevdiğim canım kardeşim Muhammet Onur ATAMAN'a teşekkür ederim. Yolumda ışık olduğun için teşekkür ederim. Destek ve dualarınızı benden hiç esirgemediniz.

1. GİRİŞ

Son zamanlarda hızlı nüfus artışı ve endüstrileşmeden kaynaklanan üretim miktarının artması sebebiyle tarım arazilerinde bilinçsizce kullanılan ilaçlar ve gübreler, canlı organizmalar hava, toprak ve su ortamını son derece kirletmektedirler. Giderek artan bu kirlilik tüm canlıları ciddi derecede tehdit eder duruma gelmiştir. İnsanlar endüstriyel kirlilikler ve kimyasal bileşiklerden daha çok son dönemde pestisitlerle temas halindedir. Bu sebepten dolayı pestisitlerin bilinip, tanınmaları büyük önem arz etmekte olup çevrede bulunan pestisitlerin hangi ortamlarda biriktiği de özellikle doğal su kaynakları açısından son derece önemlidir. Bununla birlikte pestisit kullanımı yoğun ve bilinçsiz bir şekilde artarak modern tarımın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Pestisitler zararlı etkiye sahip mikroorganizmaları öldürmek veya durdurmak için kullanılan yapay veya doğal moleküllerdir. Tarım alanında kullanılmakta olan böcek ilaçlarının bir çoğu spesifik özelliğe sahip değildir ve uygulama esnasında hedefi olmayan organizmalara zarar verebildikleri gibi omurgalı ve omurgasız diğer organizmalara da zarar verebilirler. Bu zararlı etkilerin şiddeti, pestisit türüne, formülasyonuna, tarımsal arazinin tipine ve pestisitlerin uygulanma şekline bağlı olarak değişmektedir. Genel yan etkileri göz önüne alındığında mikroorganizmalar, arılar, kuşlar, balıklar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümlere, canlıların üreme potansiyellerinin azalmasına, hedef olmayan organizmalarda meydana getirdikleri dayanıklılıktan kaynaklı insanlara hastalık taşıyan böcek ve parazitlerin kontrol altına alınamayacak duruma gelmesine, ekosistem yapısının bozulması ve tür sayılarında değişimler gibi uzun süreli etkilere neden olmaktadır (Karaca ve diğ. 2005, Yıldız ve diğ. 2005, Delen 2008).

Membran ayırma teknolojileri birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Membran ayırma prosesleri, yer altı suyu, yüzey suyu veya endüstriyel atık suların boşaltılmadan veya tekrar kullanılmadan önce iyileştirilmesi için uygulanmaktadır. Membran ayırma sistemleri, atık su arıtma proseslerine veya geleneksel su arıtma yöntemlerine kıyasla birçok avantaja sahiptirler. Bu proseslerde diğer ayırma proseslerine oranla çok daha az kimyasal ürün kullanılmakta, dolayısıyla bu da

toksik etki yaratan kimyasalların proses üzerinde yaratacağı tüm olumsuz etkileri en aza indirgeyerek büyük bir avantaj sunmaktadır.

Membran teknolojisi günümüzde son derece hızlı bir şekilde gelişme gösteren bir teknoloji olup hayatımız içerisinde büyük bir öneme sahiptir. Sentetik membranların endüstriyel uygulamaları 1960 yıllarında başlamıştır fakat ilk kaydedilen membran uygulamaları 18. yüzyıla kadar dayanmaktadır. Ortalama 50 yıl içerisinde hızlı bir gelişme ile günümüzde var olan çeşitli membran prosesleri, süt ve su arıtma, deniz suyunun tuzdan arındırılması, atık suların iyileştirilmesi, enerji dönüşümleri ve depolanmaları, buhar ve gaz ayrımı, tehlikeli endüstriyel atık arıtmaları, hava kirliliğinin kontrolü, hemodiyaliz, mikroorganizma ve proteinlerin ayrımı gibi endüstriyel alanda birçok uygulamalara sahiptirler. Membran teknolojilerinin gelişmesi, üretim süreçlerinin yeniden yapılandırılması, çevre ve halk sağlığının korunması, sürdürülebilir gelişme için yeni teknolojiler sunmamız konusunda yeteneklerimizi önemli boyutta geliştirmiştir. Membran teknolojisi uygulama alanlarının genel kapsamı, daha az miktarlarda kimyasal ürün kullanımı, daha iyi seçicilik ve geçirgenlik özellikleri, yüksek termal sıcaklık ve mekanik özellikleri olan yeni membran materyalleri geliştirilmesi ve işletme maliyetlerinin en aza düşürülmesidir (Onac 2017). Membran bilimi ve teknolojisinin laboratuvar çalışmalarında uzun bir gelişme süreciyle birlikte gelecek de çok daha geniş çaplı uygulamalarda kullanılması için daha çok geliştirilmesi gereken önemli bir teknolojidir.

1.1 Tezin Amacı

Çevre kirliliğini önlemek için yüksek toksisiteye sahip pestisitlerin seçimli bir şekilde ayrılması önem arz etmektedir. Son zamanlarda popüler bir bilim haline gelen membran teknolojisinin alternatif metodlarından biri olan polimer içerikli membran tekniği çok fazla önem kazanmıştır. Polimer içerikli membranlar (PIM), destekli sıvı membranlara kıyasla maddenin, gaz geçirgenliği ve seçiciliğinin kontrolü bakımından ve ekonomik olmaları nedeniyle büyük avantaja sahiptirler. PIM; uzun süreli kararlılıkları, yüksek seçiciliği, hızlı transport ve istenilen şartlara göre membranın tasarlanabilmesi sebebiyle avantaj sağlamaktadır. PIM; polimerik

destek maddesi, plastikleştirici ve organik bir taşıyıcıdan oluşur. PIM çalışmalarında çoğunlukla polimer destekleyicisi olarak; selüloz tri asetat, poli vinil klorür, plastikleştirici olarak o-nitrofenil oktil eter (o-NPOE), o-nitrofenil pentil eter (o-NPPE), taşıyıcı olarak ise çok çeşitli türler kullanılmaktadır.

Nanoteknoloji, maddenin atomik-moleküler boyutta mühendisliğinin yapılarak yepyeni özelliklerinin açığa çıkarılması; nanometre ölçeğindeki fiziksel, kimyasal ve biyolojik olayların anlaşılması, kontrolü ve üretimi amacıyla, fonksiyonel materyallerin, cihazların ve sistemlerin geliştirilmesidir. Bir başka ifade ile araçların, malzemelerin ve yapıların moleküler düzeyde işlenmesi, oluşturulması olarak tanımlanmaktadır (Kut ve Güneşoğlu 2005). Nanoteknolojinin sağladığı üstün özelliklerden yararlanarak çeşitli alanlarda (tıp, elektronik, savunma, tekstil vb.) yeni ürünler elde edilebilmektedir. Nanomalzemeler kullanılarak elde edilen membranlar mekaniksel ve termal dayanıklılık açısından daha yüksek avantaj sağlamaktadırlar.

Bu çalışmada taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullanılarak toksik özellikteki pestisitler polimer içerikli membran tekniği ile taşınımı gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak karbon esaslı nanomalzemelerin sentezi gerçekleştirildi ve ardından transport çalışmaları için optimum şartlar belirlenerek donör ve akseptör fazlarında kullanılan bileşenlerin konsantrasyon değişim etkileri, plastikleştirici etkisi, membran kararlılığı, karbon esaslı nanomalzemelerin transport prosesi üzeri etkileri incelenip araştırıldı, membran morfolojik yapısı ve çeşitli yüzey etkileri irdelenerek aydınlatıldı. Pestisitlerin difüzyon yöntemiyle taşımının gerçekleştirilmiş olması hem ekonomik hem zaman hem de verimlilik yönünden tezimizin önemini bir kat daha arttırmaktadır.

1.2 Literatür Özeti

Bu tez çalışmasında yüksek toksisite özelliğine sahip olan simazin pestisitinin bulunduğu herhangi bir sulu fazdan polimer içerikli membran vasıtasıyla Aliquat 336 sentetik taşıyıcısı kullanılarak taşıma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membranlar ile gerçekleştirilen transport deneylerinde akseptör fazda yapılan çalışmalar sonucunda belirlenen optimum şartlar doğrultusunda en iyi taşıma

verimini hedeflenmiştir. Simazin pestisitinin transportunda kullanılan polimer içerikli membranın yapısında ana polimer maddesi olarak selüloz tri asetat (CTA), membrana mekaniksel bir güç sağlaması açısından plastikleştirici olarak 2-nitro fenil oktil eter (2-NPOE) ve taşıyıcı madde olarak da sentetik taşıyıcılar grubunda yer alan Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılması amaçlanarak hazırlanan membranların yüzey karakterizasyonu SEM tekniği kullanılarak aydınlatılmıştır.

Kaya ve diğ. (2016), gerçekleştirdikleri çalışmada ilk defa polimer içerikli membran kullanarak sabit akım altında atık sulardan EME tekniği ile Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasını sağlamışlardır. 0.5 A sabit akım altında donör fazdan akseptör faza Cr(VI) transportu gerçekleştirilmiştir. Optimum membran kompozisyonu %12.1 2-nitrofenil oktil eter, %77.6 selüloz triasetat ve %10.,3 Aliquat 336'dır. Sabit akım altındaki EME deneylerini, uygulanan potansiyelin etkisi, akımın etkisi, akseptör faz pH'sı ve EME'nin kararlılığı gibi çeşitli parametreler altında gerçekleştirmiş olup EME ile difüzyon temelli PIM arasındaki transport değerleri hakkında detaylı bir karşılaştırma yapmışlardır. 40 dak sonunda %98.33 verimle Cr(VI)'nin transportunu gerçekleştirmişlerdir. PIM'in mükemmel seçici ve uzun süreli kullanım özelliklerini birleştirerek elektromembran deneylerinin tekrarlanabilirlikleri için sabit akım uygulaması ile membran kararsızlığının nedeni olan elektrik akımındaki değişiklikleri ortadan kaldıran alternatif bir metot önermişlerdir.

See ve Hauser (2014), gerçekleştirdikleri çalışmada yük taşıyıcılı ekstraksiyonla plastikleştirici ve selüloz triasetat içeren polimer içerikli membran boyunca lipofilik organik anyon ve katyonları çalışmışlardır. Propansülfonat, heptansülfonat, dekansülfonat, tetra etil amonyum, tetra bütül amonyum ve tetra pentil amonyum anyonik ve katyonik organik iyonlarını kullanmışlardır. Membran bileşiminde farklı lipofilik etki gösteren 2- florofenil, 2- nitro fenil eter, orto nitro fenil oktil eter ve bis (2-etil hekzil) adipat kullanarak membran kompozitinin etkisini incelemişlerdir. Anyonik (di-(2-etilhekzil) fosforik asit, (D2EHPA) ve katyonik (Aliquat 336) olmak üzere iki farklı türde taşıyıcı kullanarak taşıyıcı konsantrasyonun etkisini çalışmışlardır.

See ve diğ. (2013), polimer içerikli membran boyunca elektriksel alan yürütücülü ekstraksiyon ile yaygın bir herbisit olan glikofossatı ve ana metaboliti olan amino metil fosfonik asiti donör fazdan akseptör faza $> \%87$ verimle uygulanan 1500 V'luk voltaj ile 10 dk içinde transport etmişlerdir. Membran 20 μm kalınlığında ve polimer destek maddesi $\%20$ selüloz triasetat, plastikleştirici olarak $\%20$ 2nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise $\%20$ Aliquat 336 içermektedir. Deneysel olarak kullandıkları difüzyon hücresinde donör faz çözeltisinin toplam hacmini hücreye peristaltik pompa ile vererek ayarlamışlardır.

Kaya ve diğ. (2013), Cr (VI) iyonlarının sulu bir donör faz çözeltisinden, p-tert-butilcaliks içeren bir polimer içerikli membranı (PIM) ile pH 5'te bir asetik asit / amonyum asetat tamponu içeren bir alıcı faza taşınması [4] taşıyıcı olarak aren amin türevi incelenmişlerdir ve Cr (VI) iyonunu, selüloz triasetattan ve plastikleştirici olarak 2-NPOE'den oluşan bir PIM'den taşınımını gerçekletirmişlerdir. Cr (VI) 'nın taşıma verimliliği, taşıyıcı konsantrasyonunun, alıcı faz pH'ının, zardaki plastikleştiricinin türü, karıştırma hızı ve zar kalınlığının etkisi gibi çeşitli deneysel koşullar altında incelenmişlerdir ve kinetik parametreler hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P) ve flux (J) olarak hesaplandı. Optimize edilmiş koşullar altında 10 saat sonra Cr(VI) 'nın taşıma verimliliği $\%95.07$ olarak gözlemlenmiştir.

See ve Hauser (2011),elektriksel alan yürütücülü sıvı-sıvı ekstraksiyonu için analitik amaçlı PIM'lerin uygunluğunu sunan bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Katyonik taşıyıcı olarak Aliquat 336 kullandıkları çalışmada PIM boyunca lipofilik anyonların elektriksel alan yürütücülü ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. PIM; polimer destek maddesi olarak hazırladıkları membran $\%20$ selüloz triasetat, plastikleştirici olarak $\%20$ 2-nitrofenil oktileter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise $\%20$ Aliquat 336 içermektedir. Donör fazdan akseptör faza $>\%90$ verimle taşınımı gerçekleştirmişlerdir. Nehir suyundan glifosat herbisiti ve türevi olan amino metil fosfonik asidin ekstrakte edilebildiğini ve analitiksel uygulamalar için faydalı bir metot olduğunu ortaya koymuşlardır.

2. MEMBRANLAR

2.1 Membranların Tarihçesi

Membran araştırmacılarının sistematik çalışmaları, on sekizinci yüzyıl filozoflarına kadar dayanmaktadır. Örneğin, 1748 yılında Abb Nolet bir diyaframdan suyun geçmesini tanımlamak için osmoz sözcüğünü icat etmiştir. On dokuzuncu ve yirminci yüzyılın başlarında zarların herhangi bir endüstriyel veya ticari kullanımları yoktur ancak fizik ve kimya laboratuvarlarında kullanılmışlardır. Örneğin Traube ve Pfeffer membran kullanarak elde ettikleri çözeltilerin osmatik basınçlarının ölçümleri sonucunda, ideal seyreltik çözelti sınır yasası olan Van't Hoff denklemini geliştirmişlerdir. Aynı zamanda Maxwell ve diğerleri tarafından, mükemmel bir seçici yarı geçirgen zar kavramı olan membranlar gazların kinetik teorisini geliştirmede kullanılmışlardır (Merrill 1961). İlk membran araştırmacıları, hayvanların bağırsaklarından yapılmış olan domuz, sığır ya da sucuk kılıfları gibi her türlü diyafram deneylerini yapmışlardır.

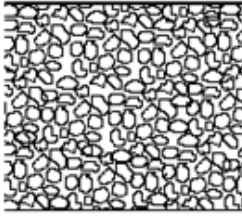
Membranların yaygın olarak kullanımını zora sokan dört önemli unsur vardır. Bunlar; kararsızlık, hız, seçicilik ve pahalılık problemleriydi. Bu sorunların her birine yönelik çözümler son otuz yılda geliştirilmiştir ve membran bazlı ayırma prosesleri artık yaygın hale gelmiştir. Membranların gelişmesini laboratuvardan endüstriyel bir sürece dönüştürüp çığır açan ilk çalışma, Loe-Sourirajan'ın, yüksek basınçlı, anizotropik ters osmoz membranları geliştirilmesidir (Keen ve diğ. 1991).

2.2 Membran Çeşitleri ve Konfigürasyonları

Membran özünde, ılımlı, ince bir zar ara yüzden başka bir şey değildir. Bu ara yüzün, molekülleri homojen olabilir, yani bileşim ve yapıda tamamen homojen olabilir veya kimyasal olarak ya da fiziksel olarak heterojen olabilir. Temel membran tipleri Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmiştir.

Simetrik membranlar

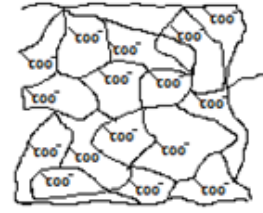
İzotropik mikrogözenekli membran



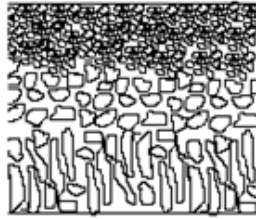
Gözeneksiz yoğun membran



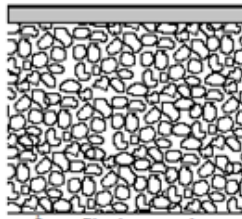
Elektriksel yükü membran



Anizotropik membranlar

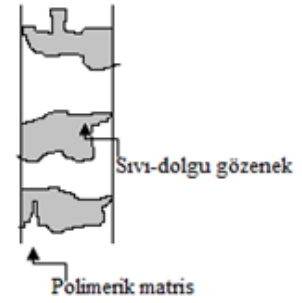


Entegre asimetric membran



İnce film kompozit anizotropik membran

Destekli Sıvı Membran



Şekil 2.1: Farklı membran morfolojilerine ait şematik diyagramlar

2.2.1 Mikro Gözenekli Membranlar

Mikro gözenekli membranlar, geleneksel bir filtre işlevi görürler. Yüksek derecede boşluklu ve bu boşluklar içerisinde rastgele birbirine bağlanmış gözenekler ile rijit bir yapıya sahiptirler ve gözenek çapları 0.01 ila 10 μm mertebesinde de küçüktür. Mikro gözenekli membranlarda ayırma işlemlerinde esas olan faktörler moleküler boyut ve gözenek büyüklüğüdür. Genel olarak ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon olmak üzere 2 gruba ayrılırlar (Zsigmondy and Bachmann 1918).

2.2.2 Gözeneksiz Yoğun Membranlar

Yoğun membranlar, içinden geçirgenlerin bir basınç, konsantrasyon veya elektriksel potansiyel gradyanının itici gücü altında difüzyon ile taşındığı yoğun bir sistemden oluşur. Bir karışımın çeşitli bileşenlerinin ayrılması, membran içindeki difüzyonu ve çözünürlüğü ile belirlenen membran içindeki göreceli nakil hızıyla doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, gözeneksiz yoğun zarlar, zar malzemesindeki konsantrasyonları (yani çözünürlükleri) önemli ölçüde farklılaşırsa, benzer boyuttaki

geçirgenleri ayırabilirler. Çoğu gaz ayırma, pervaporasyon ve ters osmoz işlemlerinde, ayırmayı gerçekleştirmek için yoğun membranlar kullanır. Genellikle bu membranlar, anizotropik bir yapıya sahiptir ve yapıyı iyileştirmek için kullanılırlar.

2.2.3 Elektrik Yüklü Membranlar

Elektrik yüklü membranlar yoğun veya mikro gözenekli olabilir, ancak genellikle çok ince mikro gözeneklidir, gözenekli duvarlar pozitif veya negatif yüklü iyonları taşır. Pozitif yüklü iyonlara sahip bir zar, anyon değiştirici zar olarak adlandırılır, çünkü çevredeki sıvıda anyonları bağlar. Benzer şekilde, negatif yüklü iyonları içeren bir membrana, katyon değişim membranı denir. Yüklü membranlarla ayırma, esas olarak, zar yapısının sabitlenmiş iyonları ile aynı yüke sahip iyonların ve daha az bir ölçüde gözenek büyüklüğünün çıkarılmasıyla elde edilir. Ayırma, çözeltilerdeki iyonların yükü ve konsantrasyonundan etkilenir. Örneğin, tek değerlikli iyonlar, iki değerlikli iyonlardan daha az etkilidir ve iyonik kuvvetli çözeltilerde, seçicilik azalır. Elektrodializde elektrolit çözeltilerin taşınımında elektrik yüklü membranlar kullanılır.

2.2.4 Seramik, Metal ve Sıvı Membranlar

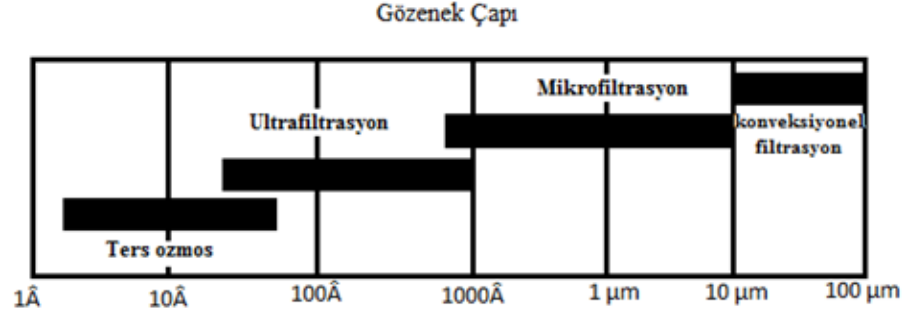
Membran malzemeleri organik polimerlerdir ve aslında ticari olarak kullanılan membranların birçoğu polimer bazlıdır. Bununla birlikte, son yıllarda, daha az konvansiyonel materyallerden oluşan zarlara olan ilgi artmıştır. Mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı olan seramik membranlar, solvent direncinin ve aynı zamanda termal kararlılığın önemli olduğu ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılmaktadır. Hidrojenin gaz karışımlarından ayrılması için yoğun metal membranlar, özellikle de paladyum membranlar kullanılmaktadır ve aynı zamanda taşıyıcı kullanılarak taşıma işlemleri için desteklenmiş sıvı eriyikleri geliştirilmektedir.

2.3 Bazı Membran Prosesleri

Geliştirilen dört endüstriyel membran ayırma prosesleri mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters ozmoz ve elektrodiyalizdir. Tüm bu proseslerle ilgili bilgi Tablo 2.1’de özetlenmiştir. Bu proseslerin hepsi endüstriyel olarak tercih edilerek uygulanan proseslerdir. Mikrofiltrasyon membranları, çapları 0.1 ila 10 µm arasında olan kollidal partiküller ve bakterilerdir. Ultrafiltrasyon membranları, solüsyonlardan proteinler gibi çözülmüş makromoleküller için kullanılır. Ters ozmoz membranları ile ayırma mekanizması oldukça farklıdır. Ters ozmoz membran gözeneklerinin çapları 3 ile 5°A arasındadır ve çok küçüktürler, bunlar membranı oluşturan polimer zincirlerinin termal hareket aralığı içerisindeyler. Bu membranlar için kabul edilen taşıma mekanizması, çözelti-difüzyon modeli olarak adlandırılmaktadır. Bu modele göre, çözücüler membranda çözünerek ve bir konsantrasyon gradyantinin aşağıya doğru difüze ederek membrandan geçer. Ayırma, çözünürlükteki farklılıklar ve zardaki farklı çözünen maddelerin hareketliliği sebebiyle oluşur. Ters ozmozun ana uygulaması, yer altı suyu veya deniz suyunun tuzdan arındırılmasıdır.

Tablo 2.1: Ters ozmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konveksiyonel filtrasyon temel olarak membran filtresinin ortalama gözenek çapına bağlı olarak ilgili işlemler

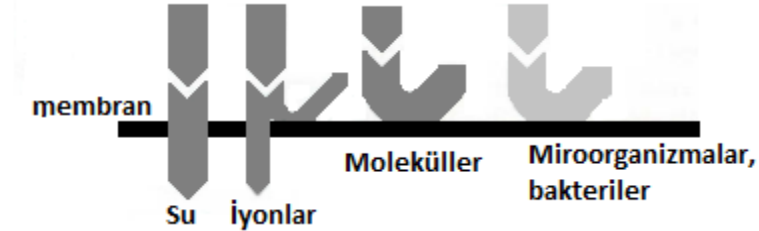
Kategori	Proses
Geliştirilmiş endüstriyel membran ayırma teknolojisi	Mikrofiltrasyon Ultrafiltrasyon Ters Ozmoz Elektrodiyaliz
Geliştirilmiş endüstriyel membran ayırma teknolojisi	Gaz Ayrıştırması Pervaperasyon
Geliştirilecek olan endüstriyel membran ayırma teknolojisi	Taşıyıcı transporunun kolaylaştırmak Membran konsantrasyonu
Membranların tıbbi uygulaması	Yapay Böbrek Yapay akciğer Kontrollü ilaç dağıtımı



Şekil 2.2: Ters ozmoz, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon ve konveksiyonel filtrasyon temel olarak membran filtresinin gözenek çapları

2.3.1 Nanofiltrasyon

Nanofiltrasyon, 1 ila 10 µm arasında değişen bir gözenek boyutuna sahip membranların kullanıldığı filtrasyon işlemidir. Bu terim, ultrafiltrasyon ve ters ozmoz arasında bir membran teknolojisinin spesifik bir alanını belirtmek için tanımlanmıştır. "Nanofiltrasyon" terimini kullanan ilk araştırmacılardan biri 1988 yılında Eriksson'dur (Schroder ve Herstellen 1999).



Şekil 2.3: Nanofiltrasyon membranlarında ayırma işleminin şematik gösterimi

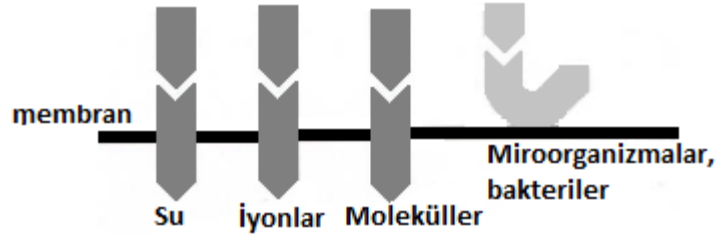
Tüm seramikler ve bazı polimerik nanofiltrasyon membranları nanogözenekli olarak kabul edilir ve polimerik nanofiltrasyon membranlarının çoğu 'yoğun' olarak kabul edilir, bu da membran içinde hiçbir sabit gözenek bulunmadığı anlamına gelir. Nanofiltrasyon taşıma modelinde, gözenek boyutu membranın morfolojisini tanımlamak için kullanılan bir parametredir (Şekil 2.3), (Sugiura ve diğ. 2002). Bununla birlikte, bu gözenekler kavramı, çeşitli polimerik nanofiltrasyon membranları için varsayım olarak düşünülebilir. Bowen ve Mukhtar (Kawakatsu 1996), taşıma modelleriyle etkili bir gözenek büyüklüğünün belirlenmesinin, bu gözeneklerin nanofiltrasyon membranlarında gerçekten var olduğu anlamına gelmemesi gerektiğini bildirmiştir.

Kütle taşıma özellikleri, bir membran içerisinde belirli bir çapa sahip gözeneklerden geçen iyonlar ve spesifik bir membranın polimer ağı içinden geçen iyonlar için aynıdır.

Genel olarak, nanofiltrasyon membranları, nispeten küçük organik bileşikleri ve (katkı maddeleri) iyonları bir çözücünden ayırmak için kullanılır. Ancak atık su, içme suyu ve proses suyu gibi sulu çözeltilerdeki uygulamaların çoğunda, ayrılma mekanizmaları tam olarak anlaşılmamıştır. Organik çözücülerin ayrılması durumunda, polimerik zarlar alanındaki yeni gelişmeler sürekli olarak ortaya çıkmakta olup, bu polimerik zarların çözücü stabilitesi sıklıkla incelenmekte ve geliştirilmektedir. Polimerik zarlar yanlış seçildiğinde şişmeye maruz kalabilir. Nanofiltrasyon membranlarının tipik uygulamaları, boya çözeltilerinden tuzların ayrılması veya yüksek konsantrasyonlu formdaki en saf ürünlerin ekstraksiyonu için asitlerin şeker çözeltilerinden ayrılmasıdır.

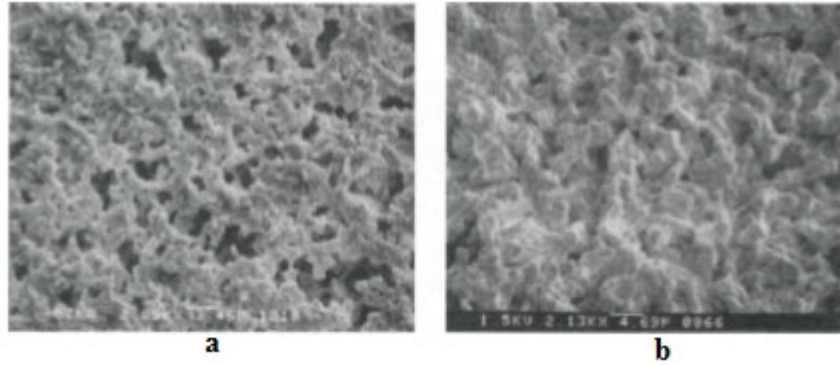
2.3.2 Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon

Ultrafiltrasyon membranlar, taşınmanın gerçekleştiği belirgin ve kalıcı bir açık gözenekli membran yapısına sahip olan gözenekli membranlardır ve gözenek aralığı 5 ila 50 µm arasında değişir (Williams ve diğ. 1998). Mikroorganizmaların, bakterilerin ve katıların sıvıdan ayrılması, esas olarak büyüklüğüne dayanır ve basınçla çalışır. Ultrafiltrasyon terimi, mikrofiltrasyon'dan daha dar bir tutma davranışı ile işlemi ayırt etmek için kullanılmıştır. Çoğu durumda polimerik olan membranlar hem kapalı-son modda hem de çapraz akış modunda kullanılabilir. Kapalı uç modda tüm sıvı membranı geçmeye zorlanırken, çapraz akış modunda, kirlenmeyi en aza indirmek için membran boyunca teğetsel bir akış kullanılır, böylece filtrasyon işlemi devam eder.



Şekil 2.4: Ultrafiltrasyon ve Mikrofiltrasyon membranlarında ayırma işleminin şematik gösterimi

Daha büyük partiküller mikro gözenekli membranların (50 nm ila 5 μm arasındaki gözenek büyüklüğü) kullanılması ile tutulabilir. Örnek olarak, makromolekül içeren bir numune (örneğin proteinler), küçük gözenekler içeren bir membrandan süzülür (Şekil 2.4). Ayrılacak olan partiküller (makromoleküller) gözenekler içinden akmaya devam ederler fakat çözeltinin kendisi gözeneklerden geçebilir. Parçacıkların gözeneklere serbestçe girememesinin nedeni, gözenekler ile etkileşim önemli bir rol oynayabilmesine rağmen, geometrik boyutudur. Bu durumda membranın özellikleri, membran malzemesinin yüzeyde bulunan kimyasal grupların tipi gibi, membran malzemesinin yapısal özellikleri ile ilişkilidir. Büyük parçacıkların (örneğin mikroorganizmalar) ayrılması genellikle aynı mekanizmaya göre ilerler.



Şekil 2.5: Sentetik membran filtrelerin SEM mikrografları. a. organik faz ayırıcı membran filtre b. seramik sinterlenmiş alümina filtresi

2.3.3 Ters Ozmoz

Ozmoz prosesinde, konsantrasyon farkından faydalanarak yarı geçirgen bir membrandan konsantrasyonu daha yoğun olan bir ortama mineral tuzların,

kontaminantların ayrılması esasına dayanır sonraki adım ise seyreltilmiş çözeltinin başka bir saflaştırma yöntemiyle ayrıştırılmasıdır.

Ters ozmoz prosesi, temelinde basıncı esas alan bir membran difüzyonudur. Ters ozmos klasik ayırma işlemlerindeki gibi katı partiküllerin ayrılmasından ziyade virüsleri, bakterileri, mikropları ayırır. Proses sırasında basınçlı bir şekilde besleme çözeltisi membran yüzeyinden geçirilir, 10-70 bar aralığında değişen işlem basıncı besleme çözeltisinin basıncından daha yüksek olduğu zaman su, membran yüzeyi boyunca daha konsantre olan çözeltiden daha az seyreltik olan çözeltiliye doğru akacaktır. Ters ozmozun diğer proseslere göre düşük enerjili olması ve faz değişikliği içermemesi seçiciliğini artırmaktadır. Genellikle deniz suyunun tuzdan arındırılarak içilebilir bir su haline gelmesinde, endüstride saf su eldesinde, gıda endüstrisinde, şeker, meyve suyu ve süt konsantrasyonunun da, atık su muamelelerinde kullanılan bir yöntemdir (Lonsdale 1982).

Ters ozmoz 3 farklı şekilde sınıflandırılmaktadır;

1. Yüksek Basıncılı Ters Ozmoz
2. Düşük Basıncılı Ters Ozmoz
3. Nanofiltrasyon

Düşük ve yüksek basınçlı ters ozmoz işlemleri, düşük molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerin ayrıştırılmasında kullanılır. Organik yapıli bileşiklerin bir yapıdan uzaklaştırılması, çözünen madde ile membran arasındaki etkileşime, membranın yapısına ve türüne bağlıdır (Ho ve Podder 2001).

2.4 Sıvı Membranlar

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırma Riesefelt ve Nernst tarafından 1902 yılında yapılmıştır. N.N.Li 1968'de hidrokarbonların ayrılmasında sıvı membran prosesini kullanmıştır (Li 1968). Sıvı membran prosesinin temeli, homojen ve birbirleri içerisinde tamamiyle karışan sıvıların (donör ve akseptör fazları), polimerik bir membran (membran fazı) veya üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Ayrılmada

kullanılan sıvı, sistemde bulunan diğer iki sıvı içerisinde karışmayan veya çözünmeyen bir yapıya sahip olmalıdır.

Sıvı membran prosesleri alkali ve toprak alkali metallerin, hidrokarbonların ayrılmasında, değerli metallerin kazanımında, radyoaktif maddelerin ve eser elementlerin tutulmasında, toksikliğin giderilmesinde, tıbbi ve biyoteknolojik uygulamalarda kullanılır (Puvvada 1999).

Sıvı membran proseslerinde, membran yarı geçirgen bir set görevi yapmaktadır. Membran iki sulu faz arasına yerleştirildiği zaman faz içerisinde bulunan bir bileşen, membran yüzeyinden fazlar arası konsantrasyon farkından faydalanarak yüksek konsantrasyonlu fazdan düşük konsantrasyonlu faza geçerek difüzyon prosesi ile taşınmış olur (Puvvada 1999).

2.5 Polimer İçerikli Membranlar

Membran bazlı prosesler birbirinden farklı birçok sanayi için kıymetli bir teknolojik sistem olarak son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Fakat sıvı membran prosesleri, elektrodializ ve membran filtrasyonunu bünyesinde bulunduran membran prosesleri kadar sektörde büyük ses getirmemiştir ve pratik uygulamalarda bu sistemlerden daha yetersiz durumdadır. Bu sebepten dolayı sıvı membran proseslerinin kararlılığını geliştirmek ve ilerletmek amacıyla birçok bilimsel çalışma yapılmıştır ve polimer içerikli membran çalışmaları ön plana çıkmıştır.

Polimer içerikli membranlar, poli vinil klorür (PVC) ve selüloz triasetat (CTA) gibi veya benzeri temel polimer maddesi, bir taşıyıcı madde ve plastikleştirici içeren esnek, stabil ve ince bir film tabakası oluşturmak için herhangi bir kalıba dökülerek oluşturulmaktadır. Polimer içerikli membranlar (PIM) üst seviyelerde çok yönlülük ve kararlılığa sahipken sıvı membranlar bu konuda yetersiz kalmıştır. Sonuç olarak polimer içerikli membran sistemleri kullanım kolaylığı, yüksek seçicilik, ayırma verimliliği, toksik kimyasal kullanımının minimum düzeyde olması gibi birçok artı özellikler sunarak avantaj sağlamaktadır (Nghiem ve diğ. 2006).

2.5.1 Temel Polimerler

Temel polimerler, membranın mekaniksel dayanım kazanmasında büyük öneme sahiptirler. Birçok farklı alanlarda çeşitli polimer maddelerinin kullanılmasına rağmen en verimli sonuçları veren iki temel ana polimer PVC ve CTA' dır. Bunun en büyük nedenlerinden biri CTA ve PVC bazlı bir film tabakası hazırlandığı zaman bu yapıların organik bir çözücü içinde kolay çözünüyor olabilmeleridir. Polimer içerikli membranları oluşturan temel polimer maddelerinin yapısal özelliklerinden biri de termoplastik olmalarıdır (Billymeyer 1984). Lineer zincirlerden oluşan polimerlerin zincirleri arasında çapraz bağlanma mevcut değildir bundan dolayı organik çözücüler yardımıyla bu zincirler kolaylıkla ayrılabilir. Termoplastik özelliğine sahip bir membranın dayanıklılığının sebebi moleküller arası kuvvetin bulunmasından dolayıdır. Yüksek moleküller arası kuvvetler, membranın esnekliğini etkilemektedir. Bir diğer etkisi de çözünen maddenin çözeltisi içerisinde esnekliğe sahip polimer zincirleri üzerinde rastgele dağılarak, difüzyon sırasında en önemli belirleyici etkisinin bulunmasıdır.

CTA, yapısında bulunan asetil gruplarının sayısı ve hidroksil gruplarından dolayı yüksek dereceli hidrojen bağı oluşturabilme özelliği olan ve polar yapıya sahip bir polimerdir. PVC ise CTA'nın aksine yapısında bulunan C-Cl fonksiyonel gruplarından dolayı seçici dağılım kuvvetleri bulunmayan moleküller arası etkileşim kuvvetleri mevcuttur ve aynı zamanda polar yapıda olmayan bir polimerdir. Bu yüzden dolayı PVC, kristallik derecesi küçük amorf bir polimerken, CTA, yüksek kristallik yapıya sahiptir. Bunun yanı sıra PVC'de hidrat miktarı neredeyse hiç bulunmaz fakat CTA da minimum miktarlarda da olsa hidrat mevcuttur. Yapısında hidratasyon özelliği bulunduran CTA gibi selüloz türevlerinin herhangi bir asidik ortamda hidroliz olma eğilimleri yüksektir. Ayrıca CTA'nın polimer içerikli membran proseslerinde ısı dayanıma olan direnci daha yüksektir (Flory 1953).

Polimerlerin belirli değişken kütleli özellikleri hakkında tahminde bulunabilmek pek de mümkün değildir. Fakat kristal yapıda olan polimerler için T_c , amorf polimer yapısına sahip olanlar için T_g saf halde bulunan polimer maddesini yapısını analiz edebilmek için oldukça etkilidir. Termoplastik özelliği olan polimerde kristal etkiler ve amorf yapı mevcuttur.

Belli bir T_g değerinin altında, polimerik yapıda bulunan katı, camsı durumdadır ve polimeri oluşturan bağlarının konformasyonlarını değiştirebilme yetenekleri yoktur. Bundan dolayı membran taşıma olayını istenilen düzeyde geręekleřtiremez ve kırılganlığı az, esnek bir membran elde etmek için plastikleştirici membran yapısına eklenir. Sonuç olarak polimer içerikli membranların (PIM) yapılarında plastikleştirici mevcuttur ve aynı zamanda taşıyıcı olarak kullanılan maddelerde plastikleştirici rolünde bulunabilir.

2.5.2 Taşıyıcılar

Polimer içerikli membran proseslerinde transport işlemi; yapıda kompleksleşmeyi sağlayan madde veya iyon deriştirici madde ile sağlanır. Taşıyıcı ve metal iyonu arasında oluşan kompleks yapı ya da iyon çifti membran prosesi boyunca metal iyonlarının transport işlemini kolaylaştırmış olur. PIM çalışmaların da genellikle taşıyıcı olarak sentezlenen yeni reaktifler kullanılmasının yanı sıra piyasa da hazır bir Şekilde bulunan reaktifler de kullanılmaktadır.

PIM prosesinde taşıma işlemi taşınacak maddenin ve taşıyıcı olarak kullanılacak olan maddelerin fizikokimyasal faktörlerinden de etkilenebilir. Kısacası taşıyıcı maddenin fizikokimyasal özellikleri taşıma mekanizmasında farklılıklar gösterir ve çok fazla taşıyıcı çeşitliliği olması nedeniyle bu özellikler önemlidir (Nghiem 2006).

Çözücü ekstraksiyon işleminde taşıyıcının asidik veya bazik olması daha yaygın karşılaşılan bir durumdur ve endüstride hidrometalurjik alanının birçok uygulamalarında kullanılmıştır (Cox 2004).

Transport verimliliği, polimer içerikli membranlar (PIM) için en önemli özellikler arasındadır. Taşıyıcı maddenin molekül yapısı, transport verimini önemli ölçüde etkiler. Tablo 2.2’de literatürde kullanılan bazı taşıyıcılar ve hedef maddeler özetlenmiştir.

Tablo 2.2: Literatürde çalışılan PIM taşıyıcılarından bazı örnekler

Taşıyıcının Türü	Örnekler	Hedef Çözelti
Bazik		
Kuarterner Aminler	Aliquat 336	Au(III), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pd(II), Pt(IV), küçük sakkaritler, amino asitler, laktik asit
Tert Aminler	TOA, diğer tri-alkil aminler	Cr(VI), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
Piridin ve Türevleri	TDPNO	Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Asidik ve Şelat		
Hidroksiokzimler	LIX 84-I	Cu(II)
Hidroksikunolin	Kelex 100	Cd(II), Pb(II)
B-Diketonlar	Benzolaseton, dibenzolaston,benzoltrifloraseton	Sc(III),Y(III), La(III), Pr(III),Sm(III), Tb(III),Er(III), Lu(III)
Alkil Fosforik Asitler	D2EHPA, D2EHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II)
Karboksilik Asitler	Laurik asit, Lasalosit A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Nötral veya Çözücü		
Fosforik asit esteri	TBP	U(VI)
Fosfanik asit esteri	DBBP	As(V)
Diğerleri	CMPO, TODGA, TOPO, polietilen glikol	Pb(II), Ce(III), Sr(II)
Makrosiklik ve makro moleküler		
Krowneterler, kaliksarenler	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II), pikrat
Diğerleri		Lanthanitler

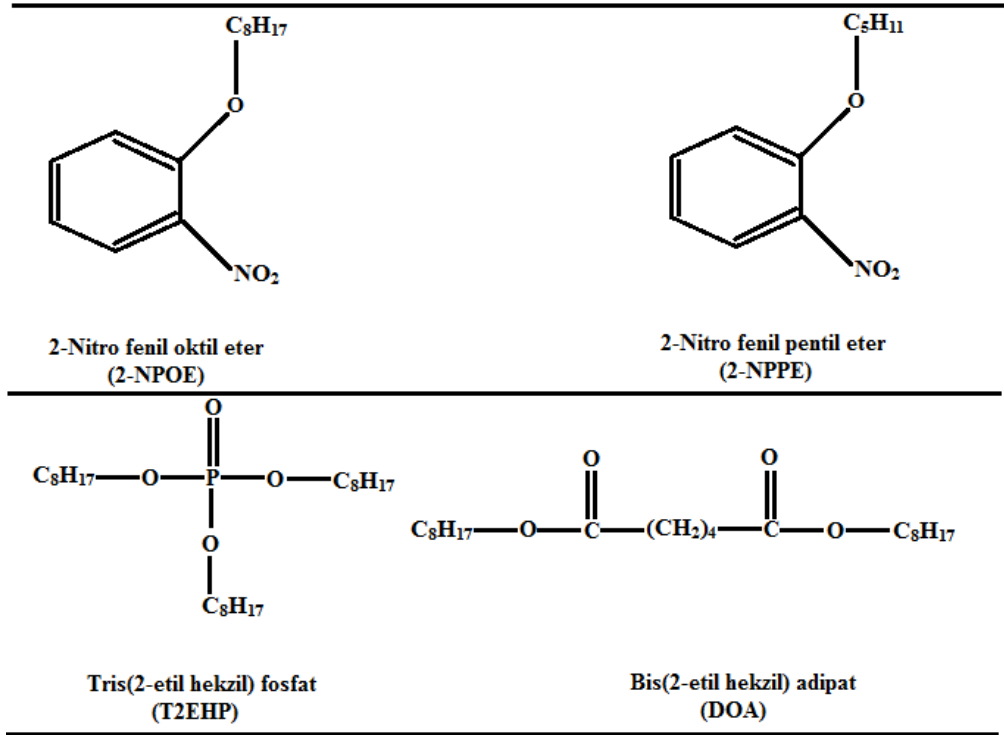
2.5.3 Plastikleştiriciler

2.5.3.1 Plastikleştirici Etkisi

Plastikleştiriciler membran yapısına genellikle esneklik ve yumuşaklık katmaktadır. Ayrıca metal türlerinin akısını artırmaya yardımcı olarak da kullanılırlar (Nghiem 2006).

Plastikleştiriciler yapıda polimer moleküllerinin aralarına girerek yapıda bulunan polar grupları nötralize ederler veya bu polimer molekülleri arasında bulunan mesafeyi arttırarak moleküller arası kuvvet etkileşimini azaltırlar (Sugiura 1992).

Polimer içerikli membran (PIM) çalışmalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler 2-nitro fenil oktil eter ve 2-nitro fenil pentil eter'dir. Bu iki plastikleştiricinin tercih edilme nedenleri diğer türlere göre daha verimli olmalarıdır. Plastikleştiriciler çoğunlukla yapısında polar çözücü grup bulunduran hidrofobik yapıya sahip organik bileşiklerdir. Şekil 2.6'da yaygın kullanılan bazı plastikleştiricilerin açık yapıları verilmiştir.



Şekil 2.6: Polimer içerikli membranlarda genel olarak kullanılan plastikleştiricilerin kimyasal yapıları

Bir plastikleştiricide aranan temel özellikler;

- Polimer yapı ile iyi uyumluluk,
- Düşük uçuculuk,
- Düşük viskozite,
- Yüksek dielektrik sabiti,
- Düşük fiyat,
- Minimum miktarda toksisitedir.

Bazı taşıyıcılar plastikleştirici gibi davranabilir. Bunlara örnek olarak fosforik asit esterleri ve kuarterner tuzları verilebilir. Bu tür maddeler yapıya katıldığında plastikleştirici maddeye gerek olmayabilir (Wang ve diğ. 2000, Argiropoulos ve diğ. 1998, Bloch ve diğ. 1967, Matsuoka ve diğ. 1980, Kolev ve diğ. 2000).

2.5.3.2 Plastikleştiricinin Konsantrasyonu ve Viskozitesi

Konsantrasyonu düşük plastikleştiriciler membran yapısını daha kırılğan ve sert yaptıkları için tercih edilmezler. Belirlenecek olan minimum konsantrasyon derecesi ana polimere ve plastikleştiricinin yapısal özelliklerine göre değişmektedir. Örneğin bu konsantrasyon oranı PVC temel polimeri için %20'dir (Sears ve Darby 1982).

Kotlyarevskii ve Borshtein kullanılması gereken plastikleştirici miktarının tayin edilebilenebilir olması üzerine birçok araştırma yapmışlardır. Plastik ve polimer sanayisinde yaygın olarak kullanılan Phr_{min} (Phr_{min} polimer maddesinin kütlesinde 100 parçada bir denk gelen plastikleştirici kısmı) parametresini kullanabilir hale getirmişlerdir (Kotlyarevskii ve Borshtein 2004).

Bir sarmal alanının birimi PVC membranındaki molekül kütlesi 875 g/mol'dür. Plastikleştirici miktarı hesaplaması aşağıda verilmiştir.

$$Phr_{min} = \text{Plastikleştirici Molekül Kütlesi} \times 100 / 875$$

Fazla plastikleştirici miktarı membran yüzeyinde ayrı bir tabaka oluşturacağı için sulu yüzeye temas ettiğinde transport işlemlerini engelleyebilir. Transport sırasında hedef maddenin taşınma miktarı plastikleştirici ve temel polimer arasındaki uyumla ilişkilidir ve konsantrasyon miktarı uygun olduğu sürece geçiş sağlanmaktadır. Tüm bunların dışında aşırı miktarda plastikleştirici kullanılarak hazırlanan membran mekanik kuvvet açısından daha dayanıksız olacağından dolayı kullanıma uygun değildir.

Polimer içerikli membranlarda kullanılan 2-nitro fenil oktil eter ve 2-nitro fenil pentil eter benzeri düşük viskoziteye sahip ve yüksek polaritesi olan plastikleştirici çeşidi oldukları için başlangıç akı değerleri, plastikleştiricinin azalan viskozitesi ve artan dielektirik sabiti ile artış göstermektedir (Rourke ve diğ. 2011, Pabby ve diğ. 2015). Ayrıca polimer içerikli membranlarda kullanılan ana polimer maddesinin dielektirik sabiti sıvı fazın dielektirik sabitiyle ilişkilidir ve polimer içerikli membranlarda kullanılan bazı plastikleştiricilerin viskoziteleri dielektirik sabiti ve sudaki çözünürlükleri Tablo 2.3'de verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı plastikleştiricilerin fizikokimyasal özellikleri

Plastikleştirici	Dielektrik Sabiti	Suda Çözünürlüğü (g/kg H₂O)	Vizkozite (cP)
NPOE	24 (25°C)	-	11.1 (25°C)
NPPE	24	-	7.58
DEHA	5	-	13.7
DBP	6.58(20°C)	0.0112 (25°C)	16.6
TEHP	4.8 (25°C)	-	13.1
DBS	4.54 (20°C)	0.04 (20°C)	9.5
TBEP	8.7	-	-
DOP	5.22 (20°C)	0.00027 (25°C)	40.2
TBP	8.34 (20°C)	0.39 (25°C)	3.32
EB	6.20 (20°C)	0.83 (25°C)	-
1-Dodecanol	5.82 (30°C)	0.004 (25°C)	-
1-Tetradecanol	4.42 (45°C)	0.00031 (25°C)	-

Organik faz da içerisinde transportu gerçekleştirilecek olan hedef maddenin çözünüp başka bir üçüncü faz oluşturmaması için plastikleştiriciler kullanılır. Tablo 2.3’de verilen plastikleştiriciler arasında 1-tetradecanol ve 1-dodekanol diğer modifiyecilere oranla suda daha az çözünürlük değerlerinin olması plastikleştirici maddelerin sudaki çözünürlük ve membran kararlılığı açısından doğrudan doğruya bir ilişkisi olduğunu göstermektedir (Gardner ve diğ. 2004, Benosmane ve diğ. 2010).

2.5.3.3 Dielektrik Sabiti

Difüzyon olayında plastikleştiricilerin sahip oldukları dielektrik sabitleri de oldukça önemlidir. Transport işlemi sırasında yüksek dielektrik sabitine sahip olan iyon çiftleri daha kolay ayrışır. Saf halde bulunan iyonların çok yüksek derecede difüzyon katsayıları mevcuttur ve serbest halde bulunan iyon gruplarının kolay

bağlanmasına izin vererek hedef çözeltinin taşınmasını kolaylaştırır (Duffey ve diğ. 1978).

2.5.4 Yapı, Kararlılık ve Membran Ömrü

Polimer içerikli membranların (PIM) yapısını ve morfolojisini inceleyerek membran yapısında bulunan bileşenlerin dağılımı, taşıma verimliliği gibi bir çok parametre değerlendirilmektedir ve bu konuyla ilgili çeşitli teknikler geliştirilmektedir (Kebiche-Senhadji ve diğ. 2010).

- Transmisyon kızılötesi haritalama (TIMM),
- Fourier Infrared kızılötesi spektroskopisi (FTIR),
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ,
- Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) (Almeida ve diğ 2012).

Bu teknikler membran bünyesinde yer alan plastikleştiricinin, temel polimer maddesinin ve taşıyıcı maddenin yapı içerisinde nasıl dağıldığı hakkında detaylı bilgi verir. Kullanım olarak TIMM membran bünyesinde yer alan bileşenleri incelerken, FTIR bu bileşenlerin birbirleri olan etkileşimlerini inceler (Pabby ve diğ. 2015).

Polimer içerikli membranlarda taşıyıcı madde, temel polimer maddesi ve plastikleştiriciye homojen bir şekilde ince bir film içinde hidrojen bağı veya Van der Waals etkileşimi ile bağlanmıştır. Kovalent bağ gibi ikincil bir bağ bulundurmadıkları için daha kuvvetli bir yapıya sahiptirler. Bu nedenden dolayı polimer içerikli membranlar daha kararlı bir yapıya sahiptirler ve plastikleştirici veya taşıyıcı kaybına karşı daha yüksek dayanıklılığa sahiptirler (Nghiem ve diğ. 2006). Tablo 2.4'de farklı ortam şartlarında hazırlanmış olan polimer içerikli membranların dayanıklılık süreleri verilmiştir.

Tablo 2.4: Farklı şartlarda hazırlanan polimer içerikli membranların dayanıklılık süreleri.

Membran polimer, plastikleştirici)	(Temel taşıyıcı, raporlanan performansı ve ömürleri	membran	Araştırmacılar
CTA/ calix[6]arene / 2-NPOE	30 günden sonra küçük azalma	akışta	Kim ve ark. 2002
CTA/ Lasalocid A / 2-NPOE	10 günden sonra plastikleştirici azalma gözlenmemiştir.	taşıyıcı ve akışında	Tayeb ve ark. 2005
CTA/ asiklik polieter amit / 2-NPOE-TBEP	15 günden sonra küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.	akışta	Kim ve ark. 2001
CTA/ calix[4]arene / 2-NPOE	20 günden sonra küçük azalma fakat taşıyıcı ve plastikleştirici kaybı yoktur.	akışta	Kim ve ark. 2000
CTA/ Aliquat 336 / 2-NPOE, DOS, DOTP	Taşıyıcı/plastikleştirici ve akışta azalma 30 günden sonra başlar.		Scindia ve ark. 2005
CTA/ Aliquat 336 / T2EHP	Akışta alma 18 günden sonra başlar.		Scindia ve ark. 2005

Polimer içerikli membranlar günlerce devam eden deneyler sonucunda tekrarlanabilirlik ve kararlılık açısından incelenmişlerdir. İncelemeler sonucunda kararlılık, geçirgenlik ve akıda meydana gelen çok az değişimin sonucunda membran yapısında herhangi bir bozunma gözlemlenmemiştir (Pabby ve diğ. 2015, Sastre ve diğ. 1998, Gyves ve diğ. 2006).

2.5.5 Morfoloji

Polimer içerikli membranların önemli özelliklerinden biri de temel polimer yapısına bağlanmış olan taşıyıcının yapı üzerinde nasıl dağılım gösterdiğinin tayin edilebilmesi ve membran taşıma verimliliğine etki eden membran matrislerinin mikroyapılarının gözlemleniyor olabilmesidir. Son yıllarda yapılan araştırmalar membranın morfolojik yapı ve özelliklerini açığa çıkarmak üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konu üzerine yapılan araştırmalarda farklı yüzey karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu

(SEM) en çok tercih edilen tekniklerdir. Membranın morfolojik yapısında en önemli etkiye sahip polimer kombinasyonu olduğunu en açık şekilde AFM ve SEM çalışmaları ortaya koymuştur. Yapısında taşıyıcı madde içermeyen temel polimer maddesi olarak selüloz triasetat (CTA) ile sentezlenen polimerik membran ile yine aynı şekilde CTA kullanılarak, fakat yapısında bu sdefa taşıyıcı içeren ve farklı plastikleştirici madde ile sentezlenen membranlar arasında morfolojik olarak farklılıklar gözlemlenmiştir (Arous ve diğ. 2004).

SEM analizine başlamadan önce ilk adım olarak membrandan numuneler alınarak kuru olmasına özen gösterilir daha sonra altın veya krom gibi iletkenlik özelliğine sahip bir malzeme üzerine kaplanması sağlanır bunun nedeni düşük çözünürlüğü arttırarak SEM analizini sağlamaktır. AFM tekniği kullanılarak yapılan farklı analizler ve SEM tekniği kullanılarak yapılan analiz sonuçları her zaman birbirini desteklemektedir.

SEM ve AFM çalışmaları membrann morfolojik yapısını iyi bir şekilde görsel olarak ortaya koysada membran yapısında yer alan plastikleştirici ve taşıyıcı maddenin dağılımı hakkında detaylı bilgi vermemektedir. Bu sebepten dolayı daha detaylı tarama yapabilen yüzey karakterizasyon teknikleri araştırılmıştır ve Rutherford geri saçılma spektrometri (RBS) tekniği kullanılarak yapı üzerinde aydınlatılmayan taşıyıcı ve plastileştirici dağılımı hakkında detaylı bir haritalandırılma elde edilmiştir. Membran yapısına Cs⁺ ve Ag⁺ ilave edilerek, yüksek dereceli atomik kütle metal iyonlarının dağılımı sağlanır ve Rutherford geri saçılmış spektrometri tekniği ile yapı aydınlatılmış olur (Tripathi ve diğ. 2003).

2.5.6 Geçirgenlik

Polimer içerikli membranlarda metal iyonlarının taşınma oranları bu teknolojik sektörün ticarileşmesine ön ayak olan en önemli nedenler arasındadır.

Araştırmalar sonucunda 2-NPPE ve TOA plastikleştiricilerinin yapılarında bulunduran selüloz triasetat temel polimeri ile sentezlenmiş olanoldukça yüksek bir değer olarak bulunmuştur.

Destekli sıvı membranlar ve polimer içerikli sıvı membranlar arasında morfolojik olarak farkların bulunmasının yanı sıra yapısal olarak da birçok farklılıklar mevcuttur. Örneğin destekli sıvı membranlar taşıyıcı madde tarafından doyurulur ve gözenekli destek katmanı mevcuttur. Transportu yapılacak olan hedef madde içerisi sıvı bir madde ile dolu olan mikro kanalcıklar yardımıyla taşıma gerçekleştirilir. Transport için membranın mevcut olan yüzey alanı kısıtlıdır. Polimer içerikli membranlarda ise yapı gözeneksizdir ve taşımının gerçekleştirileceği bir mikro kanalcıklar mevcut değildir sonuç olarak membran tamamen transport işlemi için elverişlidir.

En önemli morfoloji parametrelerinden biri de membran yüzeyinde mevcut olan pürüzlülüktür. Polimer içerikli membranın dış yüzeyi, transportu gerçekleştirilecek olan hedef maddeye maruz kaldığında transportta artış görülmüştür (Wang ve diğ., 2000). Sonuç olarak, hedef maddenin geçirgenliği ve polimer içerikli membranın yüzey pürüzsüzlüğü arasında pozitif yönlü bir ilişki vardır. Membran yüzeyinde bulunan pürüzsüzlüğü etkileyen en önemli faktörlerden biri de plastikleştirici miktarıdır. Sonuçta membran bileşenleri, membran yüzey pürüzlüğü ile doğrudan ilişkilidir (Scindia ve diğ. 2005, Kozlowski ve Walkowiak 2005).

PIM çalışmalarında membran bileşimi, hedef maddenin transport oranı üzerinde önemli rol oynar. Membran yapısını oluşturan bileşenlerden herhangi birindeki değişiklik sonraki aşamada var olan tüm varyasyonların değişimine neden olacaktır. Maksimum transport miktarı plastikleştirici maddenin belirlenen optimum konsantrasyon miktarına bağlıdır.

2.5.7 Kararlılık

Endüstriyel alanda destekli sıvı membranların kararlılığı ve ömürleri çok düşüktür. Bu sebepten kullanım alanları sınırlıdır ve polimer içerikli membranların geliştirilmesi önemli bir araştırma konusu olmuştur. (Gyves ve Miguel 1999, Sastre ve diğ. 1998, Danesi ve diğ. 1987, Kemperman ve diğ. 1996, Cussler ve diğ. 1989). Destekli sıvı membran sistemlerinde membran sıvısının dağılımı ara yüzey gerilimi ve kapiler etki ile doğrudan ilişkilidir (Danesi ve diğ. 1987, Kemperman ve diğ. 1996). Adezyon kuvvetinin etkisi çok zayıf olduğundan dolayı membran

deformasyonu, emülsiyon formasyonu ve membran yapısında bulunan bileşenlerin sulu faza karışması gibi birçok kararsız ortam oluşturan durumlara sebep olur ve ozmotik akışla karşı karşıya gelindiği zaman daha kötü sonuçlar ortaya çıkar (Kemperman ve diğ. 1996, Danesi ve diğ. 1987). Polimer içerikli membranlarda, temel destek polimer maddesi, plastikleştirici madde ve taşıyıcı bileşenleri homojen bir şekilde ince film tabakası halinde iyi bir şekilde bağlanmışlardır. Muhtemelen bu bileşenlerin arasında kovalent bir bağ bulunmamaktadır. Aksine hidrofilik yapı da olan hidrojen bağı, vander waals kuvvetleri gibi ikincil bir bağlanma birimleri ile birbirlerine daha kuvvetli bir şekilde bağlanmışlardır (Gherrou ve diğ. 2005, Gherrou ve diğ. 2004). Bahsi geçen ikincil bağ kuvvetleri kapiler kuvvetlerden ve ara yüzey geriliminden daha güçlüdürler. Bu yüzden dolayı polimer içerikli membranlar, destekli sıvı membranlardan önemli boyutta çok daha kararlı yapıdadırlar (Kozlowski ve Walkowiak 2005, Tayeb ve diğ. 2005, Kim ve diğ. 2000, Kim ve diğ. 2001). Tablo 2.4' de polimer içerikli membran çalışmalarını sonuçlarında elde edilen membran ömürleri verilmiştir. Genel olarak polimer içerikli membranlarda membran ömrünü akış kararlılığı belirlerken, destekli sıvı membranlarda ise sıvı faza olan sızıntı membranın kararlılığı için bir ölçüttür. Tablo 2.4'de belirtildiği gibi polimer içerikli membranlar plastikleştirici ve taşıyıcı kaybına karşı aşırı derecede dayanıklıdırlar (Nghiem ve diğ. 2006).

Polimer içerikli membranlar klasik katı membran türü olmalarına rağmen taşıyıcı maddeler yarı sıvı halde bulunurlar bundan dolayı alıcı ve besleme faz kısımları devamlı olarak sulu faz ile temas halinde bulunurlar. Sonuç olarak sudaki çözünürlük ve hidrofobiklik taşıyıcı maddenin çözünme davranışlarını kontrol eden en önemli parametreler arasındadır. Tablo 2.4'de polimer içerikli membran üzerine yapılan araştırmalar sonucu elde edilen makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcı maddelerin ömürleri verilmiştir (Nghiem ve diğ. 2006).

3. PESTİSİTLER VE ÖZELLİKLERİ

3.1 Pestisitlerin Tanımı, Genel Özellikleri ve Tarihçesi

Pestisitler; istenmeyen her türlü bitki, hayvan ve canlı organizmaların tüm zararlarını engelleyerek, yok edilmelerine ve bu zararlı organizmaların kontrol altına alınmasını sağlayan her türlü bileşik veya bileşik karışımlarıdır. Pestisitlerin kullanımları her ne kadar yararlı olsa da bilinçsiz kullanımlar hayvanlar ve insanlar için yüksek toksisite oranlarına sahip olmaları nedeninden dolayı bazı sorunlar oluşturmaktadırlar.

Pestisitler, bakteri virüs ya da kimyasal bir madde gibi biyolojik özelliklere sahip ajan olabilirler. Kimyasal pestisitlerin geneli hedef madde dışında diğer organizmalara da zarar verebildikleri için hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilirler. Pestisitlerin bir çoğu insan sağlığı için zararlıdır.

Genellikle tarım ilaçları yapımı aşamasında kullanılan aktif maddeler, yardımcı maddeler ile karıştırılarak kullanılırlar. Bu şekilde elde edilen karışımlara formülasyon adı verilir ve bu uygulamanın asıl amacı insan ve çevre sağlığı açısından verilebilecek zararı minimuma indirerek daha ekonomik bir uygulama sağlamaktır.

Pestisitlerin kullanımı M.Ö 1500 yıllarına dayanmaktadır. 19 yüzyıl da zararlı organizmalara karşı organik yapıda bulunan pestisitler kullanılmıştır. Daha sonra 1940 yıllarında organik kimya dalından faydalanılarak bazı insektisitler, herbisitler ve DDT keşfedilmiştir. Bu zamana kadar 6000'den fazla sentetik yapıda bileşiğin patentinin alınmasına rağmen sadece 600 kadarı ticari olarak kullanılabilme olanağına sahiptir (Akman ve diğ. 2004).

Bilinçsiz ve yoğun bir şekilde pestisit kullanılması sonucunda toprak, hava, su ve gıdalarda kalmaktadır yada yan ürünlerinin izleri bulunmaktadır. Hedef organizma dışında kalan canlılar ve insanlar üzerinde toksisiteye neden olan olumsuz etkileri vardır. 1948 ve 1951 yılları arasında insan vücudu üzerinde pestisit

kalıntılarının bulunmasıyla ilk kez pestisit toksisitesinin öneminin farkına varılmıştır (Akman ve diğ. 2004).

Pestisit kalıntılarının en önemli kaynakları devamlı olarak tükettiğimiz gıdalardır. Bu sebepten dolayı 1960 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) pestisit kalıntıları komitesini kurmuşlardır. Komitenin çalışmaları sonucunda pestisitler ile ilgili gerekli tanımlamalar, bilimsel araştırma sonuçlarına dayanılarak gıdalar üzerinde bulunması gereken maksimum miktarlara karar verilmiştir.

Toksik özellik taşıyan bir pestisit kullanılabilmesi için bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bu özelliklerden bazıları şunlardır;

- Ucuz, etkili ve güvenilebilir olması,
- Biyolojik olarak aktif rol oynaması,
- Kolay uygulanabilirlik ,
- Hedef maddeye veya canlıya spesifik olarak seçici toksisiteye sahip olması,
- Çevresel olarak kabul edilebilir olması ,
- İnsan sağlığına, çevreye veya yabani hayata karşı faydalı olan organizmalara zarar vermemeleri,
- Kolay bir şekilde toksik olmayan maddelere dönüştürülebilmelidirler.

3.2 Pestisitlerin Sınıflandırılmaları

Pestisitler bir çok farklı kriter göz önünde bulundurularak sınıflandırılmışlardır. Fakat en etkili ve yaygın sınıflandırılma biçimleri etkili oldukları zararlı gruplara, kimyasal yapılarına, etki ve uygulama mekanizmalarına göre yapılmaktadır (Hajslova 1999).

Etki gösterdikleri zararlı gruplara göre sınıflandırmaları şu şekildedir;

- Böcek öldürenler (İnsektisit)

- Mantarların (funguslar) faaliyetlerini durdurabilenler
- Yabani otları öldürenler (Herbisitler)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisitler)
- Örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Yapraklarda mevcut olan bitlerini öldürenler (Afisit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)

3.2.1 İnektisitler

Böcek ve çeşitli haşerelerin kontrolü için kullanılan maddelerdir. Günümüzde kullanılan kimyasal inektisitlerin genel olarak çoğunluğu hedef canlıda sinir sistemi üzerinde etki göstermektedirler. Böceklerin sinir sistemleri karmaşık yapıya sahip olmadıkları için inektisit gruplarının da hedef türe olan seçiciliği yoktur ve bu sebepten dolayı insanlar ve memeliler üzerinde de son derece zararlı etkilere sahiptirler. İnektisit grupları diğer pestisit grupları ile karşılaştırıldığı zaman canlılar üzerinde daha fazla akut zehirlenmeye neden olurlar. İnektisitler genel olarak organik fosforlu inektisitler, piretroid, karbamat, organik klorlu inektisitler, eski ve yeni geliştirilmiş olan diğer inektisitler olmak üzere sınıflandırılırlar (Costa 2008).

3.2.2 Herbisitler

Yabancı otları yok etmek veya kontrol altında tutmak amacı ile kullanılan kimyasal maddelerdir. Çok eski yıllarda kül, tuz gibi maddeler herbisit olarak kullanılmışlardır fakat ilk olarak 1896 yılında Fransa’ da bordo bulamacı olarak kullanılmıştır. Bordo bulamacı bağlarda kullanılan bakır(II) sülfat ve sönmüş kireç karışımıdır. 1908 yılından günümüze kadar olan süre boyunca karbon bisülfür, sodyum arsenit, sodyum klorat, sülfürik asit ve siyanamid herbisit olarak kullanılan kimyasallardır. 1930 ve 1940 yıllarında tiyosiyanatlar, bor bileşikleri ve dinitrofenoller bazı mineral ve tuzlara karşı seçici veya seçici olmayan biçimde yabancı ot mücadelesinde kullanılmışlardır (Varshney ve diğ. 2016).

Yabancı otlarla mücadelede herbisitler tarım alanlarında ve endüstriyel alanındaki uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Tarımsal alanda kullanılan herbisitlerin bitkinin büyüme sürecindeki 3 ve 6 ay arasında etkili olmaları beklenir.

Normal dozlarda uygulandığında yabancı otlar haricinde diğer bitkilere de zararlı olanlar seçici olmayan herbisitler olarak adlandırılırlar. Herbisitlerin memeli ve böceklerle toksik etkileri az olarak değerlendirilir. Yabancı ot mücadelesi amacı ile kullanılan maddelerin tarımsal üretimde uygulandıkları alanlarda bitkilerin büyüme mevsiminin başından sonuna kadar 3-6 ay arası kalıcı etkili olmaları istenir (Sağlam 2008).

3.2.3 Fungusitler

Mantarlar, bitkisel kayıplara neden olan bir çok hastalığı oluşturan istenmeyen zararlılardır. Bu zararlıları yok ederek, üreyip gelişmelerini engelleyen organik yada inorganik maddelere fungusit denir. 1960 ve 1970 yıllarında keşfedilerek kullanılan fungusitler sadece koruma amacıyla kullanılan maddelerdir. Bu fungusitler bitki yüzeyinde kalarak dokularına nüfuz edemeyen yapıdadırlar (Ivic 2010). Bir çok yanlış kullanımları nedeniyle 1970 yılı sonrasında ölümlere ve nörolojik bozulmalara yol açtıklarından dolayı yasaklanmışlardır.

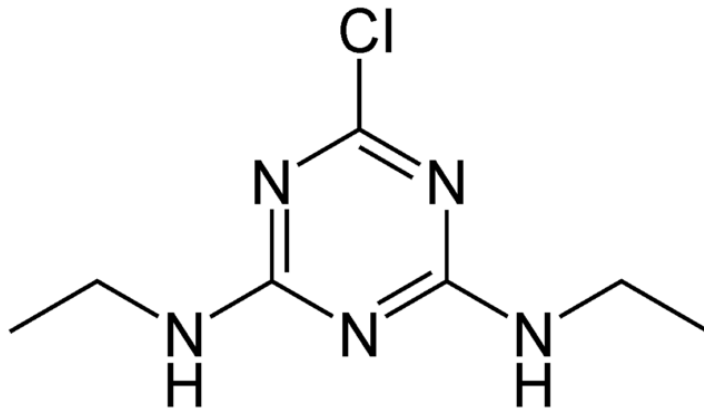
Pestisitler içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip olan grup fungusitlerdir. Plastik, tekstil, ahşap, boya, deri ve kozmetik gibi bir çok alanda koruyucu amacıyla kullanılmaktadırlar (Sağlam 2008).

Fungusitler 2 ana gruba ayrılırlar. Bunlar biyolojik fungusitler ve kimyasal fungusitlerdir. Biyolojik fungusitlere örnek, Bacilluslicheniformis ve Trichoderma verilebilir. Kimyasal fungusitler ise organik yada inorganik yapılardan sentezlenerek elde edilmişlerdir (Yang ve diğ. 2011).

3.3 Çalışmada Kullanılan Pestisit

3.3.1 Simazin

Simazin (6-kloro-N, N'-dietil-1,3,5-triazin-2,4-diaminin), meyve bahçeleri gibi tarım alanlarında geniş yapraklı otları ve yıllık otları kontrol etmek amacıyla kullanılan bir herbisittir. Sıvı ve granül formülasyonlarda ticari bir ürün olarak bulunmaktadır.



Şekil 3.7: Simazin (6-kloro-N, N'-dietil-1,3,5-triazin-2,4-diamin)

3.3.2 Genel Bilgi ve Tarihsel Gelişimi

Simazin ilk olarak 1956 yılında J. R. Geigy tarafından triazin grubunun bir parçası olarak (üç karbon ve azot atomu içeren altı üyeli halka) tanımlanmıştır. Triazin grubunun diğer üyeleri de prometrin ve atrazindir. Simazin aromatik karbon/azot halkasına ek olarak, bir klor ve halkaya bağlı iki etilamin grubu da içerir (Şekil 3.7). Karbon/azot halkasının aromatik doğası ve stabilizasyonu, fazla elektronların karbon ve azot atomları arasındaki elektron yükünden ayrılmasından kaynaklanır.

Simazin herbisiti tarım alanlarında yıllık otlarda ve geniş yapraklı yabancı otlarda fotosentetik elektron taşıma işlemlerini inhibe ettiğinden dolayı yoğun olarak kullanılmıştır (Ware 2000). Simazin 1992'den önce farklı su sistemlerinde yabancı otları ve yosunları kontrol etmek için kullanılmıştır. Örneğin, balık çiftliği havuzları, akvaryumlar ve soğutma kuleleri gibi birçok su sistemlerinde simazin kullanılmıştır.

Tablo 3.5: Simazinin fizikokimyasal özellikleri. (Belirtilmediği Sürece tüm parametreler 25°C'dedir.)

Özellik	Değer	
Kimyasal Kodu	122-34-9	
Molekül Formülü	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	
Molekül Ağırlığı	201.6	
Yoğunluk 20°C (g/mL)	0.436	
Erime Noktası °C	225-227 (Bozunur)	
Buhar Basıncı	8.1x10 ⁻⁴ Pa 20°C'de	
Oktanöl-Su Ayırma Katsayısı	2.1	
Asidik Ayrışma Sabiti (pK _a) 20°C	1.7	
Suda Çözünürlük	0°C	2 ppm
	20°C	5 ppm
	22°C	6.2 ppm
	85°C	84 ppm

Tablo 3.5'de, dört farklı sıcaklıkta simazinin sudaki çözünürlüğü verilmiştir. Ortam sıcaklığında (20°C), simazin orta derecede çözülmüştür (5 mg/L) ve çözünürlüğü sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir (Curren ve King 2001). Su sıcaklığının 50°C'den 100°C'ye yükselmesiyle simazin çözünürlüğünün on kattan fazla arttığını bulmuşlardır. 50 ve 100°C'de, simazin çözünürlüğünün sırasıyla 17 µg/mL'den 240 µg/mL'ye (ppm) arttığı gözlemlenmiştir (Curren ve King 2001).

3.3.3 Simazinin Laboratuvar Hayvanları ve İnsanlar Üzerinde Metabolizma ve Kinetik Etkileri

Orr ve diğerleri tarafından sıçan ve fareler üzerinde yapılan deneylerde bu hayvanların bağırsakları tarafından simazin pestisitinin emiliminin gerçekleştiği farklı doku ve organizmalarda geçtiği tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucunda

simazin konsantrasyonunun en yüksek böbrek, karaciğer ve dalak gibi olduğu saptanmıştır (Orr ve Simoneaux 1986). 24 saatlik idrar örneklerinde simazin oral olarak verilen dişi sıçanlarda sırasıyla % 6,1, % 6,8 ve % 14 oranlarında 2-hidroksi-4-amino-6-etilamino-s-triazi, hidroksisimazin ve 2-hidroksi-4,6-diamino-s-triazin bulunmuştur. (Simoneaux 1971). 24 saatlik idrar örneklerinde simazin pestisitini gataya olarak almış olan erkek sıçan ve farelerden mono-N-dealkillenmiş olan metabolitler di-N-dealkillenmiş metabolitlerden daha düşük konsantrasyon seviyelerinde saptanmıştır (Bradway ve Moseman 1982). Sıçan ve fareler üzerinde yapılan bu deneyler sonucunda simazin pestisitinin idrar numuleri takip edilerek vücuttan 7 gün içerisinde atıldığı tespit edilmiştir.

Kayıtlara göre Rusya' da simazine maruz kalmış işçiler arasında toplam 124 dermatit vakası tespit edilmiştir. 7-10 gün boyunca süren ödem, eritem ve yara oluşumu gibi ciddi derecede sinirsel reaksiyonlar saptanmıştır (Elizarov 1972). Yapılan bir çalışma sonucunda triazin herbisitlerine maruziyet ile yumurtalık tümörleri arasında bir ilişki olduğuna saptanmıştır fakat bu olgu sayıca oldukça az olduğu belirtilmiştir. (Donna ve diğ. 1989).

3.4 Pestisitlerin İnsanlar Üzerine Etkileri

Pestisitler sadece hedef organizmaya karşı seçici özellik göstermediklerinden dolayı diğer organizmalar, canlılar ve insanlar üzerinde öldürücü etkilere neden olabilirler. Belirli miktarların üzerine çıkıldığında insanlar üzerinde toksik özellik gösterirler. Kimyasal pestisitler ve etken maddelerinin insanlar üzerinde akut toksik etkisi vardır.

Pestisit zehirlenmelerinin temel nedenleri;

- İnsanların pestisitler konusunda yetersiz bilgiye sahip olmaları ve pestisitlerin yüksek toksisite oranlarının bilinmemesi,
- Uygun olmayan depolama koşulları,
- Gıdalarda kontaminasyona neden olmaları,
- Dikkatsiz ve bilinçsiz bir şekilde taşınımları,
- Atık olarak yanlış değerlendirme işlemleridir.

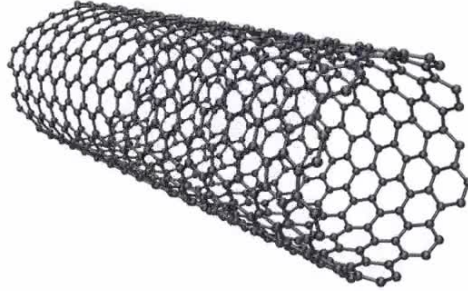
3.5 Pestisitlerin Çevre Üzerine Etkileri

Pestisitlerin tarım alanlarına uygulanmasıyla su, toprak ve hava da yaşayan canlılar ve organizmalar etkilenmektedir. Bir pestisit türünün çevresel alana bıraktığı andaki etkisi o pestisit formülasyonuna, fiziksel ve kimyasal yapısına, uygulanma şekline, tarımsal koşullara ve iklime bağlıdır (Yıldırım 2008).

Pestisitler uygulanma şekillerine göre farklı etkiler gösterirler. Püskürtülerek uygulandıkları zaman uygulanan pestisit bir kısmı dağılma ve evaporasyon nedeniyle kaybolur geriye kalan kısımlar ise bitki yüzeyinde kalır. Hava ortamına karışan pestisit yağmur ve rüzgâr yardımıyla taşınarak yeryüzüne tekrar döner ve hedef olmayan bitkiler, organizmalar ve canlılara ulaşarak yüksek toksisiteye ve kalıntılara sebep olurlar. Toprak yüzeyinde kalıp derinlere nüfuz etmeyen pestisitler, yağmur sularıyla birlikte eğimden faydalanarak toprak derinliklerine doğru taşınırlar ya da su kaynaklarına ulaşırlar. Bu nedenlerden herhangi bir sebep ile taşınan pestisitler, sularda yaşamını sürdüren balıklar, omurgasız su canlılarının ölümüne sebep olurlar. Bu döngü sonucunda pestisit kalıntısı taşıyan organizmaların insanlar tarafından tüketilmesi ve bu şekilde kontamine olmuş su kaynaklarındaki suların içilmesiyle birlikte birçok kronik rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır. Pestisitlerin kendilerinin veya toksik özellik taşıyan yan ürünlerinin hedef organizma dışında herhangi bir canlıya zarar vermemesi için tedbirli kullanılması ve olumsuz etkilerinin araştırılmasına önem verilmesi gerekmektedir (Brien 1992).

4. KARBON NANO MALZEMELER

Karbon (C) elementi canlı yapıların temel taşıdır. Yapısal olarak karbon elementi taşımayan tek bir canlı dahi yoktur. Nanoteknoloji çağının başlamasında da çok büyük rol oynamıştır. Nanoyapılarda karbon elementi; nanorobotların, nanomakinelerin vb. vazgeçilmez bir parçası olmuştur. Karbon nano yapılar, nano sistemlerin oluşturulmasında kullanılan tek seçenektir. Tek boyutlu (1B) iletken/yarı iletken nanotüp yapılarından, sıfır boyutlu (0B) nanotop yapılarına, çeşitli kararlı yapılara kadar birçok özelliklere sahip olan eşsiz bir elementtir. 1B ve 0B yapılarında bulunan karbon nanometre seviyesinde olduğundan dolayı, bu benzer şekilde mevcut olan sistemlere nanotop veya nanotüp adı verilmektedir. Karbon nano yapıların temeline tüpler, çubuklar ve toplar oluşturmaktadır. Şekil 4.8’de karbon nano tüp örneği gösterilmiştir. Bu yapılar, elektrik elektronikten, fizik-kimya-biyolojiye, tıptan, ileri teknolojik malzemelere kadar birçok uygulama alanına sahiptir.



Şekil 4.8: Karbon tüp

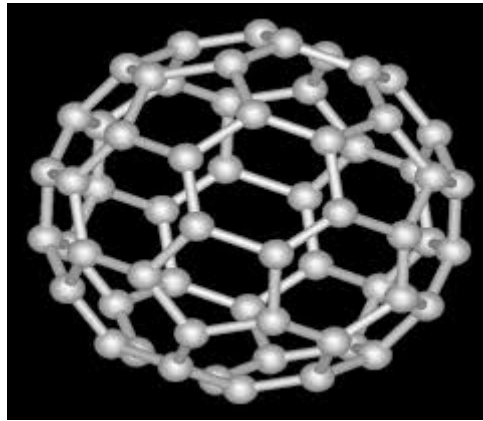
4.1 Karbon Nanotoplar

Karbon nanotop yapıları birden fazla karbon atomlarının bir araya gelip bağlanarak oluşturdukları top şeklindeki kafes yapılardır. 1984 yılında R.E. Smalley ve arkadaşları grafit kristallerini bir lazer sistemi ile eriterek buharlaştırmışlardır ve yapıda bulunan karbon atomlarının farklı büyüklüklerde top şekilde kafes yapılardan meydana geldiklerini saptamışlardır. Yapıda bulunan karbon topları yapılarında 20-130 kadar karbon atomu içermektedirler ve atomlar birbirlerine sp^2 hibrit yapısı ile bağlanmış durumdadır. En çok üretilen ve kullanılan karbon nanotüp biçimi 60

karbon atomudur (C60). Karbon nanotop yapıları hem katkılandırılmış hemde saf halde elde edilebilmektedirler. Karbon nanotoplar, buldukları kristal yüzeylerin, optik ve elektronik özelliklerini değiştirirler. İki yüzey arasında zıplayarak hareket etme kabiliyetleri vardır ve bu özellikleri kullanılarak, tek elektronlu transistörler ve nano transistörler yapılabilmektedir (Erkoç 2001).

4.2 Karbon Nanotüpler

1991 yılında Lijima, çeşitli çalışmalar sonucunda karbon atomlarından tüp şeklinde yapılar oluşturulabildiğini keşfetmiştir. Grafiti kullanarak "arc-discharge" buharlaştırma yöntemi ile karbon nanotüp elde etmiştir. Grafit plakası kıvrılarak içi boş silindir şeklinde bir yapı oluşturmaktadır (Şekil 4.9). Karbon nanotüpler geometrik şekillerine bağlı olarak metalik veya yarı-iletken özellik gösterirler. Herhangi bir katkı maddesi kullanmadan karbon nanotüplerin, geometrik parametreleri değiştirilerek elektronik özelliklerinin de değiştirilmesi sağlanabilmektedir. Karbon nanotüpler birçok elektronik uygulamalarda kullanılmaktadır. Yapıları çok esnek ve dayanıklıdır (Aysel 2006).



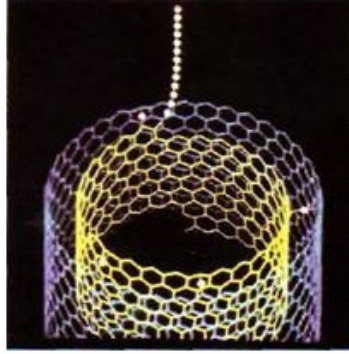
Şekil 4.9: Fullerene adı verilen futbol topu biçimindeki karbon moleküller.

Karbon nanotüp yapıları sadece grafit plaka yapısının bulunduğu gibi altıgen bir yapıda bulunmaktadırlar. Düzgün halde bulunan karbon nanotüp yapılarında

mevcut olan atomlar birbirleri ile sp^2 hibrit şeklinde bağlanmış durumdadırlar. Yapıda bulunan her bir atom sadece altıgen geometri oluşturmaktadır ve yapıdaki her atomun yalnızca üç komşusu bulunmaktadır. Nanometre boyutuna sahip tüpler çok sağlam ve esnek iken makroskopik büyüklükte olan tüpler aşırı kırılgen yapıdadırlar (Erkoç 2001).

4.3 Nanotüplerin Kullanımı

Karbon nanotüplerin bir çok kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak, manyetik nanoaygıt yapımları, kapasitör, hafıza elemanı, mantık devresi, elektronik anahtar yapımı ve transistörler verilebilir. Tüm bunların yanı sıra karbon nanotüpler bilinen en sağlam malzemeler arasındadırlar. Herhangi bir hasarı bulunmayan karbon nanotüp kendi ağırlığından 300 milyon daha fazla olan ağırlığa dayanabilecek sağlamlığa sahiptir. Dünya üzerinde bu sağlamlıkta yapıya sahip başka bir madde ya da yapı mevcut değildir.



Şekil 4.10: Karbon nanotüp fiberleri.

Aynı zamanda karbon nanotüpler iyi bir iletkenliğe, esnekliğe, saydamlığa ve dayanıklılığa sahip olan mükemmel bir yapıdır. Karbon nanotüpler çok küçük yapıdadırlar öyle ki trilyonlarca karbon nanotüp bir araya getirilerek ip veya geniş çaplı çelik bir yüzeye sahip bir cisim yapılabilmektedir (Şekil 4.10). Esneklik, dayanıklılık gibi iç ve dış çeperlerinde bulunan atomları veya molekülleri absorplama özellikleri taşımalarından dolayı birçok sensör, ışık yayan ekranlar, yüzeylerde ve sentetik yapılarda desen oluşturma gibi birçok kullanım alanları mevcuttur. Uzunca bir karbon nanotüp içerisine yerleştirilen suyun farklı

davranışlarda bulunduğu hatta sıcaklığın sıfırın altına düştüğu Őarlara dahi donmadığı gözlemlenmiştir. Bu olaya, bitkinin kılcal köklerinden kendisine su taşınması örnek verilebilir. Araştırmacılar, virüsleri ortaya çıkarmak üzere yaptıkları çalışmalarında nanoelektro-mekanik cihazları kullanmaya başlamışlardır. Nanotel-etki transistörü yardımıyla grip virüsünü gözlemlenmişlerdir. Birçok virüsü aynı anda algılayabilecek cihazlar üzerinde çalışmalarını geliştirmektedirler (Aysel 2006).

5. KROMOTOGRAFİK YÖNTEM VE CİHAZLARI

1906 yılında Rus botanikçi olan Mikhail Tswett bitki pigmentlerini yani klorofil ayırımında kromatografi yöntemini ilk kez kullanmasıyla ortaya çıkan bir yöntemdir. 1965 yılında ise ilk modern kromatografik cihaz, Csaba Horvath tarafından Yale Üniversitesinde geliştirilmiştir. Yunan kökenli olan kromatografi terimi “renk yazımı” anlamına gelmektedir. Kromatografinin günümüz tanımlaması ise bir karışım içerisinde bulunan bir maddenin uygun çözücü yardımıyla kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre çözünerek ayrılması yöntemidir (Yıldız diğ. 1997). Kromatografik analizlerin temel amacı hedeflenen numune örneğinin ayrılması ve bulunduğu ortam içerisindeki miktarının ölçülmesidir. Kromatografik yöntem, hedef maddelerin, sabit faz üzerinden, hareketli bir faz yardımıyla farklı hızlarda hareket ederek sürüklenmesine dayalı bir yöntemdir. Hedef maddeyi sabit ortam (kolon) boyunca hareketli (mobil) faz taşır. Hareketli faz, farklı kromatografik yöntemlerine göre gaz veya sıvı olabilirken, sabit faz ise kapiler cam tüpünden, selüloz kâğıdını kadar farklı materyallerden oluşabilir.

5.1 Kromatografi Yönteminin Temel Kavramları

Metot geliştirme esnasında veya cihaz kullanımında bazı önemli tanımlamalar vardır. Bunlar;

Mobil Faz: Sabit faz diğer adıyla kolon boyunca hedef maddeyi taşıyan, farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunan çözücü karışımlarına mobil faz denir. Sistem içerisinde kullanılacak olan mobil faz tercih edilirken, hedef olan maddenin özellikleri, sabit faz yani kolon ve dedektörün özellikleri son derece önemli parametreler arasındadır.

Sabit Faz: Hedef maddenin hareketli faz ile birlikte gelirken bileşen özelliklerine göre etkileşime girerek belli bir zaman dilimince alıkonuldukları faza sabit faz denir ve aynı zamanda kolon olarak da adlandırılmaktadırlar. Farklı boyutlarda gaz ve sıvı kromatografileri için ticari olarak da üretilmektedirler.

Alıkonma Zamanı: Hedef maddenin hareketli faz ile birlikte gelirken bileşen özelliklerine göre etkileşime girerek belli bir zaman dilimince sabit fazda tutulması içerisinde geçen süreye denir. Bu sebepten dolayı ortamın analitik şartları sabit tutulduğu sürece, her kimyasal maddenin kendine özgü parmak izi niteliğinde bir alıkonma zamanı (RT) vardır.

Sabit faz (kolon), mobil faz (hareketli faz) ve numune içerisinde bulunan hedef maddeler arasındaki etkileşim türleri adsorpsiyon ve çözünürlük kromatografinin temelini oluşturmaktadır.

5.2 Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması

Kromatografik yöntemler için sistem veya numune içerisinde yer alan kimyasal maddelerin dağılma ve adsorpsiyon özellikleri oldukça önemlidir. Bu özellikler dikkate alınarak, sistem içerisinde kullanılan faz tipi, uygulama biçimi ve ayrılma mekanizmalarına göre 3 temel grup altında toplanırlar (Tablo 5.6) (Ashwood 2007, Aguilar 2004).

Tablo 6.7: Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

Ayrılma Mekanizması	Uygulama Şekli	Faz Tipi
Adsorpsiyon Kromatografisi	Düzlemsel Kromatografi <ul style="list-style-type: none"> • Kâğıt Kromatografisi • İnce Tabaka Kromatografisi(TLC) 	Sıvı Kromatografisi
Partisyon Kromatografisi		Sıvı-Katı Kromatografisi
İyon Değişirme Kromatografisi	Kolon Kromatografi <ul style="list-style-type: none"> • Gaz Kromatografisi • Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) 	Sıvı-Sıvı Kromatografisi
Jel Filtrasyon (Moleküler Eleme) Kromatografisi		Gaz Kromatografisi

Tablo 5.6’da görüldüğü üzere kromatografik sistemlerin sınıflandırılmasının temelinde mobil faz veya sabit faz vb. faktörler önemli rol oynamaktadır. Şimdi ise tez çalışmamız esnasında kullanmış olduğumuz sıvı kromatografisi temeline dayalı olan LC-MS/MS cihazından bahsedelim.

5.2.1 Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC Cihazı ile Çalışma Basamakları:

- Test edilecek olan hedef madde uygun bir çözücü yardımıyla çözünmesi sağlanır.
- Numune içerisinde bulunan bileşenlerin ayrımı yapılır bu işlem sabit fazda (kolon) gerçekleştirilir. Sabit faz boyunca ayrımı yapılmış olan bu bileşim mobil faz yardımıyla basınç uygulanır. Bu basınç nedeniyle farklı kimyasal özelliklerde bulunan bileşimler kolonda farklı hızlarda ilerler ve böylece kolon çıkışına farklı zaman dilimlerinde ulaşırlar.
- Ayrılmış olan bileşenlerin ve bu bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi: ayrılmış olan bileşenler miktar tayini için sistemde yer alan dedektöre gönderilirler. Numunenin taşıdığı özelliklere göre dedektör seçimi yapılır. Örneğin UV, floresans, kütle, iletkenlik vb.
- Elde edilen kromatogramların değerlendirilmeleri: Dedektör yardımıyla elde edilen kromatogramlar günümüzde mevcut ve birbirinden farklı bilgisayar programları yardımı ile rahatça yorumlanabilmektedir.

5.2.2 Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi (LCMS/MS)

Temelinde sıvı kromatografisi esas alınmış olan bir yöntem ve cihazdır. Kütle dedektörü ve keskinlik gibi sağladığı çalışma kolaylıkları nedeniyle analiz laboratuvarları tarafından tercih edilmektedir. HPLC cihazının bir alt türü olarak tanımlanmış olsada cihaz bünyesinde bulundurduğu kütle dedektörü nedeniyle farklı ve daha üst segment bir cihazdır. Kütle spektrometreleri, manyetik ve elektriksel bir

alanda hareket halinde bulunan taneciklerin kütle/yük (m/z) oranları esas alınarak ayırt etme prensibine dayanarak çalışılan cihazlardır (İşlekel 2011, Biberoğlu 2003, Aguiler 2004). Bu cihaz 3 ayrı bölümden oluşur. Bunlar; iyon dedektörü, kütle dedektörü iyon kaynağı ve kütle analizörüdür.

5.2.3 HPLC ve LC-MS/MS Cihazlarının Kullanım Alanları ve Performanslarının Karşılaştırılması

HPLC cihazının avantajları yüksek hassasiyet, doğruluk, küçük enjeksiyon hacmi, uygulama sahasının geniş olması, eş zamanlı analiz tekrarlanabilirliğin çok iyi olması şeklinde sıralanabilir (Boyer 2009, Gault ve McClenoghan 2009). Yukarıda da anlatıldığı gibi LC-MS/MS cihazında bulunan kütle dedektörü sayesinde HPLC' de ayırımı yapılamayan bileşikler kolaylıkla saptanabilir. Buna ek olarak aynı zaman diliminde birçok analitin analiz edilebilir olması, geniş bir analitik ölçüm kapasitesine sahip olması, eser miktardaki hedef bileşenleri dahi tespiti ve doğrulaması önemli avantajlarındandır. HPLC'nin, LC-MS/MS'e göre avantajları arasında uygulama olarak daha kolay oluşu ve az maliyetli bir yöntem oluşu sıralanabilir. Tüm bunlara ek olarak parmak izi hassasiyetinde doğruluğa sahip sonuçlar vermesi ve düşük miktarda dedeksiyon limitine sahip olmasından dolayı LC-MS/MS cihazı laboratuarlarda özellikle toksikoloji ve adli tıp alanlarında en çok kullanılan cihaz olarak kabul edilir.

6. YÜZEY KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

6.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM), analiz edilecek olan yüzeyi tarayarak, yüzeye gönderilmiş olan elektronların tekrar toplanması sayesinde maddenin yüzey görüntüsü alınmasını sağlayan bir cihazdır. Yapısında 3 temel birimi bulunmaktadır. Bu birimler şunlardır;

- Vakumlu optik kolon
- Elektron tabancası
- Yüksek voltaj

Numunenin yüzeyinin iletkenlik durumuna göre numune altın ile kaplanarak görüntüler alınmaktadır. Kaplamada altın kullanılmasının amacı iletkenliği en yüksek malzeme olmasıdır böylelikle yüzeye gönderilen elektronların daha fazla etkileşime girmesi sağlanmaktadır. Uygun şartlarda numune hazırlığı yapıldığı sürece, metallerde, seramiklerde ve hücre incelemelerinde bu cihaz kullanılmaktadır. Optik mikroskopların görüntüyü büyütme kapasiteleri 2000 iken SEM’de bu oran 1 milyona çıkmaktadır. Tanecik büyüklüğü, yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi vb. analizlerde en fazla tercih edilen mikroskop çeşitidir. Günümüzde artan nano malzeme kullanımı ve bunun beraberinde nano malzemelerle ilgili araştırmaları aydınlatmada kullanılan en önemli cihazdır.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj sayesinde hızlandırılmış elektronların numune üzerinde odaklanması sağlanarak oluşan elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması esnasında numune atomları ve elektronlar arasında meydana gelen girişimler sonucu oluşan etkilerin uygun alıcılar sayesinde toplanıp, sinyal güçlendiricilerden geçmesi sağlandıktan sonra katot ışınları tüpünün ekrana yansıtılması ile elde edilmektedir. Odak derinliği, ayırım gücü, görüntü ve analizi birleştirme özelliklerinden dolayı taramalı elektron mikroskobu kullanım alanı oldukça geniştir.

6.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu 1986 yılında keşfedilmiştir ve yüzey topografinin angstrom düzeyinden 100 mikron seviyelerine kadar geniş bir görüntüleme sağlayan bir mikroskop çeşitidir. Yalıtkan ve iletken yüzeylerde bulunan atomların birer birer ayrılmasını sağlayan bir tarama cihazıdır. Sistemin çalışma prensibinde numune yüzeyinin tümü ucu iğneli bir denge çubuğu ile taranır. Numune ve denge çubuğu arasında oluşan kuvvetten kaynaklı çubukta gerçekleşen küçük oynamalar optik araçlar sayesinde tayin edilir. Piezoelektrik tüp yardımıyla numune veya iğne ucunun hareketi sağlanır. Tarama esnasında bu uçta oluşan kuvvet sabit tutularak topografik olarak bir sonuç elde edilmesi sağlanır. İletkenlik özelliği taşımayan yüzeyler boyunca da uygulanabilir olması atomik kuvvet mikroskobunu avantajlı kılan sebeplerdendir.

Cihaz sayesinde moleküller arası var olan kuvvetlerin ölçümü de sağlanmaktadır. Diğer mikroskoplardan atomik kuvvet mikroskobunu ayıran ve avantajlı kılan en önemli özelliği analizi yapılacak olan numunelere herhangi bir ön hazırlığa gerek kalmaksızın istenilen her ortamda görüntülenmenin sağlanabiliyor olmasıdır. Böylelikle biyolojik moleküllerin buldukları ortamda mevcut olan üç boyutlu yapılarını bozmadan görüntüleme gerçekleşir. Bu sebepten dolayı diğer görüntüleme cihazlarından mikroskobik teknik açısından önemli ölçüde bir üstünlükle ayrılır (Çınar ve diğ. 2005).

7. METARYAL VE METOD

7.1 Kullanılan Kimyasallar

Polimer içerikli membran transport çalışmaları esnasında kullanılan deneysel çözeltilerin tümü $3.2 \mu\Omega$ cm dirençli ultra-saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylede kullanılan kimyasallar Tablo 7.7’de verilmiştir ve sırasıyla; Aliquat 336 (Trioktil metil amonyum klorür) Karbon nano tüp (multi-walled) (Sigma Aldrich), selüloz triasetat (MA = 72.000–74.000) (Sigma Aldrich), NaOH (Sigma Aldrich), Nitrik asit, Sülfürik asit, Hidroklorik asit, Diklormetan, Metanol (ISO-LAB chemicals kromotografi için), Simazin (Dr. Ehrenstorfer GmbH 0.25 g), 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE) (Fluka)’dan oluşmaktadır.

Tablo 8.9: PIM deneylerinde kullanılan kimyasal maddeler ve formülleri

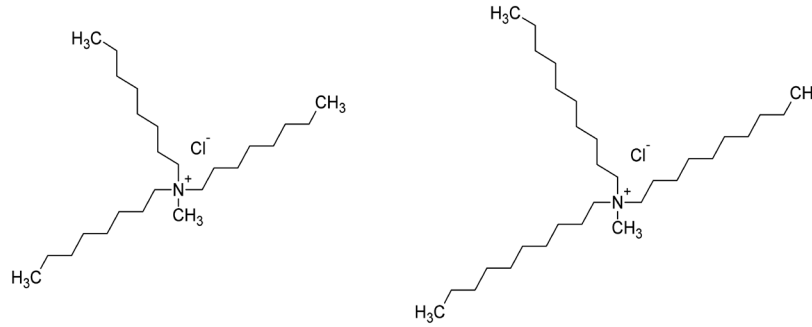
Kimyasal Madde	Formülü
Sodyum Hidroksit	NaOH
Nitrik Asit	HNO ₃
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄
Hidroklorik Asit	HCl
Diklormetan	CH ₂ Cl ₂
Metanol	CH ₃ OH
Aliquat 336	C ₂₄ H ₅₄ ClN
Simazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅

7.2 Kullanılan Cihazlar

Isıtcılı manyetik karıştırıcı, hassas terazi, (RADWAG AS 220/C/2), LC-MS/MS (Thermo Scientific Ultimate 3000), Thermo Scientific Hypersil GOLD Dim (mm) 100x2.1 kolon, elektronik pipet.

7.3 Deneyde Kullanılan Aliquat 336 Taşıyıcısı

PIM'leri oluşturan temel taşıyıcılar genellikle tersiyer amin ve quaterner amonyum tuzları gibi amin bazlı bileşiklerdir. Şekil 7.11'de yapısı verilen Aliquat 336 birçok polimer içerikli membran araştırmacıları tarafından literatür de en sık kullanılan quaterner amonyum bileşiğidir. Aliquat 336 alkil zincir uzunluğu 8 karbon ile 10 karbon arasında değişen ekstrakte edici reaktif ve faz transfer katalizi olarak kullanılan bir amonyum quaterner tuzudur. Çalışmamızda taşıyıcı olarak katyonik bir taşıyıcı olan Aliquat 336 kullanılarak polimer içerikli membran (PIM) aracılığı ile simazin pestisitinin transport deneylerine başlanmıştır. İlk önce optimum şartlar (optimum membran kompozisyonu) belirlenmiştir.



Şekil 10.11: PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak kullanılan Aliquat 336'nın açık yapısı

7.4 Polimer İçerikli Membranın Hazırlanması

Polimer temel destek maddesi olan selüloz triasetat (CTA) 0,0200 g tartılarak üzerine 2,5 mL diklormetan ilave edilip 3 saat süresince manyetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Başka bir tarafta belirlenen optimum deney şartlarında 1.75 mL Aliquat 336 taşıyıcısı alınarak aynı zamanda 1.75 mL 2-NPOE plastikleştirici üzerine

eklenip, 1.5 mL diklormetan çözücüsü ile birlikte 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardım ile karıştırılır. Aynı ayrı karışan bu iki karışım 3 saat sonucunda birleştirilerek tekrar 3 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım 60 mm'lik petri kabına dökülerek 1 gece boyunca yavaş yavaş çözücünün buharlaşması sağlanır. Elde edilen membran üzerine, ultra-saf su ilave edilip membran petri kabından bir pens yardımı ile dikkatli bir şekilde ayrılarak transport deneylerinde kullanılır.

7.5 Deney Düzenegi

Deney düzenegi, özel olarak tasarlanarak camdan üretilmiş olan iki bölmeli bir düzenektir ve her bölme 45 mL'lik bir kapasiteye sahiptir. Sentezlemiş olduğumuz polimer içerikli membran, plastik halkalar arasına yerleştirilerek, sızıntıyı önlemek amacıyla bölmeler demir bir conta ile birleştirilmiştir. Şekil 7.12'de deney düzenegi görülmektedir.



Şekil 11.12: PIM çalışmaları için kullanılan deney düzenegi

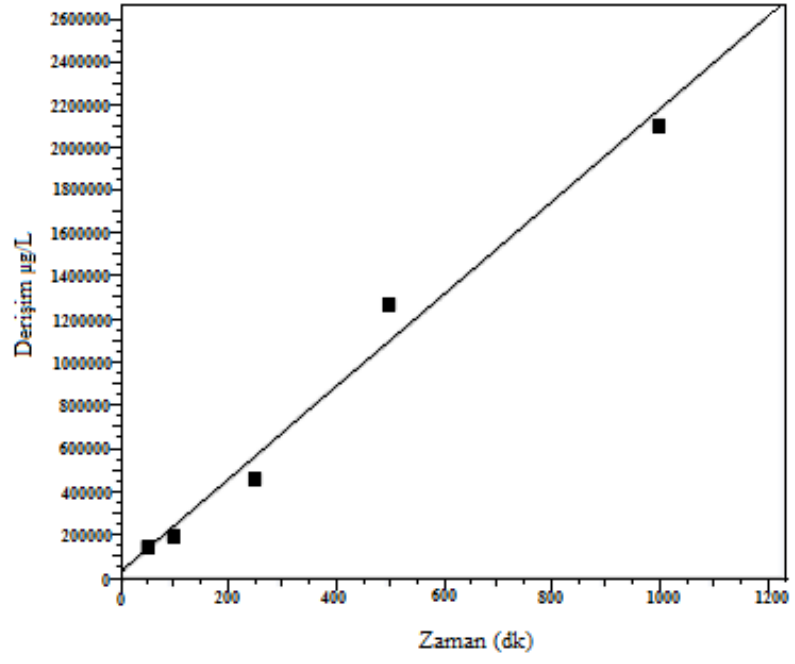
7.6 Polimer İçerikli Membran Transport Deneyleri

Sentezlemiş olduğumuz polimer içerikli membran, transport çalışmalarında kullanılmak üzere dikkatli bir şekilde yukarıda şekil 7.12’de verilen deney dzeneneğine yerleştirilir. Membranın kaymasını ve gerçekleşebilecek olan herhangi bir sızıntıyı önlemek amacıyla difüzyon hücresinin arasına bir demir conta yardımı ile sabitlenir. Silindirik difüzyon hücresinin sol haznesine metanol içerisinde çözünmüş 10 ppm simazin içeren 0.1 M HCl donör faz çözeltisi konur. Difüzyon hücresinin sağ haznesine (akseptör) ise 0.01 M NaOH özeltisi konur ve her iki hazneye manyetik balıklar yerleştirilerek difüzyon hücresi manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Belirli zaman aralıklarında her iki fazdan numune alınarak (1’er mL) ependorflarda saklanır.

7.7 Alınan Numunelerin Analizleri

Transport deneylerinde donör ve akseptör fazlarında zamanla değişim gösteren simazin herbisitinin tayini kromotografik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Yapılan polimer içerikli transport çalışmalarında donör ve akseptör faz numunelerinin zamanla değişen kalibrasyon grafiği şekil 7.13’de verilmiştir. Elde edilen kalibrasyon grafiğinden bulunan $y = 2.156 \times 10^3 x + 2.309 \times 10^{-4}$ denkleminde x değeri yerine yazılarak simazin konsantrasyonu bulunup ilgili hesaplamalardan kinetik veriler hesaplanmıştır.



Şekil 12.13: Farklı konsantrasyonlardaki simazin kalibrasyon grafiği

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen tez çalışmamızda bir pestisit çeşidi olan simazin herbisitinin difüzyon yoluyla polimer içerikli membran yardımıyla transportu farklı parametreler çalışılarak incelenmiştir.

Polimer içerikli membranda simazin herbisitinin taşınım deneyleri esnasında incelenen parametreler şunlardır;

- Plastikleştiricinin miktarı
- Taşıyıcı miktarı
- Donör faz konsantrasyonu ve türü
- Akseptör faz konsantrasyonu
- Membran kararlılığı
- Nanokompozit malzeme ile sentezlenmiş olan membranın kararlılığı
- Yüzey morfolojisi

8.1 Polimer İçerikli Membran Kompozit Bileşenlerinin Belirlenmesi

Polimer içerikli membran aracılığıyla gerçekleştirilen transport deneylerinde daha verimli bir taşıma gerçekleştirilmesi amacıyla optimum membran parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Polimer membran yapısını, temel polimer maddesi, taşıyıcı ve plastikleştirici madde oluşturmaktadır. Bu bileşenlerden temel polimer maddeleri membrana mekaniksel kuvvet sağlamaktadır. Polimer içerikli membran sentezlerinde PVC ve CTA polimer maddeleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu iki polimer maddelerinin kullanılmasındaki en önemli faktörler membrana mekaniksel kuvvet sağlamaları ayrıca çeşitli taşıyıcı, plastikleştirici ve farklı modifiye edici maddeler ile uyumlu olmasıdır. Yaygın olarak kullanılan bu iki polimer maddelerinden CTA (selüloz tri asetat) yapısında asetil grupları ve hidroksil grupları bulunduran polar yapıya sahip bir polimerdir. PVC (poli vinil klorür) yapısında C-Cl fonksiyonel grubu bulunmasından dolayı polar yapıdadır ve farklı molekül içi dağılma kuvvetlerine

sahip olduğu için baskın bir yapıya sahiptir. Bunlardan dolayı PVC az miktarda kristallik özelliği gösteren amorf yapıya sahiptir. CTA polimerinin hidrojen bağı oluşturma yeteneğine sahip olmasıyla birlikte yapısında bulunan asetil ve hidroksil grupları deneysel çalışmamızda ana polimer maddesi olarak kullanmamızın en önemli sebeplerinden biridir (Onaç 2017).

Membran yapısında bulunan bir diğer bileşen ise taşıyıcılardır. Taşıyıcılar iyon değiştirici ve kompleks yapabilme kabiliyetlerine sahip olup transport deneylerinde hedef maddenin ekstrasyonunu sağlarlar. Membran sistemi boyunca hedef maddenin taşınımı, donör fazda uzaklaştırılan türler ile taşıyıcı madde arasında oluşturulan komplekse bağlıdır. Bu noktada taşınacak olan hedef maddenin taşıyıcı ile kompleks veya iyon çifti oluşturabilmesi oldukça önemlidir. PIM çalışmalarında taşıyıcı olarak asidik, bazik ve şelatlayıcılar, makromoleküler ve makrosiklik taşıyıcılar kullanılmıştır. Deneysel çalışmamızda simazin herbisiti ile iyi kompleks oluşturduğu varsayılan katyonik taşıyıcılar grubundan Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılmıştır.

Polimer içerikli membran bileşiminin en önemli kompozit malzemelerinden bir diğeri de plastikleştiricilerdir. Plastikleştirici membran yapısına mekaniksel dayanım sağlar ve böylelikle daha işlevsel bir hale gelir. Plastikleştirici miktarı düşük konsantrasyonlar da kullanıldığı zaman bile membran kırılğan özelliğini taşımaya devam ettiğinden dolayı plastikleştirici miktarı membran yapısı için oldukça önemlidir. Kullanılması gereken minimum miktardaki plastikleştirici ana polimer maddesine ve plastikleştirici türüne bağlıdır. Aynı zamanda yüksek konsantrasyonda plastikleştirici kullanımı sonucunda da plastikleştirici madde polimer içerikli membran yüzeyine akabilir ve bunun sonucunda oluşturabileceği olası ince film tabakası nedeniyle transport işlemi engellenebilir. Bu sebepten dolayı gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmamızda kullandığımız plastikleştiricinin uygun konsantrasyon miktarının tayin edilmesi, membran yapısının mekaniksel dayanım ve kararlılığı açısından incelediğimiz önemli bir parametredir.

8.2 Membran Optimizasyonu

Gerçekleştirdiğimiz transport deneyleri süresince donör ve akseptör fazlarında zamanla değişim gösteren simazin derişiminin tayini kromotografik yöntemle gerçekleştirilmiştir.

Simazin transportunun gerçekleştirildiği polimer içerikli membran deneylerinde transport kinetiği 1. mertebeden reaksiyon kinetiği ile tanımlanmaktadır (Kozlawski ve Walkowiak 2005, Onaç ve diğ. 2013, Danesi 1987).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (9.1)$$

C, t zamanında donör fazda simazin konsantrasyonu, C₀ donör fazdaki başlangıç derişimi, k hız sabiti (s⁻¹) ve t ise transport süresidir. ln(C/C₀)'a karşı t grafiğinin eğiminden k hız sabiti değeri hesaplanmaktadır. Örnek bir hesaplama aşağıda optimum değerler üzerinden yapılmıştır ve sonuçlar doğrultusunda çizilen grafiğin eğimi lineer olup elde edilen k hız sabitinin değeri, aşağıda verilen bağıntıdan da yola çıkarak P geçirgenlik katsayısı değerinin bulunmasını sağlamıştır.

$$P = - \frac{V}{A} k \quad (9.2)$$

Yukarıda verilen bağıntıda V, donör fazın hacmini, A ise membranın yüzey alanını göstermektedir.

Başlangıç akış hızı (J), aşağıda verilen bağıntı kullanılarak bulunmuştur.

$$J = P \cdot C_0 \quad (9.3)$$

Eşitlik (9.2) ile verilen (P) ifadesi yerine Eşitlik 9.3'de yerine yazıldığında aşağıda verilen eşitlik elde edilmektedir.

$$J(\text{mol/cm}^2 \text{ s}) = \frac{V}{A} \times \frac{dC}{dt} \quad (9.4)$$

Donör fazda transportu gerçekleştirilen simazin herbisitinin verimliliğinin hesaplanmasında geri dönüşüm faktörü olan RF aşağıda verilen eşitlik (9.5)'den hesaplanır (Danesi ve diğ. 1987, Onaç 2013) .

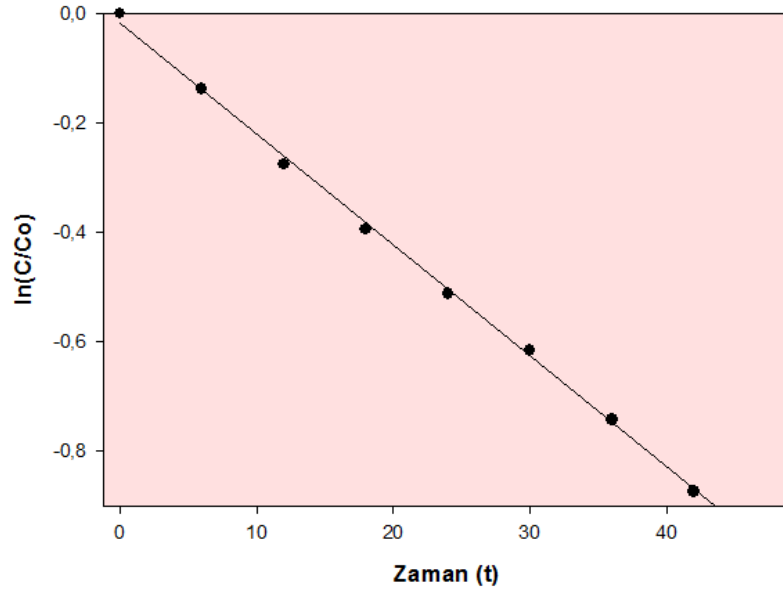
$$RF = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% \quad (9.5)$$

Tablo 14.15: ln(C/Co)-t grafiği.

t(saatt)	C/C ₀	lnC/C ₀
Başlangıçta	0	0
6	0.8716	-0.1373
12	0.7593	-0.2752
18	0.6737	-0.3948
24	0.5989	-0.5126
30	0.5401	-0.6159
36	0.4759	-0.7424
42	0.4171	-0.8744
48	0.3743	-0.9826

Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298°K Transport süresi 48 saat.

Yukarıda verilen Tablo 8.8'de verilen optimum şartlar için (donör faz 0,1 M HCl içerisinde hazırlanmış 10 ppm simazin ve membran bileşimi ise CTA/2-NPOE, 1.75 ml taşıyıcı Aliquat 336 akseptör faz ise 0,01 M NaOH çözeltisi) örnek bir hesaplama yapılmıştır ve bu hesaplamalar her bir deney parametreleri için tekrar edilmiştir. Tüm bunların sonucunda elde edilen veriler Sigma-Plot Software programı kullanılarak değerlendirilmiştir ve çalışmalar sonucunda polimer içerikli membran transport sonuçları ayrıntılı bir şekilde incelenip aydınlatılmıştır.



Şekil 16.17: ln (C/Co)-t grafiği

Yukarıda verilmiş olan grafiğin (Şekil 8.14) eğiminden yola çıkarak elde edilen k hız sabitinden yararlanarak Eşitlik (9.1), (9.2), (9.3), (9.4), (9.5)' de kullanılmaları ile kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Tablo 18.13: Optimum (1.75 mL) taşıyıcı miktarındaki kinetik veriler

Taşıyıcı Miktarı(mL)	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m^2s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
1.75 mL	5.55	3.0561	1.5154	62.56

Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K Transport süresi 48 saat.

8.2.1 Membran Yapısında Optimum Plastikleştirici Miktarının Belirlenmesi

Polimer içerikli membran proseslerinde ana bileşenlerden biri olan plastikleştirici ve miktarı, plastikleştiricinin membran yapısındaki diğer bileşenlerle olan uyumluluğu, fizikokimyasal özellikleri ve akı değerlerine olan etkisi transport hızı

üzerinde önemli rol oynamaktadır. Polimer içerikli membran proseslerinde kullanılan plastikleştiricilerin hidrofobik veya polar yapıda olan çözücüler kullanılmaktadır. Son zamanlarda gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarında 2-nitrofeniloktiletler (2-NPOE) kullanılmaktadır ve gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarımızda bu nitrofenil alkil eter türevi olan plastikleştiriciyi kullandık.

Membran yapısındaki optimum plastikleştirici miktarının belirlenirken, taşıyıcı madde miktarı ve diğer optimum deneysel parametreler sabit tutulur. Membran sentezlenirken 1 g CTA için kullanılacak olan optimum 2- nitrofeniloktil eter miktarı belirlenmiş olur. Elde edilen kinetik veriler Tablo 8.11' de verilmektedir.

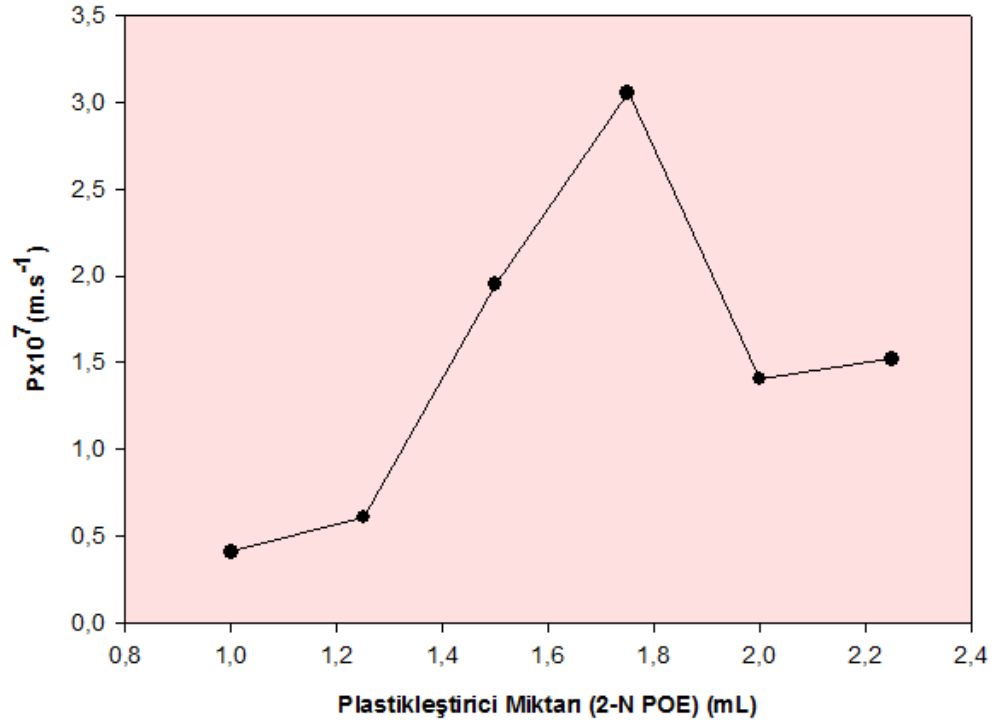
Tablo 19.14: Farklı plastikleştirici (2-NPOE) miktarlarındaki kinetik veriler

2- NPOE Miktarı (mL)/1 g CTA	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m^2s)	Geri Kazanım Faktörü (%)
1,00	0,805	0,409	0,1914	38,82
1,25	1,11	0,611	0,3033	51,78
1,50	4,70	1,952	1,2032	54,02
1,75	5,55	3,0561	1,5154	62,56
2,00	2,01	1,54	0,852	48,96
2,25	2,77	1,52	0,758	45,98

Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K Transport süresi 48 saat.

Gerçekleştirilen polimer içerikli membran çalışmalarımızda Tablo 8.11'de görüldüğü gibi altı farklı 2- NPOE miktarı kullanılmıştır ve 1.75 mL plastikleştirici miktarına kadar veriler de düzenli bir artış görülmektedir. Düşük plastikleştirici miktarlarında hazırlanan membran daha kırılgan ve sert bir yapıya sahip olacağından bu istenmeyen bir durumdur. Kullandığımız 2-NPOE plastikleştirici miktarını arttırdıkça elde edilecek olan kinetik verilerin de artması beklenmektedir. Optimum seviyeye ulaşıldıktan sonra (1.75 mL 2- NPOE/ 1 g CTA) kinetik verilerde azalma görülmektedir. Ulaşılan optimum seviyeden sonra plastikleştirici miktarının artması membran kalınlığına neden olup viskozitesi arttıracığından dolayı transport

verimliliğini düşürmektedir. Bu durum Şekil 8.15’de verilen grafikte net bir biçimde gösterilmektedir. Elde edilen verilere dayanarak Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılarak polimer içerikli membran aracılığıyla simazin herbisiti için gerçekleştirilen transport çalışmalarında plastikleştirici miktarının çok önemli bir parametre olduğu görülmektedir. Sonuç olarak simazin herbisitinin PIM ile transportunda diğer parametreler sabit tutularak optimum plastikleştirici miktarı 1.75 mL/1 g CTA olarak belirlenmiştir.



Şekil 20.21: Plastikleştirici miktarına bağlı geçirgenlik katsayısı grafiği

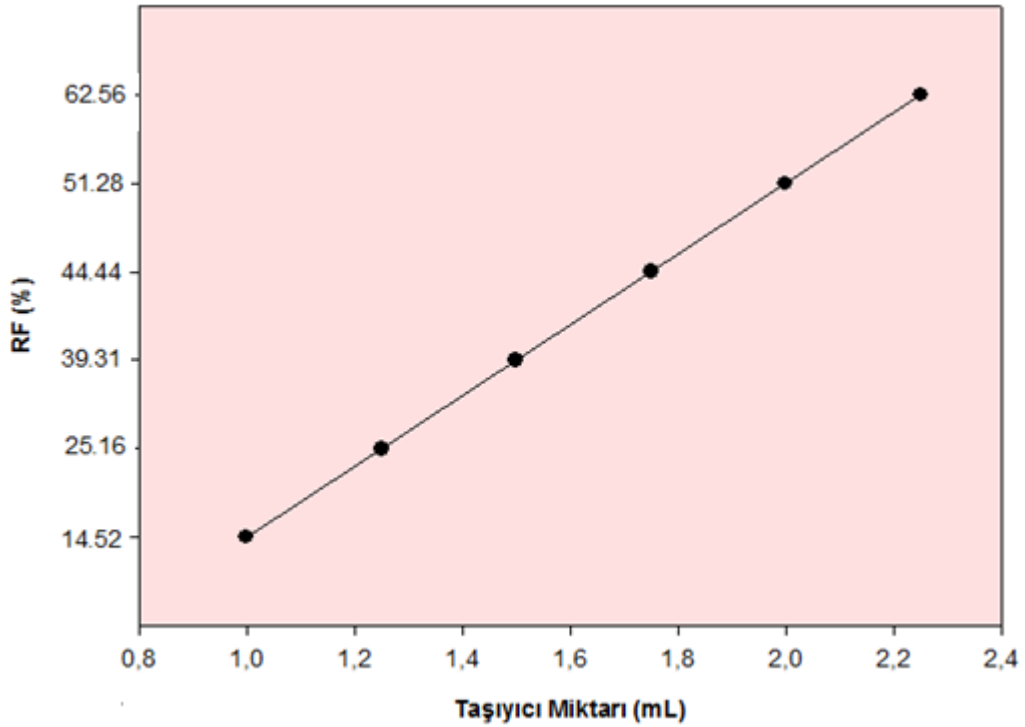
8.2.2 Membran Yapısında Optimum Taşıyıcı Miktarının Belirlenmesi

Membran bileşenlerinden olan taşıyıcı maddenin konsantrasyonu polimer içerikli membran proseslerinde transport hızına etki eden en önemli parametrelerdendir. Simazin herbisiti için farklı taşıyıcı miktarları kullanılarak gerçekleştirilen transport deneylerinde Eşitlik (9.1)’den faydalanarak elde edilen $\ln(C/C_0)$ -t grafiğinin eğiminden hesaplanan k hız sabiti değerleri ve Eşitlikler (9.1) (9.2) (9.3) (9.4) (9.5),’den elde edilen P, J ve RF değerleri Tablo 8.12’de verilmiştir.

Tablo 22.15: Farklı taşıyıcı(Aliquat 336) miktarlarındaki kinetik veriler

Taşıyıcı Miktarı (mL)	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m^2s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
1,00	1,72	0,8521	0,4712	39,31
1,25	1,94	1,0707	0,5309	44,44
1,50	2,08	1,9871	0,9814	51,28
1,75	5,55	3,0561	1,5154	62,56
2,00	1,45	0,8941	0,452	25,16
2,25	1,38	0,764	0,379	14,52

Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA,1.00- 2.25 mL Aliauat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K Transport süresi 48 saat.



Şekil 23.24: %RF-Taşıyıcı miktarı (mL) grafiği

Tablo 8.12’de değerlerden de görüleceği gibi gerçekleştirilmiş olan polimer içerikli membran transport çalışmalarında taşıyıcı miktarı 1.00 mL’den 1.75 mL’ye doğru arttıķa kinetik verilerin (k, P, J, RF) değerleri arttığı görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak taşıyıcı miktarı 1.75 mL olduğunda transport verimliliği en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Taşıyıcı miktarı 1.75 mL’den sonra kinetik verilerde bir azalma görülmektedir. Simazin herbisitinin PIM aracılığıyla transportunun azaldığı transport boyunca geçen süreye karşı geri kazanım faktörü (RF) grafiğinde net bir Şekilde görülmektedir.

Taşıyıcı miktarı arttıķa membran fazın viskozitesinin artması bu durum ile açıklanabilir. Membran faz yapısında mevcut olan taşıyıcı miktarı arttıķa simazin herbisitinin membran fazına olan ekstraksiyonu daha hızlı olur. Daha sonra membran faz yapısında meydana gelen yüksek viskozite simazin-Aliquat 336 kompleksinin oluşturacağı difüzyonu sınırlar. Sonuç olarak belli bir sınır değerden sonra membran fazdaki transport azalır. Sonuç olarak Aliquat 336 taşıyıcı miktarı 1.75 mL’den sonra transport verimliliğinin azalması sonucunda ilerleyen deneysel çalışmalarımız boyunca optimum Aliquat 336 taşıyıcısının optimum miktarı 1.75mL olarak alınmıştır.

8.3 Donör Faz Asit Türünün ve Simazin Derişiminin Transport Olayına Etkisi

Donör ve akseptör faz çözeltilerinin iyonik bileşimleri, polimer içerikli membran aracılığıyla gerçekleşen simazin transportunun ilerlemesinde ve yönetilmesinde önemli rol oynamaktadır. Hidrat yarıçaplarının tersine, iyon yarıçapları aşağıda sıralandığı gibi artış göstermektedir.



Bu sebepten dolayı iyon yarıçapı düşük olan çözelti hazırlanarak simazin herbisitinin geçirgenlik akı değerlerinde artış sağlanacaktır. Gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarımızda donör faz çözeltisi olarak HCl kullanılmasının en önemli nedenlerinden birisi bu durumdur. Yürütücü kuvvet olarak düşük hidrat enerjili iyonlar kullanıldığı zaman, hedef maddenin transportunun daha iyi gerçekleştirildiği öngörülmüştür. İyonlar, sulu çözelti içerisinde hidrattırlar ve membran faz

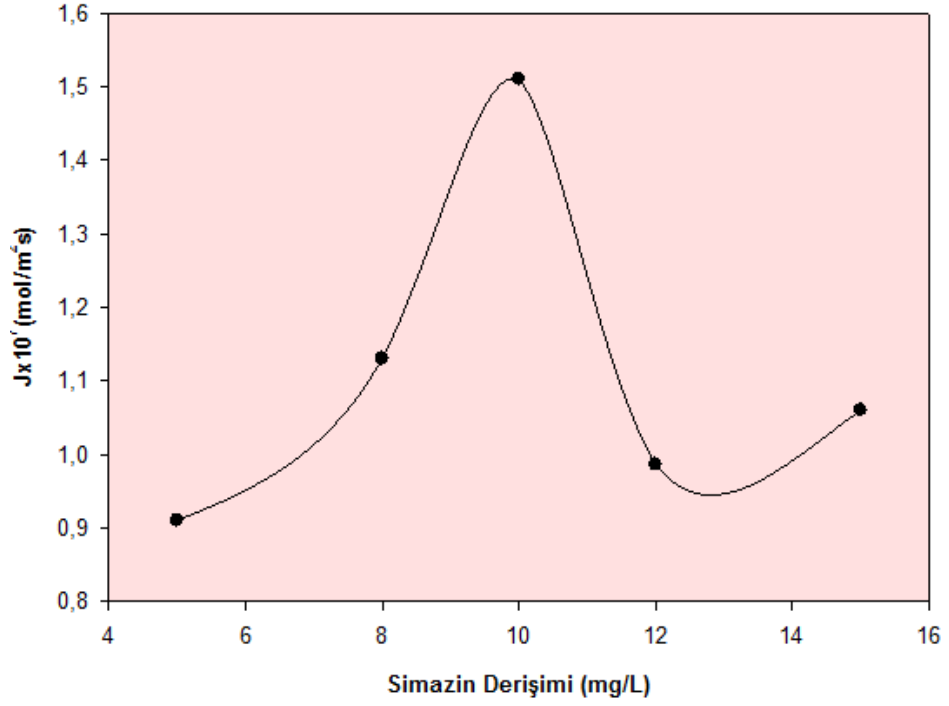
yapısının hidrofobik özellikte olması, hidrasyon enerjisi ile ilişkili olmasından dolayı bu tür iyonların (hidratlaşmış iyonlar) transportu kısıtlanmaktadır. Bu nedenden dolayı transport işlemi süresince düşük hidrat enerjili iyonların kullanılması oldukça önemlidir.

Tablo 25.16: Aliquat 336 taşıyıcısı için Simazin derişiminin transporta etkisi

	Simazin Derişimi (mg/L)	k.10⁶ (s⁻¹)	P.10⁷ (m/s)	J. 10⁷ (mol/ m²s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Aliquat 336	5	3,33	1,83	0,910	43,31
	8	4,16	2,29	1,13	50,26
	10	5,55	3,05	1,51	62,51
	12	3,61	1,98	0,986	46,52
	15	3,88	2,14	1,06	48,12

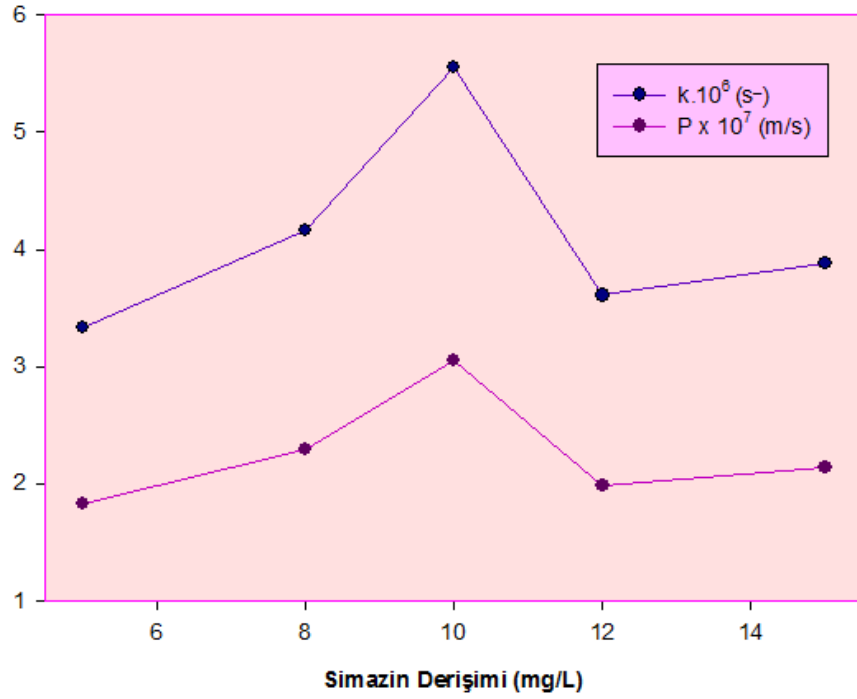
Donör faz: 0,1 M HCl'de 5-10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298°K, Transport süresi 48 saat.

Donör fazda bulunan simazin herbisitinin farklı derişimleri için transport verimliliğine olan etkisi de araştırılmıştır. Aliquat 336 taşıyıcısı için simazin derişimi 10 ppm (mg/L) üzerine çıktığında kinetik verilerde azalma gerçekleştiği görülmektedir (Tablo 8.13). Konsantrasyon değerinde belirli bir değerin üzerine çıkıldığı zaman donör faz içerisinde bulunan iyon bileşenlerinin (HCl) belli bir seviyede sabit kalmasından dolayı daha fazla coupled-transport iyonlarını oluşturulamamakta ve transport verimliliğinde belirgin bir şekilde azalma görülmektedir. Ayrıca donör faz çözeltisinde artan iyon miktarı, coupled-transport iyonlarıyla rekabete girmelerinden dolayı akseptör faza olan taşınımı engellemektedir. Transport değerlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 8.16 ve Şekil 8.17'de sunulan grafikler ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.



Şekil 26.276: Aliquat 336 taşıyıcısı için akıya-simazin konsantrasyonu grafiği.

Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılarak gerçekleştirilen transport çalışmalarımızda donör faz simazin konsantrasyonu 10 ppm(kabul edilerek difüzyon temeline dayalı olan transport deneylerimizde bu konsantrasyon esas alınmıştır.



Şekil 28.29: Aliquat 336 taşıyıcısı için simazin derişimi - k, P grafiği

Tablo 30.17: Aliquat 336 taşıyıcısı için, donör faz asit türünün transporta etkisi

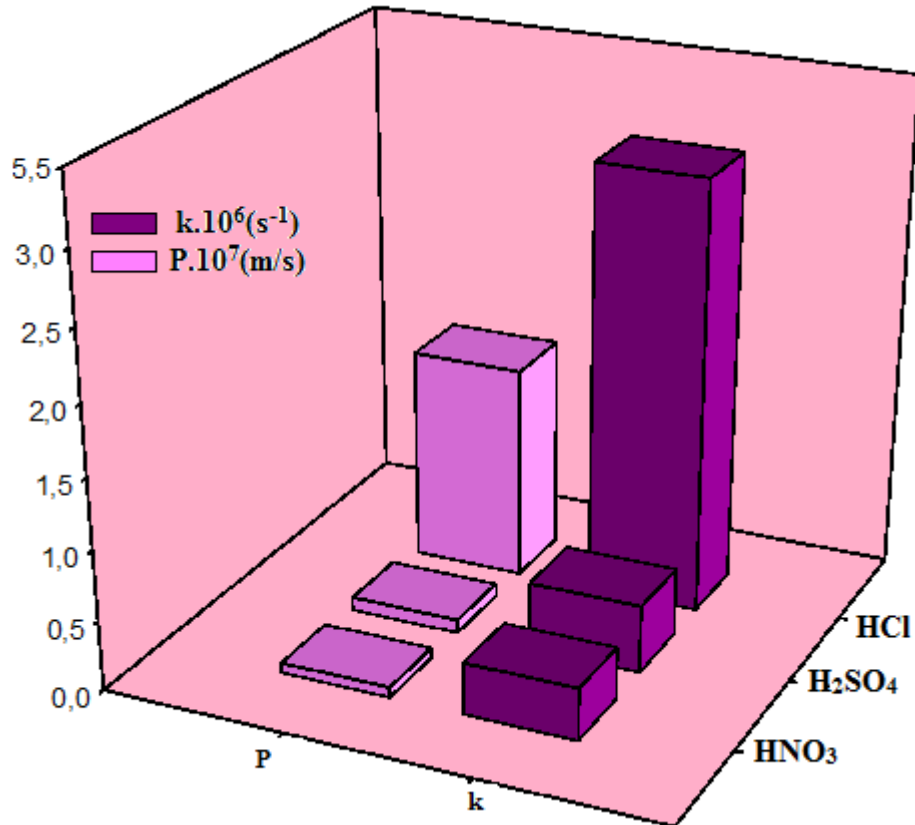
	Donör Faz Asit Türü	k.10 ⁶ (s ⁻¹)	P.10 ⁷ (m/s)	J. 10 ⁷ (mol/ m ² s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
Aliquat 336	HNO ₃	0,088	0,371	0,071	27,601
	H ₂ SO ₄	0,094	0,481	0,094	29,510
	HCl	5,55	3,0561	1,5154	62,56

Donör faz: 0,1 M HNO₃, H₂SO₄, HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 µl Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K, Transport süresi 48 saat.

Simazin herbisitinin çözelti içerisindeki asitlik dengesini sağlayabilmek için asit türünün etkisinin belirlenmesi önemli bir parametredir. Gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmalarımızda donör fazdaki simazin çözeltisinin asitliğini sağlayabilmek için farklı 3 asit türü ile çalışılmıştır. Diğer deneysel şartlar da bir değişiklik yapılmaksızın donör fazda H₂SO₄, HNO₃ ve HCl asitleri derişimleri 0.10 M olacak

şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm kinetik veriler Tablo 8.14’de verilmektedir.

Polimer içerikli membran aracılığıyla simazin herbisitinin transportunda Tablo 8.14’den de görüldüğü üzere en yüksek verimlilik HCl kullanılarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda ulaşılmıştır. Kinetik verilerden de yola çıkarak simazin HNO₃ ve H₂SO₄ asitleri ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda Tablo 8.14’deki kinetik veriler oldukça düşüktür ve bu sebepten dolayı transport verimliliği çok daha azdır. Bu sonuca sebep olan simazin herbisitinin, Aliquat 336 taşıyıcısıyla oluşturacağı birbirinden farklı formlar ve sonuç olarak bu farklı formların transport verimliliğini etkiliyor olmasıdır. Şekil 8.18’de P ve k kinetik verilerinin asit türüne bağlı olarak gösterdikleri değişim üç boyutlu grafikte çok net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 31.32: Donör fazdaki farklı asit türlerinin P ve k grafiği

8.4 Akseptör Faz Türünün ve Derişiminin Transport Olayına Etkisi

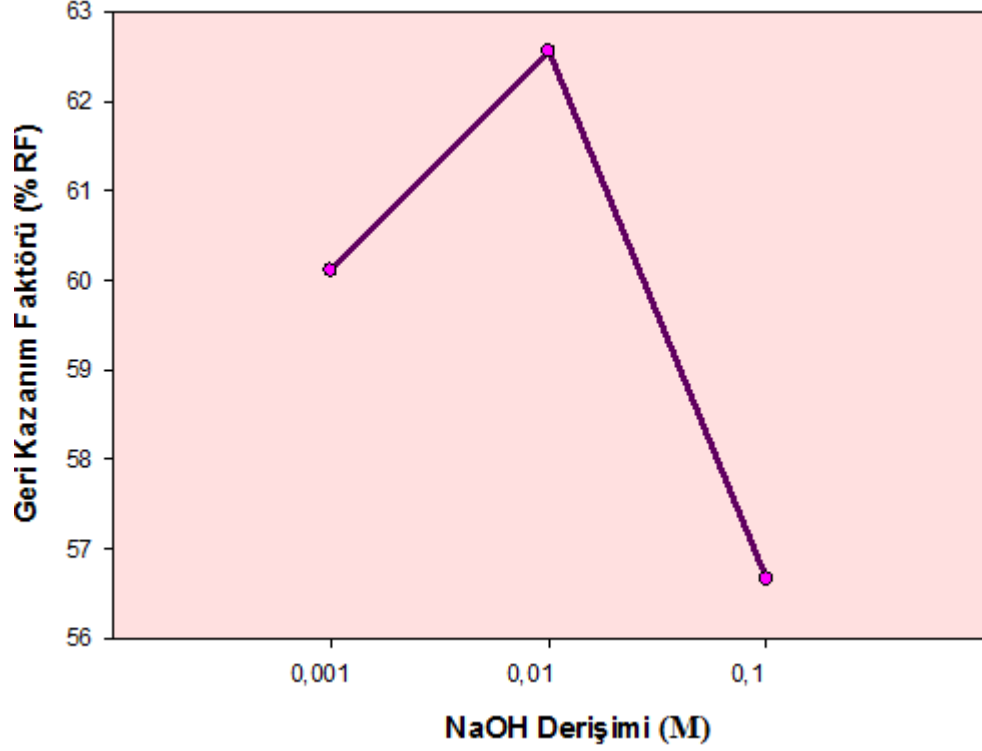
Polimer içerikli membran aracılığıyla gerçekleşen transport proseslerinde hedef maddenin taşınımının yönetilmesinde yapıda bulunan iyonik yapıdaki bileşikler önemli rol oynamaktadırlar. Aynı zamanda PIM transport proseslerinde yürütücü kuvvet olarak pH değerindeki azalma ve artma önemli bir parametredir.

Gerçekleştirdiğimiz deneysel çalışmamızda donör fazın (Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin) asidik olmasından kaynaklı en iyi transport verimliliği akseptör fazın bazik çözeltilerden hazırlandığı taktirde Tablo 9.15' de verilen kinetik verilerde görülmektedir. Akseptör faz pOH değerleri birbirine yakın olan 0.10 M NaOH, 0.01 M NaOH ve 0.001 M NaOH çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen kinetik verilerden yola çıkarak birbirlerine çok yakın olmakla birlikte en yüksek transport verimliliği 0.01 M NaOH çözeltisi kullanıldığı zaman görülmüştür.

Tablo 33.18: Aliquat 336 taşıyıcısında akseptör faz baz türü derişiminin transport prosesine etkisi

Akseptör Fazdaki Derişimi	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m ² s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
0,001 M	4,70	2,6012	1,3054	60,11
0,01 M	5,55	3,0561	1,5154	62,56
0,1 M	2,22	2,2241	1,2251	56,66

Donör faz: 0,1 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 mL Aiquat 336, akseptör faz:0,001- 0.01- 0,1 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K, Transport süresi 48 saat.



Şekil 34.35: Akseptör faz için NaOH derişimine karşı %RF grafiği

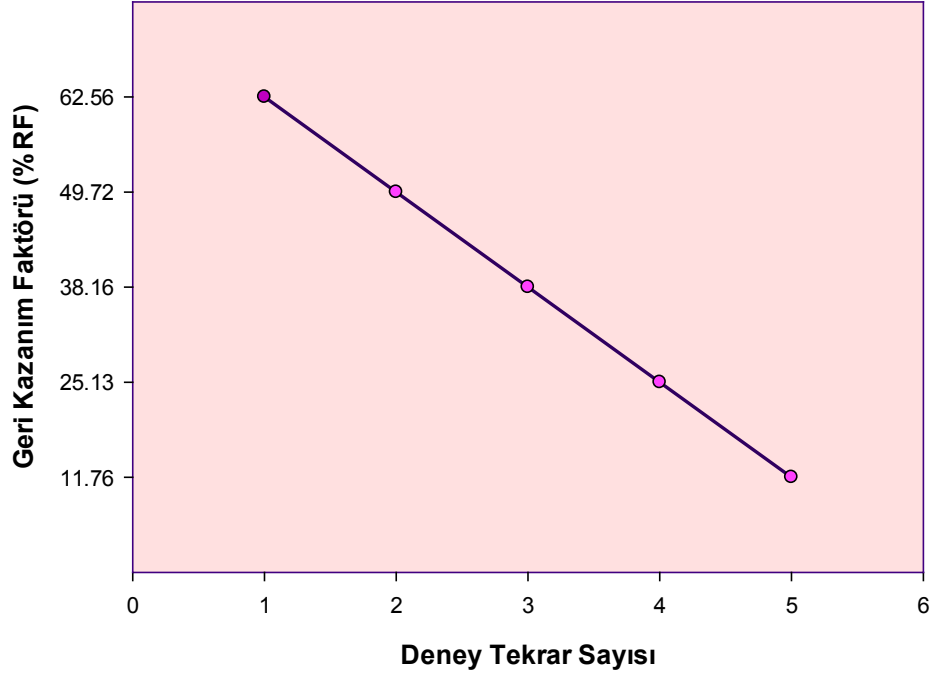
8.5 Membran Kararlılığı

Polimer içerikli membranlar aracılığıyla gerçekteşirdiğimiz transport çalışmalarımızda sentezlemiş olduğumuz membran dayanıklılığı oldukça önemlidir. Membranın uzun ömürlü olması gerçekteşirilecek olan deneysel çalışmalarda maliyet açısından büyük avantaj sağlamaktadır. Bu parametrede membran dayanıklılığı araştırılırken, deneysel olarak belirlenen optimum hiçbir şart değiştirilmeksizin sentezlenmiş olan membran ile simazin transport deneyleri 5 defa tekrarlanmıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 8.16'da verilmektedir. Tablo 8.17'de görüldüğü üzere deney esnasında membranın tekrar tekrar kullanılması sonucunda en yüksek geri kazanım faktörü (RF) değeri 1. deney tekrarında elde edilmiştir.

Tablo 36.19: Polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler

Deney Tekrar Sayısı	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m^2s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
1	5,55	3,05	1,51	62,56
2	4,82	2,65	1,31	49,72
3	4,16	2,29	1,137	38,16
4	2,56	1,37	0,682	25,13
5	1,38	0,764	0,379	11,76

Donör faz: 0.10 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298 °K, Transport süresi 48 saat.



Şekil 37.38: Deney tekrar sayısı-RF grafiği

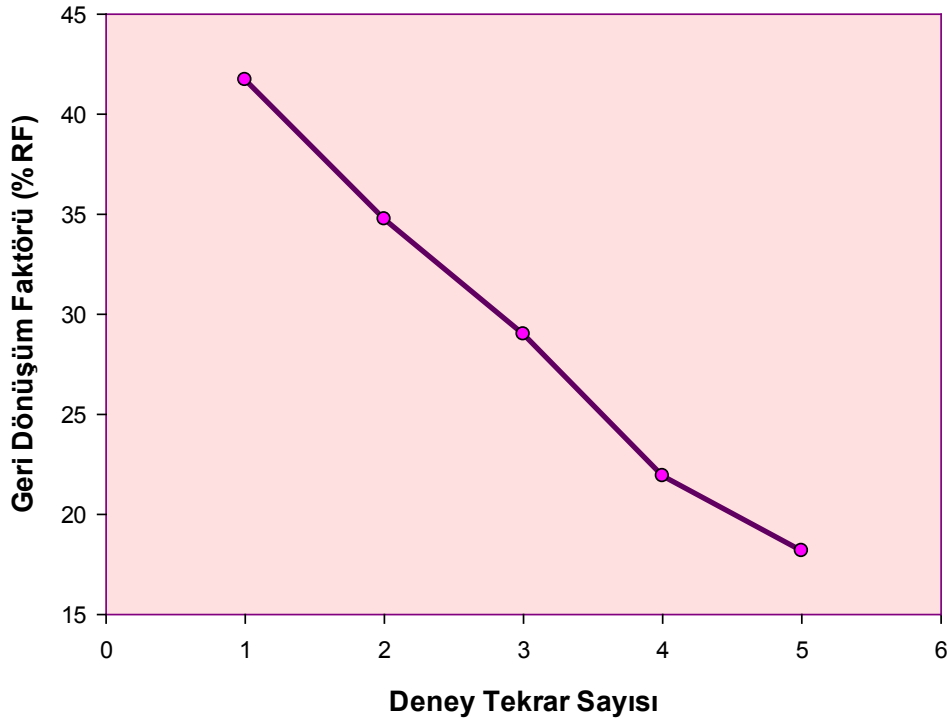
Karbon nano malzeme kullanılarak sentezlediğimiz membranın dayanıklılığını aydınlatabilmek için optimum deney şartları değiştirilmeden transport deneyleri tekrarlanmıştır. Karbon nano malzeme kullanılarak sentezlenirken membran ağırlığının %1'i kadar karbon nanotüp (multi-walled) kullanılmıştır. Sentezlenmiş olan karbon nanotüplü membran ile deneyler 5 kez tekrarlanmıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 8.17'de sunulmuştur. Bu veriler sonucunda en yüksek geri kazanım faktörü (RF) değeri 1. Deney tekrarı sonucunda elde edilmiştir.

Gerçekleştirdiğimiz deney sonuçları göstermiştir ki, polimer içerikli membran kararlılığı kompozit malzeme kullanılarak sentezlenen polimer içerikli membran kararlılığından daha yüksektir. Bu sebepten dolayı gerçekleştirdiğimiz tüm deneysel çalışma süresince polimer içerikli membran kullanılmıştır.

Tablo 39.208: Karbonnanotüp ile sentezlenen polimer içerikli membranın tekrar kullanımlarındaki kinetik veriler

Deney Tekrar Sayısı	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^7$ (mol/ m^2s)	Geri Kazanım Faktörü (RF) (%)
1	3,05	1,682	0,834	41,71
2	2,50	1,371	0,682	34,75
3	1,66	0,917	0,455	29,00
4	1,38	0,764	0,379	21,92
5	1,11	0,611	0,303	18,18

Donör faz: 0.10 M HCl'de 10 ppm simazin, membran bileşimi 1.75 mL 2-NPOE/1 g CTA, 0.008g karbonnanotüp multi-walled, 1.75 mL Aliquat 336, akseptör faz: 0.01 M NaOH, karıştırma hızı 500 rpm, Sıcaklık 298°K, Transport süresi 48 saat.



Şekil 40.41: Deney tekrar sayısı-RF grafiği

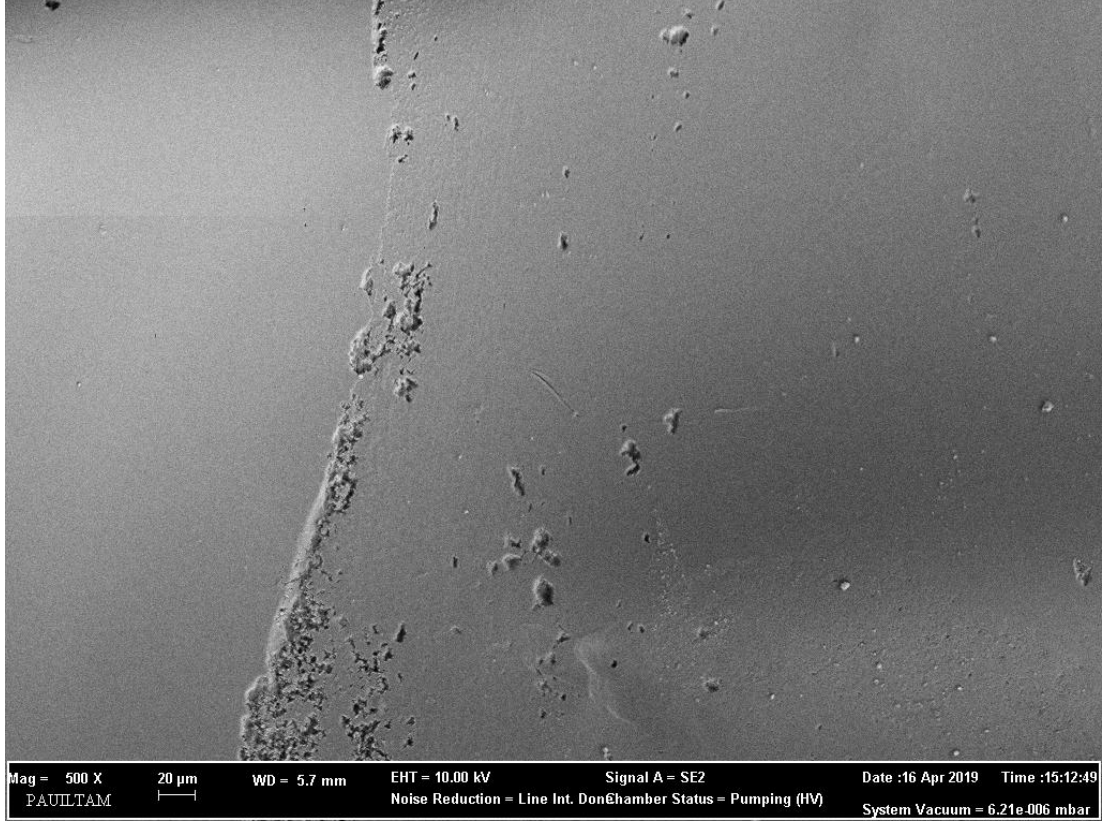
8.6 Yüzey Karakterizasyonu

İyi bir şekilde hazırlanmış polimer içerikli membranın ince, şeffaf ve homejen yapıda olması gerekmektedir. Polimer içerikli membranların önemli özelliklerinden biri de taşıyıcı maddenin polimer matrisi içerisindeki dağılımını belirleyen ve membranın transport verimliliğine büyük etkisi olan membran yapısında bulunan bileşenlerin mikroyapılarıdır. PIM'lerin yapısının ve morfolojisinin aydınlatılabilmesi için çeşitli teknikler kullanılmaktadır ve bu sebepten dolayı membranın mevcut olan morfolojik yapısını açığa çıkarabilmek adına çok sayıda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Membran çalışmalarında hedef alınan noktalar membran transport verimliliğinde yüksek sonuçlar elde edilmesi ve membranın geçirgenlik akı değerlerinin elde edilmesidir. Sonuç olarak membranın morfolojik yapısının belirlenmesi oldukça önemlidir (Almeida ve diğ. 2012). Gerçekleştirmiş olduğumuz deneysel çalışmalarımızda yüzey karakterizasyonu için SEM tekniği kullanılmıştır.

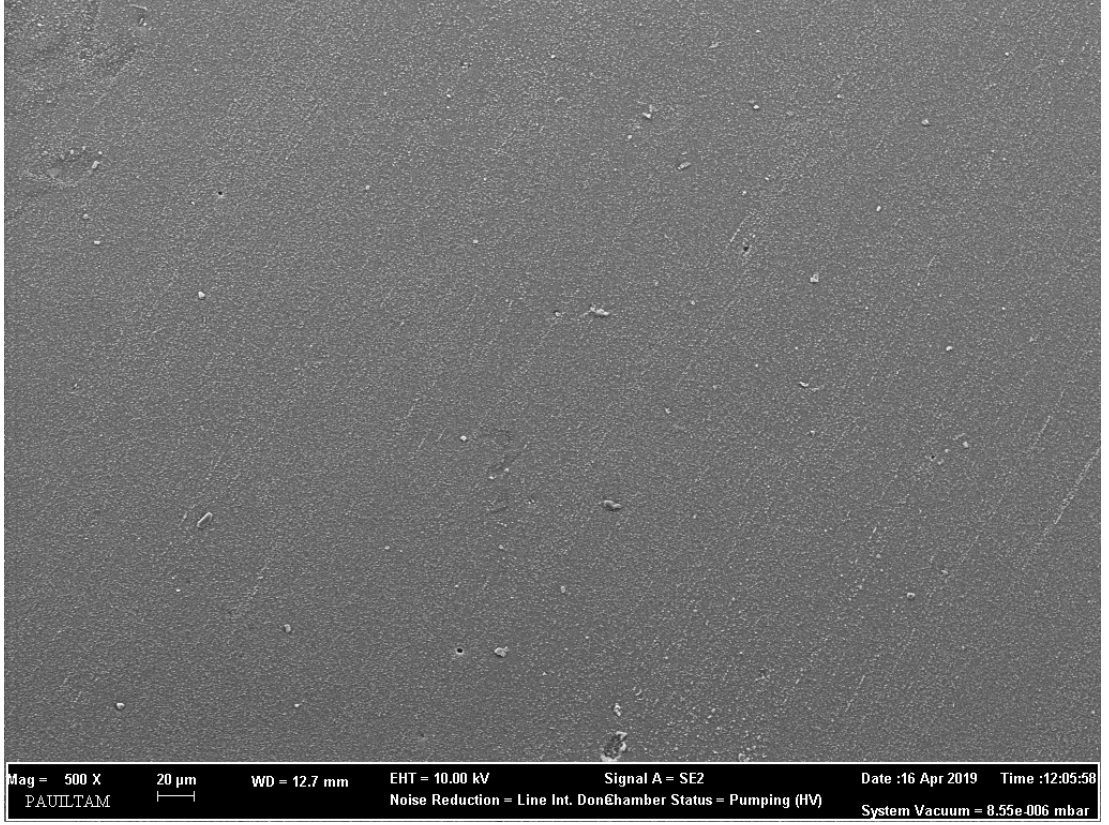
Polimer içerikli membranlar elde edilirken cam bir petri kabına dökülmelerinden dolayı membranın cama temas eden yüzeyi ile havaya maruz kalan yüzeyi birbirinden morfolojik olarak oldukça farklıdır. Bundan dolayı topografik görüntüler alınırken elde edilmiş olan membranın cam yüzey ile temas halinde olan tarafından görüntülerin alınması daha sağlıklı sonuçlar elde etmemizi sağlar. Membranlar oda sıcaklığında hazırlanmış olmalarına rağmen havaya maruz kalan kısımda çözücünün uzaklaşması nedeninden dolayı membranın topografik yapısı diğer yüzeyden farklı olacaktır.

Saf halde elde edilmiş CTA membranının SEM görüntüleri incelendiğinde gözenek yapılarının oldukça büyük olduğuna saptanmıştır ve gözenekli bir polimer matrisi olduğu sonucuna varılmıştır. Membran yapısına plastikleştirici (2-NPOE) ilavesinden sonra yoğun yapıda bir membran oluşmasından dolayı gözeneklerin kaybolduğu görülmüştür (Gherrou ve diğ. 2005). Bu sonucu yapmış olduğumuz taşıyıcı içermeyen membranın (CTA+2-NPOE) SEM görüntüsü alındığında oldukça uyum içerisinde olduğu Şekil 8.22'de görülmektedir. Şekil 8.23'de görüldüğü üzere membran yapısına taşıyıcı ilavesinden sonra kullandığımız taşıyıcının (Aliquat 336) sıvı formda olmasından dolayı yapıda homojen bir şekilde dağıldığını ve bu sebepten dolayı yüzey morfolojisinin pürüzsüzlük seviyesinde olduğu görülmektedir.

Şekil 9.24'de membranı fonksiyonlaştırmak adına yapıya ilave ettiğimiz carbon nanotüpün yüzey üzerinde oluşturduğu farklı katmanlar net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 42.43: Taşıyıcı içermeyen membrana (blank membran) ait SEM görüntüsü



Şekil 44.453: Aliquat 336 taşıyıcısını içeren membrana ait SEM görüntüsü



Şekil 46.474: Karbon nano tüp ile fonksiyonlaştırılmış polimer içerikli membrana ait SEM görüntüsü

9. BULGULAR

Gerçekleştirmiş olduğumuz deneysel çalışmalarımızda taşıyıcı madde olarak sentetik taşıyıcılar grubunda olan Aliquat 336 taşıyıcını kullanarak polimer içerikli membran aracılığıyla simazin herbisitinin transportu %62.51 verimlilikle gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada donör fazda simazin herbisiti için optimum taşıyıcı miktarını belirlemek amacıyla deneysel çalışmalar yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda (1 mL, 1.25 mL, 1.50 mL, 1.75 mL, 2.00 mL, 2.25 mL) Aliquat 336 taşıyıcısı membran yapısına ilave edilerek incelenen parametrelerde optimum taşıyıcı miktarı 1.75 mL Aliquat 336 olarak belirlenmiştir.

Polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda hedef madde olan simazin herbisiti farklı konsantrasyonlarda (5 ppm, 8 ppm, 10 ppm, 12 ppm ve 15 ppm) ve farklı asit türü (HCl, HNO₃, H₂SO₄) parametrelerinde incelenmiştir ve sonuç olarak optimum donör şartı 10 ppm simazin 0.1 M HCl olarak belirlenmiştir.

Her bir farklı parametre için hesaplanan geri kazanım faktörü hesaplanmıştır ve simazin herbisitinin transport verimliliğinde, donör fazın asit türü, akseptör fazın konsantrasyonu, taşıyıcı ve plastikleştirici miktarının çok etkin olduğu gözlemlenmiştir.

Yüksek toksisiteye sahip olan pestisitlerin, çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve uzaklaştırılması günümüzde çok fazla önem kazanmıştır. Bu nedenle gerçekleştirmiş olduğumuz polimer içerikli membran transport çalışmalarımızda, özellikle toksik bir pestisit çeşiti olan simazin herbisitinin etkili ve verimli bir şekilde ayrılmasının literatüre büyük katkı sağlayacağı düşüncesindeyiz.

10. KAYNAKÇA

Aguilar, M.I. HPLC of Peptides and Proteins Methods and Protocols. Totowa, New Jersey: Humana Press Inc. (2004).

Akman, Y. Ketenoğlu, O. Kurt, L. Düzenli, S., Güney, K. Ve Kurt, F. Çevre Kirliliği (Çevre Biyolojisi). Palme Yayıncılık, Ankara, 312 s. (2004).

Almeida, M.I. G.S. Cattrall, R. W., and Kolev, S.D. “Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)”, J. Membr. Sci.,415, 9-23, (2012).

Anonim. Guide to Codex Recommendations Concerning Pesticide Residues Part 1: General Notes and Guidelines Food and Agricultural Organisation, Roma (1986).

Argiropoulos, G. Cattrall, R.W., Hamilton, I.C., Kolev, S.D. and Paimin, R. “The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions”, J. Membr. Sci., 138(2), 279-285, (1998)

Arous, O. Kerdjoudj, H. and Seta, P. “Comparison of carrier-facilitated silver (I) and copper (II) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane”, J. Membr. Sci., 241(2), 177-185, (2004).

Benosmane, N., Guedioura, B., Hamdi, S. M., Hamdi, M. and Boutemur, B. “Preparation, characterization and thermal studies of polymer inclusion cellulose acetate membrane with calix 4 resorcinarenes as carriers”, Mat. Sci. & Eng. C- Materials for Bio. App. 30, 860-867, (2010).

Biberoğlu G. Kütle Spektrometresi ve Tıp Alanında Kullanımı. T Klin Tıp Bilimleri, 23:491-498 (2003).

Billymeyer , F.W. 1984. *Textbook of Polymer Science*, 3rd ed., Wiley, New York (1984)

Bloch, R. Finkelstein, A. Kedem O. And Vofsi, D., Atomic force microscope, Physics review Letters, 56:930 (1967).

Bradway DE, Moseman RF. Determination of urinary residue levels of the N-dealkyl metabolites of triazine herbicides. Journal of agricultural and food chemistry, 30:244- 247 (1982).

Burtis CA, Ashwood RA, Çeviri Editörü: Prof. Dr. Diler Aslan. Tietz Klinik Kimyada Temel İlkeler, 5.Baskıdan Çeviri (Palme) (2007).

Boyer R. Biochemistry Laboratory: Modern Theory and Techniques. Benjamin Cummings, San Francisco, A.B.D. 2009.

Cınar, M.O. Ülgen, S.D. Çubukçu, E. And Koçumlı. C. Molekül algılanma amaçlı atomik kuvvet mikroskobu tasarımı ve üretilmesi, Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, BİYOMUT, İstanbul, 230-23 (2005).

Costa LG. Toxic effects of pesticides. In: Klaassen CD, ed. Casarett and Doull's Toxicology the Basic Science of Poisons. 7th ed. New York: McGraw-Hill; 2008. p.883-930.

Cox, M. Solvent extraction in hydrometallurgy, in: J. Rydberg, et al.(Eds.), Solvent Extraction Principles and Practice, Marcel Dekker, Inc., New York (2004).

Curren, M.S.S., and King, J. W. "Solubility of triazines pesticides in pure and modified subcritical water" Anal. Chem. 73: 740-745 (2001).

Cussler, E. L. Aris, R. and Bhowan, A. "On the limits of facilitated diffusion", J. Membr. Sci., 43, 149-164, (1989).

Vasudevan, D. P. J. Dorley, X. Zhuang, Environ. Sci. Technol. 2001, 35, (2006).

Danesi, P.R. Reichley-Yinger, L. and Rickert, P.G. "Lifetime of supported liquid membranes: the influence of interfacial properties, chemical composition and water transport on the long-term stability of the membranes", J. Membr. Sci., 31(2/3), 117-145, (1987).

Delen, N. Fungusitler. Nobel Yayınevi, İzmir (2008).

Donna A. et al. Triazine herbicides and ovarian epithelial neoplasms. Scandinavian journal of work, environment and health, 15:47-53 (1989).

Dr. Ülkü Yücel - Ankara Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü.

Duffey, M.E. Evans, D.F and Cussler, E.L., Simultaneous of Metal Species by Emulsion Liquid Membranes, *J. Membr. Sci.* 3 (1) 1-14 (1978).

Elford, W.J. Principles Governing the Preparation of Membranes Having Graded Porosities. The Properties of 'Gradocol' Membranes as Ultrafilters, Trans. Faraday Soc. 33, 1094 (1937).

Elizarov GP. [Occupational skin diseases caused by simazine and propazine.] Vestnik dermatologij i venerologij, 46(2):27-29 (in Russian) (1972).

Ergün G. and Yenisey M., Fiberle güçlendirilmiş kompozit (FGK) sabit protezlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) ile değerlendirilmesi ve içeriklerinin element analizlerinin (EDS) yapılması, OMÜ Diş Hek. Fak. Derg, 7: 73-81 (2006)

Erkoç Ş. (ODTU Fizik Bölümü), “Karbon Nanoyapılar”, Bilim ve Teknik, Ocak (2001).

Ersoz. M. " Transport of mercury through liquid membranes containing calixarene carriers " *Advances in Colloid & Interface Sci.*, 134-135, , 96-104, (SCI) (2007).

Flory, P. J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca (1953).

G. J. O'Brien, Water Environ. Res. 64, 877 (1992).

Gardner, J.S. Walker, J.O. and Lamb, J.D. “Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes”, J. Membr. Sci., 229(1-2), 87-93, (2004).

Gherrou, A. Kerdjoudj, H., Molinari, R. and Seta, P. “Preparation and characterization of polymeric plasticized membranes (PPM) embedding a crown ether carrier application to copper ions transport”, Mater. Sci. Eng. C, 25(4), 436-443, (2005).

Gherrou, A. Kerdjoudj, H. Molinari, R., Seta, P. and Drioli, E. “Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport”, J. Membr. Sci. 228(2), 149157, (2004).

Gault V. A. and McClenaghan, N. H. Understanding Bioanalytical Chemistry. Principles and Applications. WileyBlacwell, Fabulous Printers Pte. Ltd., Singapore, 2009.

Gyves, J. and San Miguel, E.R. “Metal ion separations by supported liquid membranes”, Ind. Eng. Chem. Res., 38(6), 2182-2202, (1999).

Gyves, J. Hernandez-Andaluz, A.M. and Miguel, E.R.D.S. “LIX(R)-loaded polymer inclusion membrane for copper(II) transport. 2. Optimization of the efficiency factors (permeability, selectivity, and stability) for LIX(R) 84-I”, J. Membr. Sci. 268(2), 142-149, (2006).

Hajslova J. Pesticides Enviromental Contaminants in Food Ed: C.F., Moffat, K.J., Whittle, Sheffield Academic Pres, UK, 215-272 (1999).

Ho, W.S.W. and Poddar, T.K. ‘‘New Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Wastewater’’, *Environmental Progress*, 20, 40-52 (2001).

Homenauth O. P., M. B. McBride, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58, 347 (1994).

International Agency for Research on Cancer. Occupational exposures in insecticide application, and some pesticides. Lyon, 495-513 (IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 53) (1991).

Ivic D. Curative and eradivative effects of fungicides. In: Carisse O, ed. *Fungicides*. Rijeka: InTech; p.3-22 (2010).

İşlekel H. LC-Tandem MS-MRM Temel Araştırma ve Klinik Laboratuvarında Kullanım. Dokuz Eylül Üniversitesi Tıp Fakültesi. (<http://www.turkbiyokimyadernegi.org.tr/dosyalar/belgeler/kongre/huray-islekel.pdf>) (2011).

Merrill, J.P. The Artificial Kidney, *Sci. Am.* 205, 56 (1961).

Karaca, İ. R. Ay ve G. Karaca, ‘‘Pestisitlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkileri. *Hasad, Bitkisel Üretim*’’, 21(245): 86-89, (2005).

Kargıoğlu, A. http://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/bilim_ve_teknoloji/nanoteknoloji.asp, (2006).

Kaya A. Onac C. Surucu A. Karapinar E. Alpoguz H.K. Tabakci B., ‘‘Preparation of CTA-based polymer inclusion membrane using calix[4]arene derivative as a carrier for Cr(VI) transport’’, *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 79:103–111 (2014).

Kaya, A. Onac, C. Alpoguz, H.K. Atar, N. Yilmaz, A. ‘‘Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water’’, *Chemical Engineering Journal*, 283, 141-149, (2016).

Kawakatsu, T. Kikuchi Y. and Nakajima, M. Visualization of Microfiltration Phenomena Using Microscope Video System and Silicon Microchannels, *J. Chem. Eng. Jpn* 29 399(1996).

Kebiche-Senhadji, O. Tingry, S. Seta, P. and Benamor, M. ‘‘Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier’’, *Desalination*, 258, 59-65, (2010).

Kemperman, A.J.B. Bargeman, D. Vanden Boomgaard, T. and Strathmann, H. ‘‘Stability of supported liquid membranes: state of the art’’, *Sep. Sci. Technol.*, 31(20), 2733-2762, (1996).

Keen M.L. Gotch F.A. Cogan M.C. Schoenfeld P., "Dialyzers and Delivery Systems in Introduction to Dialysis", Churchill Livingstone, New York, 1-7 (1991).

Kim, J.S. Kim, S.K. Cho, M.H. Lee, S.H. Kim, J.Y. Kwon, S.G. and Lee, E.H. "Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group", *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 22(10), 1076-1080, (2001).

Kim, J.S. Kim, S.K. Ko, J.W. Kim, E.T. Yu, S.H. Cho, M.H. Kwon, S.G. and Lee, E.H. "Selective transport of cesium ion in polymeric CTA membrane containing calixcrown ethers", *Talanta*, 52(6), 1143-1148, (2000).

Kolev, S.D. Cattrall, R.W. Paimin, R. Potter, I.D. and Sakai, Y. Theoretical and experimental study of palladium (II) extraction into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta*, 413, 241-246 (2000).

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. "Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with amines as ion carriers", *J. Membr. Sci.*, 226(12), 143-150, (2005).

Kozłowski, C.A. and Walkowiak, W. "Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) ions across polymer inclusion membranes with tridecyl(pyridine) oxide and tri-n-octylamine", *Sep. Sci. Techn.*, 39(13), 3127-3141, (2004).

Kut D, Güneşoğlu C. "Nanoteknoloji ve Tekstil Sektöründeki Uygulamalar. *Tekstil Teknik* 1(2):224-30 (2005).

Li, N. N., US Patent No. 316194, Nov. 12 (1968).

Lonsdale, H.K. "Review: the growth of membrane technology" *J. Memb. Sci.*, 10, 81-181, (1982).

M.L. Keen and F.A. Gotch, *Dialyzers and Delivery Systems in Introduction to Dialysis*, M.C. Cogan, P. Schoenfeld and F.A. Gotch (eds) Churchill Livingstone, New York, NY, pp. 1-7 (1991).

Matsuoka, H. Aizawa, M. And Suzuki, S., Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.*, 7(1), 11-19 (1980).

Nghiem, L. D. Mornane, P. Potter, I. D. Perera, J. M. Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. "Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)", *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41, (2006).

Onac, C. "Polimer İçerikli Membranlar İle Bazı Metal Katyonlarının Yük Taşıyıcılı Ekstraksiyonu" Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, (2017)

Orr GR, Simoneaux BJ. Disposition of simazine in rats. Basle, Ciba-Geigy, (unpublished study submitted to WHO) (1986).

Pabby, A.K. Rizvi, S.S. H. and Sastre, A. M. "Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications" CRC Press Taylo & Francis Group, Boca Raton London, New York, (2015).

Pişkin, E. " Polimer Teknolojisine Giriş", İstanbul.(1987).

Puvvada, G.V.K. Liquid- liquid extraction of gallium from bayer process liquor using Kelex 100 in the presence of surfactants *Hydrometallurgy*, 52, 9-19 (1999).

R. Zsigmondy and W. Bachmann, "Über Neue Filter, Z. Anorg. Chem. 103, 119 (1918).

Rourke, O. M. Duffy, N. Marco, R. D. and Potter, I. "Electrochemical impedance spectroscopy "A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336", *Membranes* 1, 132148, (2011).

Saçak M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, (2010).

Sağlam H. Melen havzasında pestisit uygulamaları ve pestisitlerin biyolojik bozunma, yüzeysel akış ve sızma yüzdelerinin tahmini. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Yüksek Lisans Tezi, Ekim (2008).

Sastre, A.M. Kumar, A. Shukla, J.P. and Singh, R.K. "Improved techniques in liquid membrane separations: an overview", *Sep. Purif. Meth.*, 27(2), 213298, (1998).

Scindia, Y.M. Pandey, A.K. and Reddy, A.V.R. "Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods", *J. Membr. Sci.*, 249(1/2), 143-152, (2005).

Sears, J. K. Darby, J. R. *Technology of Pasticizers*, John Wiley & Sons, New York, p. 1174 (1982).

See, H.H. Stratz, S. and Hauser, P.C. "Electro-driven extraction across a polymer inclusion membrane in a flow-through cell" *J. Chromatogr. A*, 1300, 79-84, (2013).

See, H.H. and Hauser, P.C. "Electro-driven extraction of low levels of lipophilic organic anions and cations across plasticized cellulose triacetate membranes: Effect of the membrane composition", *J. Membr. Sci.*, 450, 147152, (2014).

See, H.H. and Hauser, P.C. "Electric field-driven extraction of lipophilic anions across a carrier-mediated polymer inclusion membrane", *Anal. Chem.*, 83(19), 7507-7513, (2011).

Simoneaux BJ, Sy A. Metabolism of simazine and its metabolites in female rats. Basle, Ciba-Geigy, (unpublished study submitted to the US Environmental Protection Agency, Washington, DC) (1971).

Snyder, L.R. Kirkland, J.J., Glajch, J.L. *Practical HPLC Method Development* (Second Edition). Canada: John Wiley & Sons, Inc. (2012).

Sugiura, M., Effect of polyoxyethylene n-alkyl ethers on carriermediated transport of lanthanide ions cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 27(2), 269-276 (1992).

Sugiura, S. M. Nakajima and M. Seki, Prediction of Droplet Diameter for Microchannel Emulsification, *Langmuir*, 18 3854 (2002).

Sugiura, S. M. Nakajima and M. Seki, Preparation of Monodispersed Emulsion With Large Droplets Using Microchannel Emulsification, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 515 (2002).

Sugiura, S. M. Nakajima, S. Iwamoto and M. Seki, Interfacial Tension Driven Monodispersed Droplet Formation From Microfabricated Channel Array, *Langmuir*, 17 556(2001).

Schroder, V. Herstellen von Ol-in-Wasser-emulsionen mit Mikroporösen Membranen, Ph.D-Thesis, Technische Hochschule, Karlsruhe, (1999).

Tayeb, R. Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S. and Seta, P. "Cd(II) transport across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A", *Sep. Purif. Technol.*, 42(2), 189-193, (2005).

Torrents A. S. Jayasundera, *Chemosphere* 35, 1549(1997).

Tripathi, R. Pandey, A.K., Sodaye, S., Tomar, B.S., Manohar, S.B., Santra, S., Mahata, K., Singh, P. and Kailas, S. "Backscattering spectrometry studies on metal ion distribution in polymer inclusion membranes", *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B*, 211(1), 138-144, (2003).

Varshney JG, Sondhia S. Weed Management. Introduction to Herbicides. National Research Centre for Weed Science (Indian Council of Agricultural Research)Maharajpur,Jabalpur,India.<http://nsdl.niscair.res.in/jspui/bitstream/123456789/559/1/Introduction%20to%20Herbicides%20%20Formatted.pdf> (Erişim tarihi: 25.07. 2016)

W.J. Kolf, New Ways of Treating Uremia, J. and A. Churchill, London (1947). Wang, L. Paimin, R. Cattrall, R.W., Wei, S. and Kolev, S.D. “The extraction of cadmium(II) and copper(II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membranes”, J. Membr. Sci., 176(1), 105-111, (2000).

Yanez, M. And Barbaros S.E., Changes in particle area measurements due to SEM accelerating voltage and magnification, Micros Res Tech. 61(5): 463-468 (2003).

Yang C, Hamel C, Vujanovic V, Gan Y. Fungicide: Modes of action and possible impact on nontarget microorganisms. Int Schol Res Net;Article ID 130289 (2011).

Yıldırım, E. Tarımsal Zararlılarla Mücadele Yöntemleri ve Kullanılan İlaçlar. Atatürk Üniv. Ziraat Fak. Yayınları, No:219, Erzurum, 350 s. (2008).

Yıldız A, Genç Ö, Bektaş S. Enstrümental Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara (1997).

Yıldız M. Gürkan O., Turgut C., Ünal G., Tarımsal Savaşımında Kullanılan Pestisidlerin Yolaçtığı Çevre Sorunları. TMMOB Ziraat Mühendisleri 6. Teknik Kongresi 3-7 Ocak, Ankara (2005).

Ware, G. W. The Pesticide Book. 5th ed. Thomson Publications, Fresno, CA. (2000).

Williams, R.A. Peng, Wheeler, S.J. D.A. Morley, N.C. Taylor, D. Whalley M. and Houldsworth, D.W., Controlled production of emulsions using a cross-flow membrane. Part II: industrial scale manufacture, Trans. Inst. Chem. Eng. 76 902(1998).

Zhang, L. J. L. Cattrall, R. W. and Kolev, S. D. “The use of a polymer inclusion membrane in flow injection analysis for the on-line separation and determination of zinc”, Talanta, 84, 1278-1283 (2011).

11. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Duygu ATAMAN

Doğum Tarihi: 20.05.1993

Doğum Yeri: ILICA

Mezuniyet: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

E-posta: duygu.ataman11@gmail.com