

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

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI HERBİSİT
TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMER İLKER DOĞRUL

DENİZLİ, TEMMUZ - 2022

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



**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI HERBİSİT
TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖMER İLKER DOĞRUL

DENİZLİ, TEMMUZ - 2022

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.

Ömer İlker DOĞRUL

ÖZET

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR İLE BAZI HERBİSİT
TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÖMER İLKER DOĞRUL
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI:DOÇ. DR. AHMET KAYA)

DENİZLİ, TEMMUZ - 2022

Bu çalışmada, oldukça toksik bir herbisit olan s-triazin türevlerinden atrazinin polimer içerikli membranlar yoluyla sucul ortamdan uzaklaştırılması incelenmiştir. Polimerik membran hazırlanırken temel polimer olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE) ve taşıyıcı olarak ise Aliquat 336 kullanılarak atrazinin donör fazdan akseptor faza taşınımı ve taşınım kinetiği çalışılmıştır. Gerçekleştirilen transport işlemi sonunda atrazin derişimi LC/MS-MS ile kromatografik olarak tayin edilerek, hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P) ve akı (J) gibi kinetik verilerin yanında geri kazanım faktörü de hesaplanmıştır.

Optimum membran bileşimi tayin edilerek başlanan deneylerde ayrıca plastikleştirici türü, atrazin derişimi, donör ve akseptor faz derişimleri gibi farklı parametrelerin transport olayına etkileri incelenmiştir. En uygun kompozit bileşimine polimerik membranda 1,50 mL Aliquat-336/1,50 mL 2-NPOE/1 g CTA kullanıldığında ulaşılmıştır. Kütlece %25,77 CTA, %40,23 2-NPOE ve %34 Aliquat-336 içeren bu membran kompoziti ile 48 saatte gerçekleştirilen transport işlemi sonucunda donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdesi %61,12 olarak belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Atrazin, Herbisitler, Aliquat 336, Polimer içerikli membranlar, Membran teknolojisi

ABSTRACT

TRANSPORT AND RECOVERY OF SOME HERBICIDE DERIVATIVES BY POLYMER INCLUSION MEMBRANES

MSC THESIS

ÖMER İLKER DOĞRUL

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMISTRY

(SUPERVISOR: DOÇ. DR. AHMET KAYA)

DENİZLİ, JULY 2022

In this study, removal of the atrazine, a derivative of highly toxic herbicide s-triazin, from aquatic environment via polymer-based membranes has been studied. Transportation of atrazine from donor phase to acceptor phase and transportation kinetics have been studied through using cellulose triacetate as base polymer, 2-Nitrophenyl octyl ether (2-NPOE) as the plasticiser and Aliquat 336 as the carrier during the preparation of polymeric membrane. At the end the transportation process, kinetic data such as rate constant (k), coefficient of permeability (P) and flux (J) along with the factor of reacquisition have been calculated through chromatographically analysing atrazine concentration with LC/MS-MS.

In the experiments, which started by determining the optimum membrane composition, the effects of different parameters such as plasticizer type, atrazine concentration, donor and acceptor phase concentrations on transport were investigated. The optimum composite composition was achieved when using 1,50 mL Aliquat-336/1,50 mL 2-NPOE /1 g CTA in the polymeric membrane. The percentage of atrazine removed from the donor phase was determined as 61,12% as a result of the transport process performed in 48 hours with this membrane composite containing 25,77% CTA, 40,23% 2-NPOE and 34% Aliquat-336 by mass.

KEYWORDS: Atrazine, Herbicide, Aliquat 336, Polymer Inclusion Membranes, Membrane Technology

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	2
2. MEMBRANLAR	10
2.1 Membranların Tanımı.....	10
2.2 Membranların Sınıflandırılması	10
2.2.1 Modül Tasarım Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırma.....	10
2.2.2 Taşıma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılma	11
2.2.2.1 Basit Taşıma	11
2.2.2.2 Kolaylaştırılmış veya Taşıyıcı Aracılı Taşıma.....	12
2.2.2.3 Aktif Taşımacılık	12
2.2.3 Uygulamalara Göre Sınıflandırma	13
2.2.4 Taşıyıcı Tipine Göre Sınıflandırma	13
2.2.5 Membran Destek Tipine Göre Sınıflandırma	13
2.3 Gelişmiş Fonksiyonel Polimer Membranlar.....	14
2.4 Membran Teknolojisi	15
2.4.1 Membran Prosesleri ve Ayırma Mekanizmaları	15
2.4.2 Gelişmiş Fonksiyonel Polimer Membranların Performansı	17
2.4.2.1 Gözeneksiz Bariyerler İçin Geliştirilmiş Seçicilik ve Geçirgenlik.....	17
2.4.2.2 Gaz Ayırma	17
2.4.2.3 Membran Adsorberler	18
3. SIVI MEMBRANLAR.....	20
3.1 Destekli Sıvı Membranlar.....	20
3.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar.....	21
3.3 Polimer İçerikli Membranlar	22
3.3.1 Plastikleştiriciler	25
3.3.2 Taşıyıcılar	27
3.4 Polimer İçerikli Membranlarla Metal Taşınması	30
4. PESTİSİT TANIMI.....	31
4.1 Pestisit Üretimi ve Uygulama Tarihi	32
4.2 Pestisit Uygulamasının Yararları ve Riskleri	33
4.3 Pestisit Kirliliğinin Dünya Çapındaki Durumu	34
4.4 Çevrede Pestisit Kirliliği	35
4.4.1 Toprak Kirliliği	35
4.4.2 Su Kirliliği	35
4.4.3 Atmosferik Kirlilik	35
4.4.4 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkisi	36
4.5 Pestisit Üretimin ve Tüketiminin Gelecekteki Trendleri	36

5. ATRAZİN	38
5.1 Atrazin Nedir?	38
5.2 Atrazinin Zararları	40
5.2.1 Kanserojenik	41
5.2.2 Endokrin Bozulması	42
5.2.3 Atrazinin Toprağa Zararı	42
5.2.4 Atrazinin Sucul Ortama Zararı	43
6. DENEYSEL	44
6.1 Kullanılan Kimyasallar.....	44
6.2 Kullanılan Cihazlar.....	44
6.3 Polimerik Membran Hazırlama	44
6.4 Transport Deneyi Düzenegi.....	45
6.5 Polimer İçerikli Membran Transport Süreci.....	46
6.6 Atrazinin Kantitatif Tayini	47
6.7 Atrazinin Transport Proses Kinetiği	49
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	53
7.1 Membran Optimizasyonu	53
7.2 Taşıyıcı Miktarının Taşıma Verimine Etkisi.....	55
7.3 Plastikleştiric Türü Etkisi	57
7.4 Donör Faz Atrazin Derişiminin Etkisi.....	59
7.5 Donör ve Akseptör Faz Çözelti Derişimlerinin Etkisi	60
8. KAYNAKLAR	63
9. ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerin üç konfigürasyonu.	11
Şekil 2.2: Sıvı membranlar boyunca çözünen taşınımın şematik mekanizması	12
Şekil 2.3: Farklı membranadsorber türleri belirli maddeler için benzeşim ve dinamik bağlama kapasiteleri.....	19
Şekil 3.1: Emülsiyon sıvı membran prosesinin şematik gösterimi	21
Şekil 3.2: Bazı polimer ve yapıları.....	25
Şekil 3.3: Literatürde yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler.....	27
Şekil 3.4: Yaygın kullanılan taşıyıcılar ve yapıları.....	28
Şekil 5.1: Atrazinin kimyasal yapısı	38
Şekil 6.1: Transport deney düzeneği.....	46
Şekil 6.2: Atrazin LC ve MS Spektrumları.....	48
Şekil 6.3: Atrazinin kalibrasyon grafiği.....	49
Şekil 6.4: Optimum şartlar için $\ln(C/Co)$ -t verileri.....	51
Şekil 7.1: Atrazin taşınması için plastikleştirici miktarı-P,J grafiği	54
Şekil 7.2: Farklı Aliquat-336 miktarlarına sahip polimerik membranlar için $\ln(C/Co)$ -t grafiği.....	57
Şekil 7.3: Plastikleştirici türüne karşı k,P,J grafiği	58
Şekil 7.4: Donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdesine karşı zaman grafiği .	60
Şekil 7.5: HCl ve NaOH derişimine karşı % RF grafiği	62

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Pasif taşıma yoluyla ayrımlar için membranların ve membran proseslerinin sınıflandırılması.....	16
Tablo 3.1: Polimer içerikli membranların üretiminde en sık kullanılan malzemeler ve buharlaşma süreleri.....	24
Tablo 4.1: Dünya genelinde pestisit tüketiminin değişimleri	33
Tablo 5.1: s-Triazin türevleri	40
Tablo 6.1: Optimum şartlar için hız sabitini hesaplamak için kullanılan veriler	51
Tablo 6.2: Optimum şartlardaki çalışmadan hesaplanan kinetik veriler.....	52
Tablo 7.1: Atrazin taşınması etkisi.....	54
Tablo 7.2: Taşıyıcı miktarının transport verimine etkisi.....	56
Tablo 7.3: Plastikleştirici türü etkisi	58
Tablo 7.4: Dönör faz atrazin derişiminin taşıma olayına etkisi	59
Tablo 7.5: Donör ve akseptör faz derişimlerinin etkisi.....	61

SEMBOL LİSTESİ

2-NPOE	:	2-nitrofeniloktil Eter
AA	:	Anakadrik Asit
AB	:	Avrupa Birliği
AAT	:	Atıksu Arıtma Tesis
ABD	:	Amerika Birleşik Devletleri
ACP	:	4-amino-2-koloropridin
AFM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
AGU	:	Membran Ticari Adı
Aliquat 336	:	Trioktil Metilamonyum Klorür
BBPA	:	Bis (1-bütül pentil) Adibat
BET	:	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	:	Barrett-Joyner-Halenda
BLM	:	Bulk Sıvı Membran
BPA	:	Bisfenol A
CAP	:	Selüloz Asetat Propiyonat
CAS	:	ABD Kimyasal Özler Servisi
CAT	:	Katalaz
CJMA-3	:	Membran Ticari Adı
CONAMA	:	Brezilya Ulusal Çevre Konseyi
CTA	:	Selüloz Triasetat
CTB	:	Selüloz Tribenzoat
D	:	Diyaliz
D2EHAG	:	N-[N, N-di (2-etilheksil) aminokarbonilmetil] Glisin
D2EHPA	:	Di-2-(etilheksil) Fosforik Asit
DBS	:	Dibütül Sebakat
DDT	:	[2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1,1- trichloroethane]
DEHA	:	Bis (2-etilheksil) Adibat
DNA	:	Deoksiribo Nükleik Asit
DOP	:	Dioktil Ftalat
DOPT	:	Dioktil Teraftalat
ED	:	Elektrodiyaliz
EDC	:	Kaliks[4]aren
EDC-PIM	:	Kaliks[4]aren Emdirilmiş Polimer İçerikli Membran
EDTA	:	Etilendiamintetraasetikasit
ELM	:	Emülsiyon Sıvı Membran
EPA	:	Çevre Koruma Ajansı
EU	:	Avrupa Birliği
FTIR	:	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
GC/MS	:	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
GHG	:	Düşük Sera Gazı
GS	:	Gaz Ayırma
HA	:	Hümik Asit
HCB	:	Hekzaklorobenzen
HCH	:	Hekzaklorosikloheksan
HCl	:	Hidroklorik Asit
HNO₃	:	Nitrik Asit
ILM	:	Hareketsiz Sıvı Membran

IUPAC	:	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği
LIB	:	Lityum İyon Piller
LM	:	Sıvı Membran
MB	:	Metilen Mavisi
MCL	:	Maksimum Kirletici Seviyesi
MF	:	Mikrofiltrasyon
MWCNT	:	Çok Duvarlı Karbon Nanotüpler
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
NF	:	Nanofiltrasyon
NPPE	:	Nitrofenil Pentil Eter
NRDC	:	Doğal Kaynak Savunma Konseyi
O/W/O	:	Yağ-Su-Yağ
OCF	:	Organoklorlu Pestisitler
OMB	:	Beyaz Saray Yönetim ve Bütçe Dairesi
ONPPE	:	o-nitrofenil Pentil Eter
PAN	:	Poliakrilonitril
PBAT	:	Poli (bütilen adipat kotereftalat)
PIM	:	Polimer İçerikli Membran
PIMED	:	Polimer İçerikli Membran Elektrodializi
POD	:	Peroksidaz
POP	:	Kalıcı Organik Kirleticiler
PV	:	Gözeneksiz Pervoporasyon
PVC	:	Polivinilklorür
PVDF	:	Polivinil Diflorür
PVDF-HFP	:	Poli(viniliden florür-ko-hekzafloropropilen)
RO	:	Ters Osmoz
SCN	:	Tiyosiyanat
SLM	:	Destekli Sıvı Membran
SOD	:	Süperoksitdimutaz
SPE	:	Katı Fazlı Ekstraksiyon
T2EHP	:	Tris-(2-etilheksil) Fosfat
TBP	:	Tributilfosfat
TBEP	:	Tris (2-bütoksi etil) Fosfat
THC	:	Toplam Hemosit Sayısı
TIOA	:	Triizooktilamin
TOA	:	Trioktilamin
UF	:	Ultrafiltrasyon
UV	:	Ultraviyole
WHO	:	Dünya Sağlık Örgütü
W/O/W	:	Su-Yağ-Su
WSSV	:	Kerevit Beyaz Nokta Virüs Sendromu

ÖNSÖZ

Doğamız ve doğal kaynaklarımız adına faydalı olabilmek için başladığımız bu tez çalışmamız boyunca bilgi ve desteğini esirgemeyen, tez danışmanım ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca göstermiş oldukları destek ve yardımları için hocalarım Sayın Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ'a, Sayın Prof. Dr. Emin KARAPINAR'a, Sayın Doç. Dr. Canan ONAÇ'a, Sayın Doç. Dr. Üyesi Aykut DEMİRÇALI'ya teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım boyunca her zaman verdikleri destek ve motivasyon için çok sevdiğim babam Ali DOĞRUL, annem Hatice DOĞRUL'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca zamanlarından aldığım çok sevgili eşim Fatma DOĞRUL'a ve canım kızım Zeynep Duru DOĞRUL'a destek ve anlayışları çok teşekkür ederim.

İş hayatımda gerekli anlayışı gösteren, çevreci düşünceyle tüm bilgi ve becerisini karşılıksız aktaran müdürüm Çevre Yük. Müh. İbrahim EREŞME'ye ayrıca teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Günümüzde tarımsal faaliyetlerde bitkileri olumsuz etkileyen zararlılara karşı kullanılan kimyasallar, hastalıklara ve haşereden kaynaklı kayıplara karşı yaşanabilecek zararlarının önüne geçmede en önemli yöntemlerden birisidir. Tespit edilen zararlılara uygun kimyasal kullanılması üretimde yüksek verim alınmasını sağlamaktadır.

Ancak, haşerelerle mücadelede kullanılan kimyasalların yani tarım ilaçlarının aşırı ve bilinçsiz kullanımı, yeterince denetlenmemesi ya da bu tarım ilaçlarını üreten fabrikaların atıklarının arıtılmadan su kaynaklarına boşaltılması, zamanla toprakta, su kaynakları ve su havzalarında birikimlere ve kirliliğe neden olması kaçınılmazdır. Sebep olan bu kirlilik, topraktaki ve su kaynaklarındaki sürdürülebilirliği olumsuz etkileyecek, bunun yanında insani tüketim amaçlı içme suyu ihtiyacını karşılayan su kaynaklarının kirlenmesine de sebep olacaktır.

Çevre kirliliğinin önlenmesinde ilk yöntem, kirliliği oluşturan faktörleri engellemek, eğer engellenemiyorsa kaynağında ayırmaktır ya da zararlı olan yerine zararsız ya da daha az zararlı olanı kullanmaktır. Bunların da yetersiz geldiği durumlarda arıtma yöntemleri devreye girmektedir. Ülkemizde yürürlükte olan 2872 sayılı Çevre Kanunu'na bağlı 31.12.2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete'de (14.01.2020/31008 Resmi Gazete ile Değişik) yayımlanarak yürürlüğe giren Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği Tablolarında yer alan değerlerde pestisitlere ait herhangi bir sınır değeri bulunmamaktadır.

Bir membran, iki bölme arasında maddelerin taşınmasını düzenleyen seçici bir bariyer görevi gören iki bitişik faz arasındaki bir ara fazdır. Biyokimya mühendisliğindeki diğer birim işlemlerine kıyasla membran teknolojisinin temel avantajları, bu benzersiz ayırma prensibi ile yani membranın taşıma seçiciliği ile ilgilidir. Membranlarla ayırmalar katkı maddesi gerektirmez ve düşük miktarlarda ve diğer termal ayırma işlemlerine kıyasla düşük enerji tüketiminde izotermal olarak gerçekleştirilebilir. Ayrıca, membran süreçlerinin ölçeklendirme ve küçültme

işlemlerinin yanı sıra diğer ayırma veya reaksiyon süreçlerine entegrasyonları kolaydır (Ulbricht 2006).

Biyolojik membranlar ve nihai teknik fizibilite hakkındaki uzun bir araştırma döneminden sonra, membran teknolojileri artık endüstriyel olarak etkileyici derecede kullanılmaya başlanmıştır. Membran uygulamaları, tıptan kimya endüstrisine kadar oldukça çeşitlidir ve en önemli endüstriyel pazar segmentleri 'tıbbi cihazlar' ve 'su arıtma'dır. Sentetik membranların dünya çapındaki satışının 2 milyar ABD dolarının üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Ulbricht 2006).

1.1 Litaratür Özeti

Sucul ortamlarda metal biyoyararlanımının değerlendirilmesinde metal türleme çalışmaları büyük önem taşımaktadır. İşlevselleştirilmiş membranlar, metal kimyasal türleşmesini gerçekleştirmek için basit bir araçtır. Alcalde ve diğ. (2021), tarafından yapılan çalışmada, polimer selüloz triasetat (CTA), taşıyıcı di-(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ve plastikleştirici 2-nitrofeniloktil eterden (2-NPOE) yapılmış bir polimer içerikli membran (PIM) hazırlandı ve test edildi. Zn ve Cu kompleksleştirme çalışmaları için bir sensör olarak 0,01 M HNO₃ akseptör çözeltisine sahip bir cihaza dahil edilen bu PIM'in serbest metal iyonlarını etkili bir şekilde taşıdığı gösterilmiştir ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) gibi iki değerli metalik iyonlarla kararlı kompleksler oluşturan ligandların varlığının ve hümik asit (HA), besleme fazında artan metal fraksiyonu nedeniyle metallerin alıcı fazda birikmesini büyük ölçüde etkilediği görülmüştür. Ayrıca, doğal sularda bulunan majör iyonların etkisi araştırılmış ve kalsiyum varlığının ne Zn ne de Cu birikimini azaltmadığı bulunmuştur. Sonuç olarak, PIM sensörü, Zn kirliliğinden etkilenen bir nehir suyundaki metal kompleksleşmesini değerlendirmek için başarıyla kullanılmıştır (Alcalde ve diğ. 2021).

Endüstriyel atık sularda ağır metallerin bir arada bulunması yaygın bir sorundur. Ağır metaller biyolojik olarak parçalanamazlar ve işlenmediklerinde çevrede kalabilirler. Bu nedenle insan sağlığını ve çevreyi korumak için metallerin atık sulardan uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca, bu kirleticiler genellikle farklı bileşimlere ve özelliklere sahiptir. Genellikle metal işleme, geleneksel yöntemlerle yapılır ancak geleneksel yöntemlerin dezavantajları nedeniyle yeni işlemler geliştirilmiştir. Özellikle

son 20 yılda polimer içeren membranlar üzerine çalışmalar yapılmakta ve metal iyonlarının taşıma performansları araştırılmaktadır. Polimer içeren membranların potansiyeli ve performansı nedeniyle hem iyon değiştirme hem de sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerinden daha uygun bir işlemdir. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde polimer içerikli membranların performansının beklenenden daha yüksek olduğu ve ayrıca üretim koşulları incelendiğinde polimer içerikli membranın diğer işlemlere göre daha avantajlı olduğu görülmektedir (Keskin ve diğ. 2021).

Sucul sistemlerde farmasötiklerin ve endokrin bozucu bileşiklerin varlığı büyük bir endişe kaynağıdır. Bu bileşiklerin oluşumu, akıbeti ve potansiyel toksisitesi bilim camiasının ilgisini çekmiştir. Yüksek çözünürlükleri ve düşük uçuculukları nedeniyle su sistemlerinde yaygındır ve atık su arıtma tesisleri (AAT) bu kirleticiler için ana rezervuardır. Konvansiyonel Atıksu Arıtma Tesisleri, bu kirleticileri tamamen ortadan kaldıramadıklarını göstermiştir; bu nedenle, geleneksel sistemin gecikmelerini telafi etmek için farklı gelişmiş arıtma süreçleri araştırılmıştır. Olasupo ve Suah (2021) tarafından yapılan çalışmanın sonucu, kirleticilerin sayısını azaltmak için gelişmiş arıtma süreçleri kullanılarak yapılan önemli iyileştirmeleri ortaya çıkarmış, bununla birlikte, bazı kirleticilerin refrakter olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle, çeşitli gelişmiş arıtma proseslerinin değiştirilmesine veya ilave arıtma proseslerinin kullanılmasına ihtiyaç vardır. Polimer içeren membranlar (PIM'ler), kirleticileri sudan ayırmada oldukça verimli olan bir sıvı membran teknolojisidir. Ağır metallerin ve besin maddelerinin su sistemlerinden uzaklaştırılması için geniş çapta çalışılmıştır. Bununla birlikte, farmasötik olarak aktif bileşikleri su sistemlerinden uzaklaştırmak için PIM'lerin kullanımını araştıran sadece birkaç çalışma bulunmaktadır (Olasupo ve Suah 2021).

Atrazin, potansiyel bir çevresel endokrin bozucu olarak kabul edilir ve hayvanlar üzerinde çeşitli toksik etkiler gösterir. Sucul ekosistemlerde büyük bir etkiye sahiptir, ancak kabuklularda immünotoksitesini hakkında çok az çalışma vardır. Yapılan çalışmada, 0,5 mg/L ve 5 mg/L atrazin maruziyetinden sonra bağışıklık toksisitesini değerlendirmek için *Procambarus clarkii* türü tatlı su kereviti kullanılmıştır. Yang ve diğ. (2021), tarafından yapılan deney boyunca 5 mg/L atrazin maruziyetinde toplam hemosit sayısında (THC) önemli bir düşüş gözlemlendi. Süperoksit dismutaz (SOD), peroksidaz (POD) ve katalaz (CAT) dahil olmak üzere

antioksidan enzimlerin aktiviteleri önemli ölçüde inhibe edildi. 144 saat süreyle 5 mg/L atrazin maruziyetinden sonra, tübüller arasındaki bağlantıların kaybolması ve karaciğer tübüllerindeki vakuollerin artmasıyla kerevit epatopankreasının bütünlüğü bozuldu. Atrazin maruziyetinden sonra hepatopankreasta farklı immün genlerin nispi ekspresyon seviyeleri ölçüldü. Bu genlerin çoğu bastırılmış ve belirli bir doza bağlı etki sergilemiştir. Kerevit beyaz nokta sendromu virüsü (WSSV) replikasyonu sonuçları, kastaki virüs miktarının önemli ölçüde daha yüksek olduğunu ve 5 mg/L seviyesinde diğer gruplara göre daha yüksek bir ölüm oranı sergilediğini göstermişlerdir (Yang ve diğ. 2021).

Katyonik boyalar, tekstil ve diğer ilgili endüstrilerde yaygın olarak kullanılan renklendiricilerdir. Bu boyalar deniz yaşamı için oldukça zehirlidir ve endüstriyel atıkların büyük bir bölümünü oluşturur. Minhas ve diğ. (2021) tarafından yapılan çalışmalarda, kaliks[4] aren (EDC) emdirilmiş polimer içeren membranın (PIM) ester türevinin sentezi raporlandı ve iki sulu faz arasında katyonik boyaların transferi için kullanıldı. EDC, model katyonik boya olarak metilen mavisi (MB) kullanırken iş planı, log/log grafiği ve Benesi-Hildebrand yöntemleri ile ortaya konduğu gibi 1:1 oranına sahip katyonik boyalarla içerikli kompleksi oluşturur. EDC, EDC-PIM sentezi için bir baz polimer olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE) ile taşıyıcı olarak kullanıldı. Membranlar Fourier Dönüşümü Kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Brunauer–Emmett–Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) analizi ile karakterize edildi. Sentezlenen PIM'in ekstraksiyon performansı, model katyonik boya olarak MB kullanılırken donör ve alıcı fazların pH'ı, sıcaklık, karıştırma hızı ve EDC ve boya konsantrasyonu dahil olmak üzere farklı harici parametreler değiştirilerek optimize edildi. EDC'siz-PIM'den 4,5 kat daha fazla olan optimize edilmiş koşullar altında %90'dan fazla ekstraksiyon elde edildi. EDC-PIM'in ekstraksiyon verimliliği, ekonomik endüstriyel uygulamalar bağlamında yeniden kullanılabilirlik potansiyelini gösteren on ardışık döngüden sonra benzer kalmıştır. Son olarak, sentezlenen EDC-PIM, gerçek endüstriyel atıklardan optimize edilmiş koşullarda diğer katyonik boyaların (temel kırmızı ve nil mavisi) seçici ekstraksiyonu için kullanıldı. EDC-PIM'in ekstraksiyon verimliliği tüm durumlarda tekrarlanabilirdi. EDC-PIM'in yeniden kullanılabilirliği ve kararlılığı, onu endüstriyel

atıklardan katyonik boyaların uzaklaştırılması için mükemmel bir aday yaptığı ifade edilmiştir (Minhas ve diğ. 2021).

Mwakalesi ve Potter (2021), ortaya çıkan birçok organik kirletici, çevresel olarak ilgili pH'da katyonik kalıntılar olarak bulunduğunu bildirmiş, bu tür kalıntıları çevresel sulardan uzaklaştırmak için ekonomik olarak uygulanabilir ve sağlam yöntemler geliştirmeye ihtiyaç olduğunu ifade etmiştir. 4-amino-2-kloropiridin (ACP), parakuat ve diquat'ın ekstraksiyonu ve taşınması için asidik bir taşıyıcı olarak kaju fıstığı kabuklarından elde edilen anakardik asit (AA) içeren polimer içerikli membranlarının (PIM'ler) kullanıldığı bildirilmiştir. Membran hazırlamak için polimer olarak selüloz triasetat (CTA), plastikleştirici olarak 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE), taşıyıcı olarak AA ve değiştirici olarak 1-dodekanol kullanılmıştır. Ağırlıkça %30 CTA, ağırlıkça %40 2-NPOE, ağırlıkça %10 AA ve ağırlıkça %20 dodekanolden oluşan optimal bir bileşim, ACP'nin taşınması için $364 (\pm 16) \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$ lik bir başlangıç akısı elde edilmiştir. AA'nın ekstraksiyon performansı, benzer bileşimdeki PIM'lerde yaygın olarak kullanılan bir asidik taşıyıcı olan bis-(2-etilheksil) fosforik asit ile karşılaştırılmıştır. AA kullanan PIM'ler ayrıca her biri 500 µg/L'de ACP, paraquat ve diquat'ın rekabetçi geri kazanımı için bir çevresel su örneğine başarıyla uygulanmıştır. Bitkilerden elde edilen kimyasalların aktif reaktifler olarak kullanılmasının, su iyileştirme yöntemleriyle ilişkili yeşil kimya kimlik bilgilerini geliştirmek için etkili bir strateji olduğu gösterilmiştir.

Polimer içerikli membranlara (PIM'ler) dayalı ayırma, kullanılan özütleyicilerin miktarını azaltarak ve seyrelticilerin kullanımını pratik olarak ortadan kaldırarak geleneksel solvent ekstraksiyonu için çekici bir yeşil alternatif sunar. Mikro polimer içerikli boncukları (µPIB'ler) bileşim olarak PIM'lere benzer ve neredeyse aynıdır, ancak daha hızlı ekstraksiyon ve geri ekstraksiyona yol açan önemli ölçüde daha yüksek spesifik yüzey alanı ile karakterize edilirler. µPIB'ler özütleyici olarak di-(2)-etilheksil fosforik asit (D2EHPA) (ağırlıkça %30–80) ve poli(vinil klorür) (PVC) veya poli(viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDF-HFP) (70–20 wt) baz polimer olarak yeni bir faz inversiyon mikroakışkan yöntemiyle üretildi ve ilk kez La^{+3} ekstraksiyonuna uygulanmıştır. Kararlı, homojen ve küresel µPIB'ler üreten en yüksek D2EHPA konsantrasyonunun ağırlıkça %60 D2EHPA olduğu bulunmuştur. La^{+3} , pH 2,5'te sulu besleme solüsyonlarından bu µPIB'lere verimli bir şekilde

ekstrakte edilebilir ve ardından 0,3 M sülfürik asit alıcı solüsyonda kantitatif olarak geri ekstrakte edilebilir olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlar, yeni geliştirilen μ PIB'lerin La^{+3} 'ün ayrılması için uygunluğunu açıkça göstermektedir (Croft ve diğ. 2021).

Taşıyıcı olarak yaygın iyonik sıvı metiltrioktilamonyum klorür (Aliquat 336) ve temel polimer olarak selüloz triasetat (CTA) içeren bir polimer içerikli membran (PIM), florürü doğal sulardan uzaklaştırmak için ilk kez kullanılmıştır. Taşıyıcının anyon değişim özelliklerinden dolayı, alıcı faz olarak 1 M NaCl çözeltisi kullanılmıştır. PIM bileşimine tributil fosfat (TBP) eklenmesinin membran performansını arttırdığı bulunmuştur. %30 CTA, %50 Aliquat 336 ve %20 TBP'den (kütle olarak %) oluşan bir PIM kullanılarak klorür ve sülfat gibi diğer iyonların etkisi ve pH'ın etkisi dahil olmak üzere çeşitli parametreler araştırılmıştır. Yalnızca besleme fazı yüksek miktarlarda klorür içerdiğinde (florürden 10 kat daha yüksek konsantrasyon) PIM'in verimliliğinde hafif bir düşüş gözlenmiştir (%85 defloridasyon). Burada geliştirilen ayırma sistemi, doğal olarak oluşan farklı sulardan florür giderimi için faydalı bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca, membranın yeniden kullanılabilirliği de araştırılmıştır ve bu membranın florürün giderilmesinde verimlilik kaybı olmaksızın dört döngü için kullanılabileceğini göstermişlerdir (Alcalde ve diğ. 2022).

Katı faz ekstraksiyon (SPE) diski kullanan hassas ve seçici bir zenginleştirme yöntemi olan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) diski, su numunelerinde atrazin ve simazin tayini için önerilmiştir. Atrazin ve simazin, MWCNT diskinde ekstrakte edildikten sonra gaz kromatografi-kütle spektrometrisi (GC/MS) ile tayin edilmiştir. Analitlerin zenginleştirme faktörüne ilişkin çeşitli parametreler araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, çözelti pH'ı 5 olduğunda, elüent olarak 0.1 μ g triazin ve 5 mL aseton içeren 200 mL doğrulama çözeltisi kullanılarak kantitatif analiz elde etmek mümkün olduğunu göstermiştir. Atrazin ve simazin için maksimum zenginleştirme faktörleri, 200 mL numune solüsyon hacmi kullanıldığında sırasıyla 3900 ± 250 ve 4000 ± 110 bulunmuştur. Yapılan analiz sonuçlarına göre bağıl standart sapmalar optimum koşullar altında %6,9 atrazin ve %3,0 simazin'dir. Doğrusal kalibrasyon eğrileri aralığı, iyi korelasyon katsayılarına sahip her bir analit için 0.1 ila 1 ng/mL'dir. Saptama limitleri (3S/N), atrazin ve simazin için sırasıyla 2,5 ve 5,0 pg/mL'dir. Önerilen yöntemler, yüksek hassasiyet ve doğruluk ile çevresel su

örneklerinde atrazin ve simazin tayininde başarıyla uygulanmıştır (Katsumata ve diğ. 2010).

Son zamanlarda, ağırlıkça %50 polivinil klorür (PVC) ve ağırlıkça %50 bis(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) içeren bir polimer içerikli membranının (PIM) sülfat çözeltilerinden Bi(III)'ü verimli bir şekilde uzaklaştırabildiği gösterilmiştir. Taşıma proseslerinin avantajları, Bi(III)'ün geri kazanılması için önerilen PIM'in potansiyelini ortaya koymuştur. Bi(III)'ün verimli taşınması, başlangıçta pH 1,3 ve 0,2 mol/L'ye ayarlanmış 20 mg/L Bi(III) içeren kaynak fazdan PIM'ler (14 µm kalınlık ve 33,2 cm² yüzey alanı) kullanılarak sağlanmıştır. Seçilen koşullar altında en yüksek geçirgenlik katsayısı ve ilk akı sırasıyla $1,08 \times 10^{-5}$ m/s ve $1,03 \times 10^{-6}$ mol/m².s olarak bulunmuştur. İncelenen PIM'in daha kararlı ve en az 10 ardışık taşıma deneyi için kullanılabilirliği ifade edilmiştir. Bi(III)'ün diğer bazı ilişkili metalleri içeren çözeltilerinden rekabetçi taşıma deneylerinde Bi(III) için belirgin bir seçicilik gözlemlenmiştir. Yapılan çalışma, bir çift PIM sisteminin taşıma verimliliğini önemli ölçüde artırdığını göstermiştir (Kazemi ve Yaftian 2022).

Balahouane ve diğ. (2020), sentetik atık sudan ksenoöstrojenleri (EDC'ler) bisfenol A'yı (BPA) ortadan kaldırmak için polimer içerikli membranın (PIM) uygulanabilirliğini değerlendirmeyi ve ayrıca süreçte önemli bir rol oynayan ana değişkenleri belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu amaca ulaşmak için taşıyıcı olarak kaliks[4]resorsinaren, temel polimer olarak selüloz triasetat (CTA) ve plastikleştirici olarak 2-nitrofeniloktiletler (2-NPOE) türevleri ile hazırlanmış PIM kullanılmıştır. PIM'in kirleticileri uzaklaştırma yeteneği, model kirletici olarak BPA kullanılarak değerlendirilmiştir. BPA'nın hazırlanan PIM'ler yoluyla taşınma akışının, membran fazındaki taşıyıcı ve plastikleştirici konsantrasyonu, sulu besleme fazının pH'ı ve membranın kalınlığı gibi çeşitli dış faktörlere bağlı olduğu bulunmuştur. Karşılık gelen karıştırma hızı, besleme fazının pH'ı, besleme fazındaki başlangıç BPA konsantrasyonu, taşıyıcı içeriği ve plastikleştirici şunlardı: sırasıyla 600 rpm, pH=4, 100 mg/L, 400 mg/g destek ve 3 mL/g CTA. Hedef analitin başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L olduğu ve başlangıç akışının 5×10^{-7} (mol/m².s) olduğu tespit edildiğinde, BPA'nın %90'a kadarı besleme fazından sıyırma fazına 5 gün içinde taşınmıştır. BPA, sulu çözeltide ayrılmamış halde bulunduğu PIM yoluyla taşınabilir. Üç çevrim taşıma işleminden sonra PIM kararlılığı incelenmiştir. PIM

kullanarak ayırma, su döngüsüne giren organik kirleticilerin giderilmesi için umut verici bir teknoloji olarak tanımlanmıştır.

Wang ve diğ. (2022), asitle yıkamadan sonra kullanılmış lityum iyon pillerden (LIB'ler) değerli metallerin etkin ve sürdürülebilir geri dönüşümünün, hidrometalurjik proseste hala zorluklarla karşı karşıya olduğunu belirtmişlerdir. Co(II) ve Li(I)'nin kullanılmış LIB'lerin sızan çözeltisinden ayrılması, yeni geliştirilen polimer içerikli membran elektrodializi (PIMED) kullanılarak sağlanmıştır. CJMA-3 ve AGU ticari membranlarından ve bildirilen PIM'lerden ve sıvı membranlardan çok daha büyük olan yüksek seçicilikle birlikte önemli ölçüde yüksek Co(II) taşıma akısı ($145,8 \text{ umol m}^{-2}/\text{s}$) elde edilmiştir. Besleme ve soyma çözeltilerinde Li(I) ve Co(II) için sırasıyla %99,9 ve %99,1'den daha yüksek çözelti saflığı elde edildi. Co(II) için olası taşıma mekanizması, iyonların düşük akım yoğunluğunda bile sürekli bir yol şeklinde doğrudan taşınmasına izin veren sabit alan atlama mekanizması olarak kurulmuştur. Polimer içerikli membran elektrodializi (PIMED) sistemi, tekrarlanan 10 taşıma döngüsünde mükemmel uzun süreli stabilite sergilemiştir. Ayrıca PIMED, diğer elektrokimyasal yöntemlere kıyasla daha düşük sera gazı (GHG) emisyonuna sahip enerji tasarrufu sağlayan bir yöntemdir. Ölçek büyütme deneylerinin gerçekleştirilmesi aynı zamanda büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar için ön koşul sağlar. Bu teknoloji, yüksek ayırma performansı ve çevresel faydalar ile LIB'lerden değerli metallerin uygulanabilir geri dönüşümü için umut verici bir aday olarak değerlendirilmiştir.

Polimer içerikli membranlar (PIM'ler), çok sayıda kimyasal türün ayrılması için diğer sıvı membranlardan daha çevreci bir yöntem olarak çok ilgi görmüştür. PIM'lerin diğer sıvı membranlara ve solvent ekstraksiyon yöntemlerine göre daha çevreci özelliklerinin avantajlarının yanı sıra endüstriyel uygulamalarındaki beklenti, belirli görevler için yeni PIM'lerin geliştirilmesiyle sonuçlanmıştır. Polivinil klorür, Aliquat 336 ve oleik asitten (sırasıyla %50/40/10 ağırlık) oluşan bir PIM üretilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Membran segmentleri (3,5 cm çap, $0,110 \pm 0,013 \text{ g}$), 8 saat çalkalandıktan sonra pH 2,5'e ayarlanmış 50 mL Na_2SO_4 solüsyonundan (0,1 M) V(V)'nin (başlangıç konsantrasyonu 50 mg/L) %73'ü ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyon, ekstraktanın klorür anyonunun VO_2SO_4^- ile değiştirildiği bir anyon değiştirme mekanizması ile gerçekleştirilmiştir. Çıkarılan miktarının yaklaşık

%97'sinin, yüklenen PIM'ler ile 24 saat boyunca 50 mL, 7 mol /L H₂SO₄ ve hacimce %0,25 H₂O₂ ile temas ettirilerek geri ekstrakte edildiği görülmüştür (Bahrami ve diğ. 2022).



2. MEMBRANLAR

2.1 Membranların Tanımı

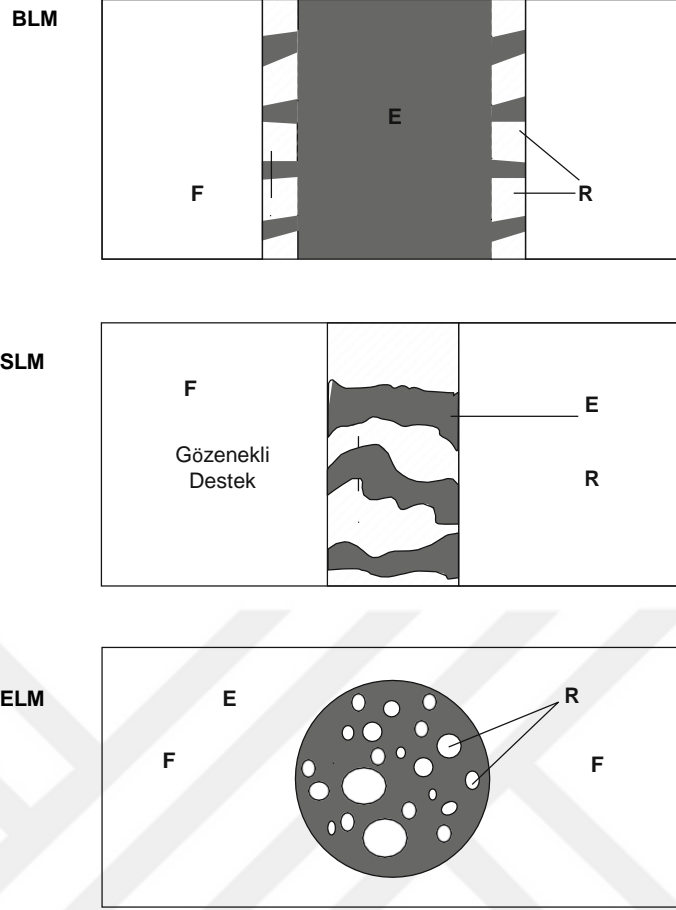
Bir membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyerdir. Bir karışımın bir bileşeni membran boyunca başka bir karışım bileşeninden daha hızlı hareket ederse, bir ayırma işlemi gerçekleştirilebilir. Membran operasyonlarının temel özellikleri onları endüstriyel üretim için ideal kılar, konsept ve çalışma açısından basittirler, modülerdir ve ölçeklendirilmesi kolaydır ve çevresel etki için dikkate değer bir potansiyele ve çekici yönleri sahip enerji tüketiminde düşüktürler (Ulbricht 2006).

Polimerik ve inorganik membranlar, gaz ayırma, su arıtma, partikül filtrasyonu ve makromolekül ayırma dahil olmak üzere birçok uygulama için ticari olarak kullanılmaktadır (Ulbricht 2006).

2.2 Membranların Sınıflandırılması

2.2.1 Modül Tasarım Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırma

Konfigürasyon tanımına göre, genellikle üç sıvı membran grubu düşünülür. Şekil 2.1.'de bulk (yığın) (BLM), destekli ve hareketsiz (SLM veya ILM), emülsiyon (ELM) sıvı membran taşınması gösterilmiştir.



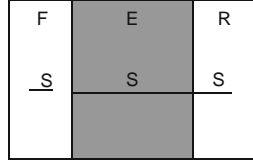
Şekil 2.1: Sıvı membran sistemlerinin üç konfigürasyonu: dökme (BLM), desteklenen (hareketsizleştirilmiş) (SLM veya ILM) ve emülsiyon (ELM). F kaynak veya besleme fazıdır, E sıvı membrandır ve R alıcı fazıdır.

2.2.2 Taşıma Mekanizmalarına Göre Sınıflandırma

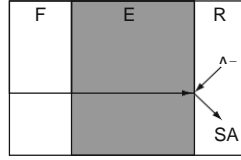
Temel taşıma mekanizmalarına göre, LM teknikleri, Şekil 2.2'de gösterilmiştir.

2.2.2.1 Basit Taşıma

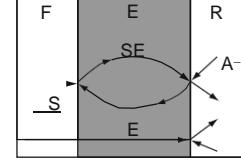
Basit bir taşıma işleminde (Şekil 2.2A), çözünen madde LM'deki çözünürlüğü nedeniyle geçer. Konsantrasyon dengesine ulaşıldığında geçirgenlik durur. Çözünen madde LM ile kimyasal olarak reaksiyona girmez ve besleme (F), LM (E) ve alıcı, R fazlarında aynı formda olması beklenir. Örnek olarak, bazı karboksilik ve amino asitler, fenol, ksilen, dekanol LM yoluyla taşınır (Schlosser ve Sabolova 1999).



(A) Basit Taşıma



(B) Strip çözeltisinde kimyasal reaksiyonla basit taşıma



(C) Kolaylaştırılmış taşıma

Şekil 2.2: Sıvı membranlar boyunca çözünen taşınımın şematik mekanizmaları. (S, ayrılmak için kararlıdır; A, birlikte taşınan anyonlar; E sıvı membrandır, F besleme çözeltisidir ve R sıyırma çözeltisidir.)

2.2.2.2 Kolaylaştırılmış veya Taşıyıcı Aracılı Taşıma

Sıvı membranlar yoluyla taşıyıcı destekli taşıma, supramoleküler kimyanın önemli uygulamalarından biridir. Taşıma, sonraki bölümlere, kompleksleşme ve difüzyon ile tanımlanabilir. Solut, bir besleme tarafı olan LM arayüzünde, LM'de bölümlere (çözünme), kompleks oluşturmak için sıvı membranda çözülmüş bir taşıyıcı ile kimyasal olarak reaksiyona girer. Bu karmaşık ters reaksiyon, LM alıcı yan arayüzde reaksiyona girerek alıcı (şerit) faza bölümlenen kısımda çözünür (Şekil 2.2.C) (Schlosser ve diğ. 1993).

Taşımayı hızlandırmak amacıyla örneğin, trialkilfosfin-sülfür fenol kullanmak, taşıma hızını artırır. Aynı zamanda, basit taşıma da gerçekleşebilir. Nötr moleküllerin, anyonlar, katyonlar veya zwitterionik türlerin seçici taşınması için taşıyıcılar son yirmi yılda yoğun bir gelişme göstermiştir (Schlosser ve diğ. 1993).

2.2.2.3 Aktif Taşıma

Aktif taşıma, membran arayüzleri üzerindeki oksidasyon-indirgeme, katalitik reaksiyonlar, biyokimyasal dönüşümler tarafından yönlendirilen, oldukça seçici ve başka bir türün taşınmadığı bir yöntemdir. (Chakraborty ve diğ. 2004).

2.2.3 Uygulamalara Göre Sınıflandırma

Kislik (2010), uygulamalara göre LM tekniklerini aşağıdaki şekilde ayırmıştır.

- Metal ayırma-konsantrasyon
- Biyoteknolojik ürünler geri kazanımı-separasyonu
- Farmasötik ürünler geri kazanımı-separasyonu
- Organik bileşiklerin ayrıştırılması, atık sulardan organik kirleticilerin geri kazanımı
- Gaz ayırma
- Fermantasyon veya enzimatik dönüşüm-geri kazanım-ayırma (biyoreaktörler)
- Analitik uygulamalar
- Biyolojik bozunma-ayırma teknikleri dahil atık su arıtma

2.2.4 Taşıyıcı Tipine Göre Sınıflandırma

Kislik (2010), taşıyıcı tiplerine göre aşağıdaki şekilde ayırmıştır.

- Su ile karışmayan organik taşıyıcılar
- Suda çözünür polimerler
- Elektrostatik, iyon değiştirici taşıyıcılar
- Nötr, ancak polarize edilebilir taşıyıcılar

2.2.5 Membran Destek Tipine Göre Sınıflandırma

Kislik (2010), membran destek tiplerine göre aşağıdaki şekilde ayırmıştır.

- Nötr hidrofobik, hidrofilik membranlar
- Yüklü (iyon değişimli) membranlar
- Düz saç, spiral modül membranlar
- İçi boş fiber membranlar
- Kapiler içi boş fiber membranlar

2.3 Gelişmiş Fonksiyonel Polimer Membranlar

Bu özellik, sıvı ve gazlı karışımlar (gaz ayırma, ters ozmoz, pervaporasyon, nanofiltrasyon, ultrafiltrasyon, mikrofiltrasyon) ve biyomalzemeler, kataliz (yakıt hücresi sistemleri dahil) veya çip üzerinde laboratuvar teknolojileri gibi diğer önemli membran uygulamalarında çeşitli membran ayırma süreçlerinde gelişmiş veya yeni işlemlere sahip polimerik membranların geliştirilmesine kapsamlı bir genel bakış sunmaktadır. Bu amaca yönelik önemli yaklaşımlar arasında membranlar için polimerlerin yeni işleme teknolojileri, 'tasarlanmış' membran malzemeleri olarak iyi tanımlanmış yapıya sahip yeni polimerlerin sentezi, membranların gelişmiş yüzey fonksiyonelleştirmeleri, membranlar için 'özel' bariyer veya yüzey yapıları oluşturmak için şablonların kullanılması ve farklı fonksiyonların farklı (özellikle polimerik) malzemelerle sinerjik kombinasyonu için kompozit membranların hazırlanması yer almaktadır. Makromoleküler yapıların kendi kendine montajı, yukarıda özetlenen tüm rotalarda önemli bir kavramdır. Çeşitli yaklaşımlarla, literatürde bulunan birçok örneği kullanılarak ve yapılan araştırmalara vurgu yapılarak, sistematik olarak düzenlenen ve açıklanan bu gelişmiş polimer membranların yapıları ve işlevleri, gelişimleri veya performansları açısından değerlendirilmiştir ve bu gelişmelerin membran teknolojisinin geleceğine yönelik potansiyel etkileri umut vermektedir (Ulbricht 2006).

Endüstriyel olarak kurulmuş uygulamalarda, son teknoloji sentetik membranların bazıları biyolojik benzerlerinden daha iyi bir genel performansa sahiptir. 100 bar'a kadar transmembran basınçları kullanılarak elde edilen ters ozmoz membranları yoluyla çok yüksek tuz reddi ve su akıları, membran kavramının teknik gereksinimlere uyarlanabilirliğine örnek teşkil edebilir. Bununla birlikte, birçok olası ayırma ilkesi ve işleminden nispeten azı henüz tam olarak araştırılmıştır. Sonuç olarak, yerleşik membran malzemelerini ve süreçlerini iyileştirmek için güçlü bir motivasyon, alandaki mevcut araştırmaları yönlendirmektedir. Bu yeni membran malzemelerinin ve süreçlerinin geliştirilmesi ve teknik uygulanmaları, sağlam bir teknik ve ekonomik temelde yapılabilir (Ulbricht 2006).

2.4 Membran Teknolojisi

2.4.1 Membran Prosesleri ve Ayırma Mekanizmaları

Membranlar yoluyla pasif taşıma, bir itici kuvvetin, yani konsantrasyon veya basınç gibi membran boyunca bir gradyan tarafından kimyasal potansiyelde bir fark olarak ortaya çıkar. Membranların bariyer yapısı gözenekli karakterlerine göre sınıflandırılabilir (Tablo 2.1). Aktif gelişim ayrıca gözeneksiz veya gözenekli membranların ek ayırma mekanizmalarıyla kombinasyonu ile ilgilidir ve en önemlileri elektrokimyasal potansiyeller ve benzeşim etkileşimleridir (Ulbricht, 2006).

Gözenekli olmayan membranlar için, permeand ve membran malzemesi arasındaki etkileşimler taşıma hızına ve seçiciliğe hakimdir; taşıma mekanizması çözelti/difüzyon modeli ile tanımlanabilir. İki bileşik arasındaki ayırma seçiciliği çözelti ile belirlenebilir. Seçicilik veya difüzyon seçiciliği ile birlikte, permeand ile temasla zarı değişmeyen sistemler için bile yoğun camsı polimerlere sahip kalıcı gazlarda olduğu gibi çift modlu bir taşıma modeli akıların ve seçiciliklerin en uygun açıklamasıdır. Bu model, bir polimerdeki iki farklı bölgenin, serbest hacmin ve daha yoğun paketlenmiş etki alanlarının, genel bariyer özelliklerine farklı katkıda bulunacağını dikkate alır. Sert bir polimer için, özellikle camsı durumda, serbest hacmin katkısı baskın hale gelebilir. Ayrıca, diğer çoğu gerçek karışımda (özellikle sıvı durumdaki ayrımlar için) farklı bileşenler için taşıma hızlarının güçlü bir şekilde bir bağlantısı oluşabilir. Bu durum, membranın daha çözünür bileşen tarafından şişmesine (plastifikasyon) bağlı olarak membranda (seçici olmayan) difüzyon oluşmasından kaynaklanır. (Ulbricht 2006).

Tablo 2.1: Pasif taşıma yoluyla ayrımlar için membranların ve membran proseslerinin sınıflandırılması

Membran Bariyer Yapısı	Trans Membran Gradyanı		
	Konsantrasyon	Basınç	Elektriksel Alan
Gözeneksiz	Pervaporasyon (PV)	Gaz Ayırma (GS) Ters Osmoz (RO)	Elektrodiyaliz
Mikro gözenekli Gözenek Çapı $d_p \leq 2$ nm	Diyaliz (D)	Nano Filtrasyon (NF)	
Mezo gözenekli Gözenek Çapı $d_p = 2-50$ nm	Diyaliz (D)	Ultrafiltrasyon (UF)	Elektrodiyaliz
Makro gözenekli Gözenek Çapı $d_p = 50-500$ nm		Mikrofiltrasyon (MF)	

Gözeneksiz membranlarda, sınırlı sayıda molekül çifti veya karışımı için yüksek bir taşıma seçiciliği elde edilebilir. Molekül seçici gözeneksiz membranlara yönelik alternatif bir yaklaşım, özel (bağlantılı) taşıma mekanizmalarının kullanılmasıdır (Ulbricht 2006).

Gözenekli membranlar için, taşıma hızı ve seçicilik, esas olarak viskoz akış ve eleme veya boyutu hariç tutulmaksızın etkilenir. Bununla birlikte, solütlerin membran gözenek yüzeyi ile etkileşimleri, membran performansını önemli ölçüde değiştirebilir. Yüzey ve Knudsen difüzyonu nedeniyle mikro ve mezoporöz membranlar kullanan GS ve donnan potansiyelleri nedeniyle sulu karışımlardaki yüklü maddelerin mikro gözenekli NF membranları tarafından tutulamaması buna örnektir (Ulbricht 2006).

Ayrıca, mezo ve makro gözenekli membranlarla, alternatif bir ayırma mekanizması için seçici adsorpsiyon kullanılabilir. Buna, membran adsorberleri en önemli örnektir. Teorik olarak, boyut, şekil ve/veya fonksiyonel gruplardaki ince farklılıklara dayanarak çok hassas süreklilik permselektif ayrımlar için gözenekli bariyerler kullanılabilir (Ulbricht 2006).

2.4.2 Gelişmiş Fonksiyonel Polimer Membranların Performansı

Gelişmiş membranlar için performans kriterleri açıkça ilgili membran sürecinin gelişim durumuna ve teknik uygulamasına bağlı olacaktır. Yerleşik membran prosesleri için zaten hazır bir ayırmanın daha iyi performans göstermesi için gereklilikleri ayırt etmek gerekir. Örneğin, akı/seçicilik ilişkisi veya kirlenme sorunu açısından ve mevcut membranlarla belirli bir ayırma için uygun olmayacağından gerçekten yeni bir çözüme ihtiyaç duyulur. Burada, sadece bilim camiası için değil, aynı zamanda olması gereken gelişmiş membranlar için, özellikle üretim teknolojisi (yerleşik süreçlere uygun) ve ayırma ile ilgili performans kriterleri (özellikle istikrar) açısından mevcut malzemelerle derhal rekabet etmelidir. Ortaya çıkan veya tamamen yeni membran prosesleri için diğer teknolojilerle çözülemeyecek sorunları çözmek adına çeşitli bariyer tiplerini farklı itici güçlerle birleştirerek membran teknolojisinin potansiyeli artırılması hedeflenmelidir (Ulbricht 2006).

2.4.2.1 Gözeneksiz Bariyerler İçin Geliştirilmiş Seçicilik ve Geçirgenlik

Gözeneksiz veya mikro gözenekli bariyerlere dayanan membran ayrımları, yeni polimerlerin sentezi ile malzeme gelişimi için en büyük ve en umut verici alandır. Mikro gözenekli inorganik membranların gelişimine bakılmaksızın çok çeşitli molekül seçici ayrımlar için gerekli olan bariyer özelliklerinin ayarlanması sadece organik (polimerik) yapılarla mümkün görünmektedir (Ulbricht 2006).

2.4.2.2 Gaz Ayırma

Membranlı GS, oksijen ve azot, hidrojen ve azot veya karbondioksit ve metan ayrılması gibi seçilen işlemler için büyük ölçekte kurulmuştur. Yinede, GS on yıl önce öngörülen büyük ölçeklerde henüz uygulanmamıştı. Aktif araştırma ve geliştirme hala çeşitli akışlardan karbondioksitin uzaklaştırılmasına dayanır. Diğer önemli ayrımlar, doğal gazın şartlandırılması veya proses gazlarının arıtılmasıdır. Değerli malzemelerin geri kazanım veya istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması için (organik) buharların ayrılması başka bir fırsattır (Ulbricht 2006).

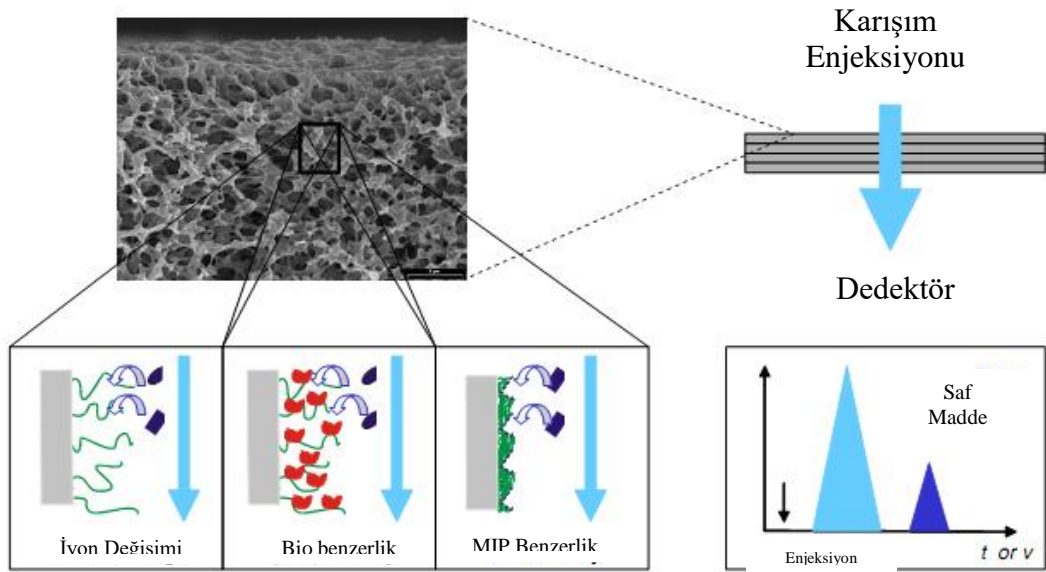
2.4.2.3 Membran Adsorberler

Membran adsorberleri ile ayırmalar (membran kromatografi, katı faz ekstraksiyonu) fonksiyonel makroporöz membranlar için çok çekici ve hızla büyüyen bir uygulama alanıdır. Birkaç çalışmada membran adsorberleri ile ele alınmıştır. Bazı araştırmacılar, malzemelerden proses mühendisliğine kadar tüm önemli yönleri ele almaya çalışmışlardır. Diğerleri özel zarlara veya çeşitli uygulamalara odaklanmıştır. Farklı bir üretim teknolojisi tarafından üretilen ancak benzer gözenek morfolojisine sahip polimerik monolitlerin, özellikle ultra hızlı yüksek çözünürlüklü dağılımları için bazı uygulamalarda makro gözenekli membran adsorberleriyle rekabet ettiği belirtilmelidir (Ulbricht 2006).

Geleneksel gözenekli adsorberlerle karşılaştırıldığında temel avantajlar, gözeneklerin çoğunda yönlü (konvektif) bir akış sağlayan membranın gözenek yapısından elde edilmektedir. Böylece, karakteristik gözenek difüzyonu için mesafeler (yani zaman) büyük ölçüde azalır. Maddelerin ayrılması, işlevselleştirilmiş gözenek duvarlarında ters çevrilebilir bağlamalarına dayanır. Orada, membran iç yüzey alanı ve erişilebilirliği (dinamik), bağlama kapasitesi için önem taşımaktadır. Mikrofiltrasyon membranlarının tipik spesifik yüzey alanları sadece orta düzeydedir (5 ila 50 m²/g arasında 0,2 mm nominal gözenek çapı için; daha büyük gözenek çapları için çok daha küçük). Sonuç olarak, yüksek performanslı membran adsorberlerinin geliştirilmesi, gözenek yapısının ve yüzey katmanı işlevselliğinin bağımsız bir optimizasyonu ile devam etmeli ve optimum erişilebilirliğe sahip maksimum sayıda bağlama kapasitesi sağlanmalıdır. Çoğunlukla MF membranları veya makro gözenekli filtre ortamları olmak üzere uygun gözenekli membranların yüzey fonksiyonları, 'grafting-to' veya 'grafting-from' yoluyla etkili yaklaşımlar olabilir. Düz gözenek duvarına bağlama ile karşılaştırıldığında bağlama kapasitesinin önemli bir artışı için fonksiyonel tabakanın 'dokunaç' veya 'fırça' yapısı kullanılabilir. Son olarak, fonksiyonel tabakanın kimyası ayırmanın seçiciliğini belirler (Ulbricht 2006).

Farklı yüzey fonksiyonelleştirmelerine genel bakış olarak iyon değişim grupları, benzer bağlama için hareketsiz biyomolekül ve seçici görüntüleme ile elde edilen kararlı makro gözenekli membranların tüm gözenek yüzeyinin eşit yüzey kapsamına dayanmaktadır. Farklı ayırma modlarıyla birlikte, katman işlevselliği

tarafından belirlenmiş membran adsorber türleri Şekil 2.3'te verilmiştir. Membran tasarımı için, bileşenlerin (temel membran, monomer), bileşimlerin (wrtmonomer, çözücüler vb.) ve koşulların (fotoinitiatör, UV zamanı vb.) sistematik ve rasyonel varyasyonlarını içerir. Yüze kimyası ve uçak filmi model sistemleri kullanılarak ilgili etkileşimlerin ayrıntılı çalışmaları veya konfokal floresan mikroskopisi kullanılarak membranlardaki bağlama alanlarının dağılımı ile desteklenen bu tür yatırımlar, yeni nesil fonksiyonel membran adsorberlerine giden yolu açacaktır (Ulbricht 2006).



Şekil 2.3: Farklı membranadsorber türleri belirli maddeler için benzeşim ve dinamik bağlama kapasiteleri, uygun gözenekli baz mambran yüzey fonksiyonelleştirme ile uyarlanabilir.

3. SIVI MEMBRANLAR

Sıvı membran (LM) operasyonlarının temel özellikleri onları endüstriyel üretim için ideal kılar, konsept ve işletme açısından basittirler, modülerdirler ve ölçeklendirilmesi kolaydır. Aynı zamanda düşük çevresel etki ve enerji yönleri için dikkate değer bir potansiyele sahip olup enerji tüketimleri düşüktür (Kislik 2010).

Son yirmi yılda gaz ve sulu sıvı karışımlarının membran bazlı separasyonunda ve kimyasal ve biyolojik ürünlerin saflaştırılmasında şaşırtıcı endüstriyel ilerlemeler kaydedilmesine rağmen, bunların gıda/içecek işleme, atık su ıslahı, gaz halindeki atıkların detoksifiye edilmesi, büyük ölçekli hava-gaz ayrıştırılması gibi alanlarda daha da kapsamlı endüstriyel uygulama potansiyelleri, hidrometalurjik işleme ve gaz ve sıvı yakıtların ve petrokimyasalların üretimi henüz ortaya çıkmamıştır. Bu, membran özelliklerindeki doğal eksikliklerin getirdiği sınırlamalara ve membran modülü tasarımındaki veya konfigürasyonundaki eksikliklere veya sıvı yönetimi stratejisine kadar izlenebilir (Kislik 2010).

3.1 Destekli Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membranların uygulanma şansı daha yüksektir, ancak hızlı ve seçici taşıma için eşzamanlı gereksinimlerin yanı sıra iyi membran stabilitesi, taşıyıcı/çözücü/destek kombinasyonunun dikkatli bir şekilde seçilmesini gerektirir. Çalışmalar, SLM sistemleri aracılığıyla taşımanın sıklıkla difüzyon kontrollü olduğunu, ancak membranın spesifik morfolojisinin desteklenen sıvının özelliklerini de etkilediğini ortaya koymuştur. Taşıma oranlarını daha da artırmak için çok ince membranlara ihtiyaç vardır. Bu durum, difüzyon kontrolünden ziyade kinetik alanını işaret etmektedir (Kislik 2010).

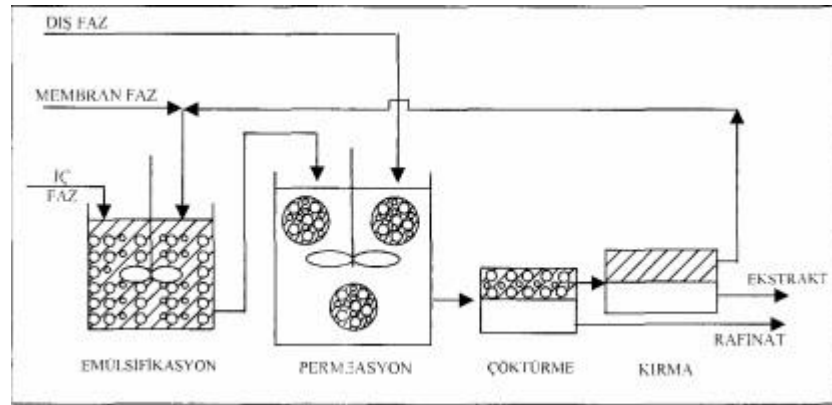
SLM gaz separasyonu ve biyokimyasal konversiyon/separasyon tekniklerinde potansiyel yön, membran destekli imalat aşamasında seçici kolaylaştırıcı ajanlar tarafından hareketsizleştirmeye dayanır. Çözünen maddelerin ayrılmasına özgü afiniteye sahip gelişmiş taşıma, stabilite ve direnç özelliklerini içeren yeni membran

destekleri geliştirmek için hem temel hem de uygulamalı araştırmalara ihtiyaç vardır. Membran üretim araştırmacıları ve geliştiricileri için ana fikir, sadece gelişmiş taşıma ve stabilite özelliklerine sahip membran destekleri üretmek değil, aynı zamanda farklı gaz ve sıvıda çözünen maddelere perm seçici olarak da üretmektir. Laminasyon yöntemleri, farklı bileşimdeki prefabrik gözenekli destek yapıları üzerinde biriktirilmek üzere uygun şekilde geçirgen malzemeden ultra ince filmler elde edilmesine izin verir (Kislik 2010).

3.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir (Kaya 2008).

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde iki sulu fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken, O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W oklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında dağılmaktadırlar. Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır (Gürel ve Büyükęüngör 2006).



Şekil 3.1: Emülsiyon sıvı membran prosesinin şematik gösterimi

3.3 Polimer İçerikli Membranlar

Polimer içerikli membranlar (PIM'ler), ilk olarak 50 yıl önce keşfedilmesine rağmen, solvent ekstraksiyonu gibi geleneksel ayırma tekniklerine potansiyel bir alternatif sundukları için son 15 yılda yeniden dikkat çeken bir sıvı membran türüdür. Bir PIM'in önemli bir avantajı, çözücü ekstraksiyonu ile ilişikili seçiciliği korurken, ekstraksiyon ve geri ekstraksiyonu aynı anda gerçekleştirme kabiliyetinde yatmaktadır. Ek olarak, PIM'ler bir seyreltici gerektirmez ve karşılık gelen bir çözücü ekstraksiyon sistemine kıyasla aktif ekstraktanın nispeten küçük bir miktarını kullanır (Kolev ve diğ. 2015).

Polimer içerikli membranlar, sıvı membranlara göre kütle transfer hızlarının düşük olduğu, emülsiyon kırılması ve düşük stabilite gibi problemlerin olduğu gözlemlenmiştir. Diğer yandan PIM'ler, yüksek difüzyon katsayısı, yüksek seçiciliği, düşük maliyeti, düşük enerji gereksinimi ve benzeri özelliklerinden dolayı sıvı membranlardan daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca üretim aşamalarında daha az kimyasal işleme ihtiyaç duyulması, biyolojik olarak parçalanabilen ve evre dostu polimerlerin kullanılması son yıllarda yapılan araştırmaları arttırmıştır (Keskin ve diğ. 2021).

Polimer içerikli membranlar metal iyonlarını, küçük molekülleri, inorganik anyonları vb. sulu çözeltilerden uzaklaştırmak için kullanılır. Farklı türlerin ayrılması için ayırma işlemlerinde kullanılan bir sistemdir. Bu membranlar, ağır ve toksik metallerin sulu çözeltilerden ayrıştırılması sırasında kullanıldıkları için evre dostu olarak tanımlanabilirler (Keskin ve diğ. 2021).

Polimer içerikli membranlar üç ana malzemedен oluşur. Bunlar ana polimer, plastikleştirici ve taşıyıcıdır. Bu üç ana malzeme ile ince, esnek ve stabil bir film oluşur. Tablo 3.1 literatürde polimer içerikli membranların üretiminde en sık kullanılan malzemeleri ve buharlaşma sürelerini göstermektedir. PIM'lerin performansını etkileyen faktörler, membran bileşimi, ana (temel) polimerlerin, taşıyıcıların ve plastikleştiricilerin özellikleri, membran morfolojisi ve fazları oluşturan sulu çözeltilerin kimyasıdır. Günümüzde çoğu araştırmacı tarafından kullanılan PIM bileşimi %40 (a/a) ana polimer, %40 (a/a) taşıyıcı ve %20 (a/a) plastikleştiricidir (Keskin ve diğ. 2021).

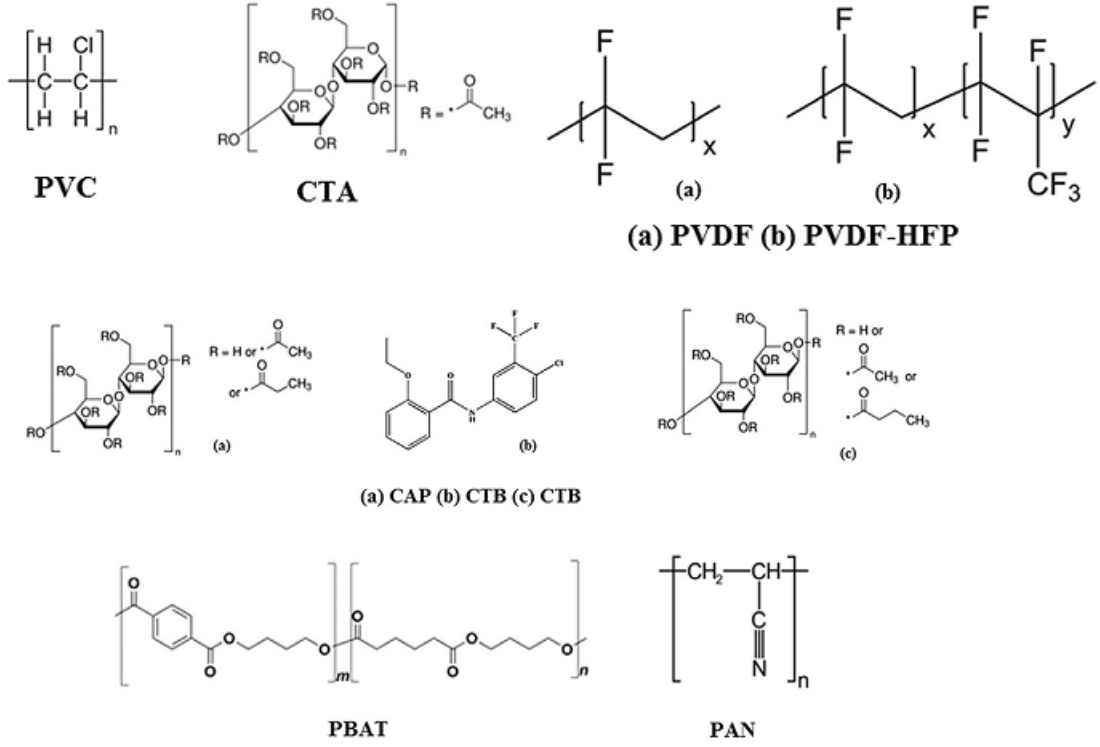
Polimer içerikli membranların yapısında kullanılan polimerler genellikle ısı ile yumuşayan ve elastik hale gelen termoplastiklerdir. Polimerler lineer zincirlerden oluştuğu ve aralarında çapraz bağ olmadığı için bu zincirlerin sadece uygun çözücülerde çözünür olduğu gözlemlenmiştir (Keskin ve diğ. 2021).

Membran üretiminde kullanılan ilk malzeme temel polimerdir ve temel polimer, membran stabilitesini artırarak daha dayanıklı hale getirir. Üretilen membranların çoğunda temel polimer olarak PVC ve CTA kullanılmaktadır. Polimerler, daha erişilebilir oldukları ve birçok taşıyıcı ve plastikleştirici ile uyumlu oldukları için kullanılmıştır. Ayrıca diğer polimer içerikli membranlara göre hem stabilite hem de performans açısından membranlar üzerinde daha olumlu etkileri olduğu gözlemlenmiştir (Vera ve diğ. 2019).

Temel polimer kullanımı ile hem malzemenin dayanıklılığı membran ile kazanılır ve tutulacak malzemelerin membran yüzeyi ile içerisinde hapsedilmesi sağlanır. Bu amaçla farklı temel polimerler kullanılabilir. Bunlardan bazıları, polivinil klorür (PVC), selüloz triasetat (CTA), polivinil diflorür (PVDF), poli (viniliden florür-ko-heksafloropropilen) (PVDFHFP), selüloz asetat propiyonat (CAP), selüloz tribenzoat (CTB), selüloz asetat, poli(bütülen adipat kotereftalat) (PBAT), poliakrilonitrildir (PAN). En yaygın kullanılan polimerler Şekil 3.2'de gösterilmiştir (Keskin ve diğ. 2021).

Tablo 3.1: Polimer içerikli membranların üretiminde en sık kullanılan malzemeler ve buharlaşma süreleri

Yıl	Baz Polimer	Taşıyıcı	Plastikleştirici	Buharlaşma Süresi
2006	CTA	Cyanex 301	ONPPE	Bir gece
2007	PVC	TIOA	ONPPE	Bir gece
2007	CTA	DNNS	ONPPE	Bir gece
2009	PVC	D2EHPA	---	24 saat
2010	CTA	ONPPE	2-NPOE	24 saat
2012	CTA	D2EHPA	DOP	Bir gece
2013	PVC	Cyanex 301	ONPPE	12 saat
2014	CTA	TIOA	ONPPE	12 saat
2014	PVC	D2EHPA	---	48 saat
2014	CTA	1-alkilimidazol	ONPPE	12 saat
2015	CTA	Cyphos IL 101	ONPPE	12 saat
2015	CTA	1-heptilimidazol	ONPPE	Bir gece
2016	CTA	D2EHPA	ONPPE	Bir gece
2016	CTA	D2EHAG	DOP	12 saat
2016	CTA	ONPPE	ONPPE	Bir gece
2020	CTA	D2EHPA	---	24 saat
2020	CTA	Cyphos 104	2-NPOE	Bir gece
2021	CTA	Kelex 100	THEP	24 saat
2021	PVC	D2EHPA	---	24 saat



Şekil 3.2: Bazı temel polimerler ve yapıları

Polimer içerikli membranların yüksek metal taşıma performansı ve yüksek geri kazanıma ek olarak, membranın stabilitesi de uygulama için çok önemlidir. Stabilite testlerinde belirli testlerden sonra taşıma azalır. İlk denemeden sonra membranlarda metal taşınımının azalmaya başladığı görülmüştür (Motsokane ve diğ. 2020).

Ancak, 2013 yılında Pospiech tarafından yapılan çalışmada, membran stabilitesinin kullanılan malzemelere de bağlı olduğu ve üretilen membranın her birinin 12 saatlik 4 döngüden sonra bile hala stabil olduğu gözlemlendi. Ayrıca, 2006 ve 2007 yıllarında yapılan çalışmalarda, ardışık denemelerden sonra metal taşınımının sabit kaldığını ve böylece membranın yüksek stabilitesinin doğrulandığı ve uygulanabilir olduğunu gözlenmiştir (Keskin ve diğ. 2021).

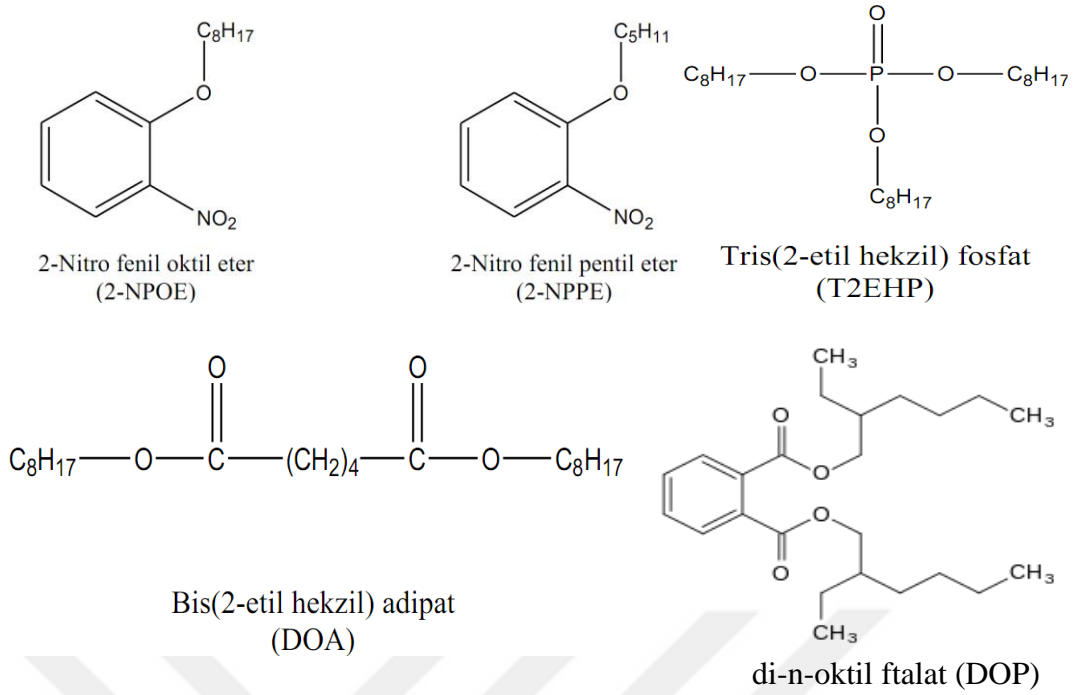
3.3.1 Plastikleştiriciler

Polimeri hem daha yumuşak hem de daha esnek hale getirmek için plastikleştiriciler kullanılır. Aynı zamanda kimyasal ve mekanik kararlılığı artırarak metal türlerinin membran boyunca tutulmalarına ve taşınmasına izin verir. Genellikle

polimer zincirleri arasındaki moleküller arası çekici kuvvetleri azalttığı için yumuşatıcı bir etkiye sahiptirler. Ayrıca, plastikleştiriciler, birden fazla polar grup ile hidrofobik alkil uçlarına sahiptir. Bu alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak hem hidrofobiklikleri hem de viskoziteleri değişir. Ancak polar grupları fazla ise viskoziteleri azalır, hidrofobiklikleri artar. İyi bir plastikleştirici daha az uçucu ve daha az viskoz olmalı ve ayrıca temel polimer ile iyi uyumlu olmalıdır. Ancak bazı durumlarda membran üretimi plastikleştirici kullanılmadan da gerçekleşebilir. Böyle bir durumda, membran sertleşecek ve kırılabilir hale gelecek, bu da hem tutma verimliliğinde hem de maddelerin taşınmasında bir azalmaya neden olacaktır (Keskin ve diğ. 2021).

Plastikleştiriciler ve membran performansı arasındaki ilişki, uzun süredir kapsamlı bilimsel araştırmaların konusu olmuştur. Bunlardan en önemlisi plastikleştiricilerin konsantrasyonudur. Düşük plastikleştirici konsantrasyonu, membranı dezavantajlı kılar. Minimum plastikleştirici konsantrasyonu, hem plastikleştiriciye hem de polimere bağlı olarak değişir. Örneğin bu konsantrasyon PVC için %20 civarındadır. Fazla plastikleştirici kullanılması metal iyonlarının geçişi sırasında ek bir bariyer oluşturur ve taşınmayı zorlaştırır. Ayrıca fazla konsantrasyonda plastikleştirici ilavesi sonucu membranın mekanik mukavemeti azalır. Membran performansını etkileyen diğer bir faktör de plastikleştiricinin viskozitesidir. Viskozite ve difüzyon katsayısı ters orantılıdır. Viskozite arttıkça difüzyon azalır, bu da taşıma ve akıda bir azalmaya neden olur. Diğer bir faktör de dielektrik sabitidir. Dielektrik sabiti daha düşük olan plastikleştiricilerin daha düşük akılara sahip olduğu gözlemlenmiştir (Keskin ve diğ. 2021).

En yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Plastikleştirici örnekleri, 2-nitrofenil oktil eter (2-NPOE), 2-nitrofenil pentil eter (2-NPPE), tris- (2-etilheksil) fosfat (T2EHP), dibütül sebakat (DBS), bis (2-etilheksil) adibat (DEHA), dioktil ftalat (DOP) ve bis (1-bütül pentil) adipat (BBPA)'dır. Bu plastikleştiriciler arasında en yaygın olarak kullanılanları 2-NPOE ve 2-NPPE'dir ve bu plastikleştiricilerle hazırlanan membranlar en iyi akı sonuçlarını vermiştir (Keskin ve diğ. 2021).



Şekil 3.3: Literatürde yaygın olarak kullanılan plastikleştiriciler

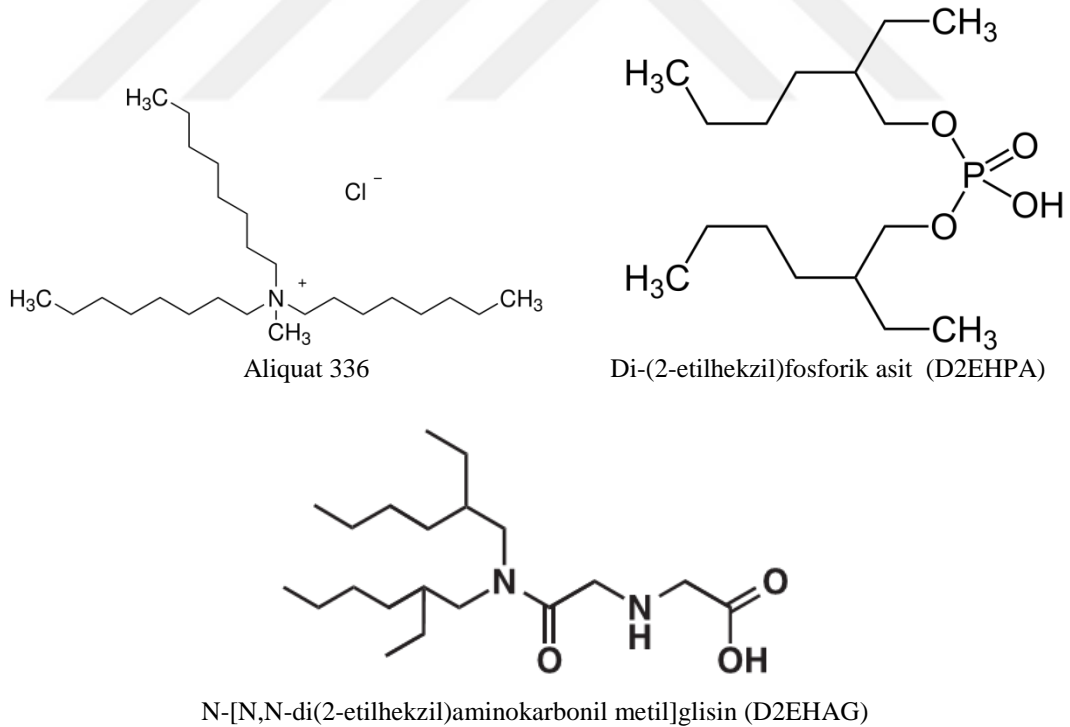
3.3.2 Taşıyıcılar

Taşıyıcılar genellikle hedef analiti polimer içerikli membranlar ile taşımak için kullanılır (Nghiem ve diğ. 2006). Ayrıca bu taşıyıcılar, polimer içerikli membranların taşıma hızının, seçiciliğinin ve stabilitesinin kontrolüne bağlıdır. Membranların hazırlanmasında kullanılan az miktardaki taşıyıcılar uçucu olmayan yapıları nedeniyle yeterlidir. Konveksiyon, bir iyon değiştirici veya kompleks oluşturucu ile gerçekleştirilir. Metal iyonu ile taşıyıcı arasındaki kompleks veya iyon çifti, metal iyonunun membran boyunca taşınmasını kolaylaştırır. Genellikle taşıyıcılar bazik, asidik ve şeladik, nötr, makrosiklik ve makromoleküler olarak sınıflandırılır. Farklı taşıyıcı türlerinin farklı kompleksleşme mekanizmalarındaki farklılıklar nedeniyle farklı taşıma etkinlikleri gözlenir (Keskin ve diğ. 2021).

Vera ve diğ. (2019), Aliquat 336'nın çok yönlülüğü ve rahatlığı nedeniyle polimer içerikli membranların üretiminde sıklıkla kullanılan bir taşıyıcı olduğunu belirtmişlerdir.

Polimer içerikli membranlarda kullanılan Aliquat 336 gibi ana taşıyıcılar, amonyum tuzları, zayıf bazik bileşikler ve yüksek moleküler ağırlıklı amin bazlı bileşiklerdir. Bu temel taşıyıcıların mekanizması, besleme aşamasındaki anyon ile bir iyon çifti oluşturması ve bir anyon değiştirici olarak kullanılmasıdır. Bu nedenle, taşıyıcı pozitif yüklü olmalıdır. Anyonlar, ağır metaller ve organik bileşikler hedef türler olarak sayılabilir (Yılmaz 2017).

N-[N, N-di (2-etilheksil) aminokarbonilmetil] glisin (D2EHAG), tiosiyanat (SCN), trioktil metilamonyum klorür (Aliquat 336), lasalosit A ve triizooktilamin (TIOA) taşıyıcılara örnek olarak gösterilebilir. Aliquat 336 hem plastikleştirici hem de taşıyıcı olarak kullanıldığından membran üretiminde ekonomik kazanıma yardımcı olabilecek bir malzemedir. Taşıyıcı konsantrasyonu çok yüksek ise agregasyon meydana gelir, daha az ise geçirgenliği düşük membranlar üretilir. En yaygın olarak kullanılan taşıyıcılar Şekil 3.4'te gösterilmiştir (Keskin ve diğ. 2021).



Şekil 3.4: Yaygın kullanılan taşıyıcılar ve yapıları

Nghiem ve diğ. (2006), son yıllarda membran esaslı proseslerin, birçok sektör için değerli bir teknoloji olarak büyük ilgi gördüğünü belirtmiştir. Literatürde pek çok uygulama bulmak mümkündür. Polimerik membranlar, kolay şekillendirme özellikleri, kimyasal türlerin seçici olarak aktarılması gibi birçok avantaja sahiptir. 2006 yılında çevre dostu olduğu bildirilmiştir. Polimer içerikli membranlar (PIM'ler) yoluyla metal iyon taşıma hızı, muhtemelen bu teknolojinin ticarileştirilmesini etkileyen belirleyici bir faktördür. Bugüne kadar mevcut PIM çalışmalarının çoğunda, bu önemli parametre rapor edilmiştir. Hem PIM'lerde hem de destekli sıvı membranda (SLM'ler) taşıma, membran morfolojisi, kaynaktaki membran bileşimi çözelti kimyası ve sıcaklığın yanı sıra, bir dizi faktör tarafından yönetilir. Bu aşamada PIM'lerin birçok yönü belirsiz kaldığından, mevcut literatür verilerinin yorumlanması ve karşılaştırılması, ilgili deneysel koşulların dikkatli bir şekilde değerlendirilmesini gerektirir.

Wang ve diğ. (2000), PIM'lerin daha pürüzlü tarafının kaynak çözeltiye maruz kaldığında, metal iyon taşınmasında hafif ama fark edilebilir bir artış izlendiğini bildirdi. AFM, yüzey karakterizasyonu için kullanılan taramalı prob mikroskobu tekniğidir. Yüzey özellikleri, tarama işlemi gerçekleştirilirken, bir yüzey ile küçük bir uç arasındaki atomik etkileşimleri ölçerek yüksek çözünürlüklü bir görüntü oluşturur. Başka bir önemli uygulama AFM, kuvvet spektroskopisidir, dikey bir yerdeğiştirmede uç ve numune arasındaki boşluğun bir fonksiyonu olarak uç-numune etkileşim kuvvetlerinin doğrudan ölçümüdür. Bu yaklaşım, yüzeyin nano pürüzlülüğü ve filtrasyon verimliliği testleri arasındaki ilişki ve bunların kimyasal bileşimleri hakkında bilgi verir. Yüzey özelliklerini nicel olarak karakterize etmek için aralarındaki yapısal ve kimyasal farklılıklar ve filtrasyon performansları ile ilgili ilişkileri vurgulamak için fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılmıştır.

3.4 Polimer İçerikli Membranlarla Metal Taşınması

Literatür incelendiğinde, farklı metallerin polimer içerikli membranlar ile taşınması üzerine araştırmalar yapılmıştır. Genel olarak metal taşıma performansları kobalt, nikel, bakır ve çinko olarak sıralanır. Bunun nedeni hem iyon yarıçaplarına hem de hidrasyon enerjilerine bağlıdır (Motsoane ve diğ. 2020).

Pospiech ve Walkowiak (2007), PVC bazlı polimer, o-nitrofenil pentil eter (ONPPE) plastikleştirici ve iki farklı taşıyıcı (TOA ve TIOA) kullanarak sulu çözeltilerden bakır, kobalt ve nikel metal iyonlarının taşınmasını araştırmışlardır. Bakır metali, diğeri metallerden daha yüksek bir akışa sahiptir ve en yüksek geri kazanım oranı (%91), TIOA taşıyıcıları içeren membranlarda gözlenmiştir.

Pospiech (2015), daha sonra CTA bazlı polimer, Cyphos IL101 taşıyıcı ve o-nitrofenil pentil eter (ONPPE) plastikleştirici içeren membran ile metal iyonlarının taşıma kinetiğini incelemiştir. Deney sonucunda nikelin en düşük oranda taşındığı görülmüştür.

Radzymbinska-Lenarcik ve Ulewicz (2015), çinko, kobalt ve nikel iyonlarının polimer içerikli membran prosesleri ile taşınmasını incelemiştir. Membran üretiminde ana polimer olarak CTA, plastikleştirici olarak 2-nitrofenil pentil eter (ONPPE) ve taşıyıcı olarak 1-heptilimidazol kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, hangi taşıyıcı kullanılırsa kullanılsın nikelin geri kazanımı en düşük, bakır geri kazanımı (%90) diğeri metaller göre daha yüksek bulunmuştur.

Otremska ve Gega (2016), sadece nikel kullanarak metal taşınımını incelemişlerdir. Membranı üretirken, CTA bazlı polimer, taşıyıcı olarak D2EHPA ve plastikleştirici olarak 2-NPOE kullandılar. Membran performansı incelendiğinde, nikel geri kazanımı %4,25 olarak gözlemlendi. Bu nedenle performansı artırmak için iki aşamalı bir sistem kullandılar. Birinci sistemin alıcı fazı ikinci sisteme beslenmiştir ve bu yöntemle iyileşme oranı artırılmıştır.

4. PESTİSİT TANIMI

Pestisit, böcek ilacı, herbisit, mantar ilacı ve zararlıları kontrol etmek için kullanılan diğer çeşitli maddeler de dahil olmak üzere herhangi bir zararlıyı (böcekler, akarlar, nematodlar, yabancı otlar, sıçanlar vb.) önlemek, yok etmek, uzaklaştırmak veya hafifletmek için tasarlanmış herhangi bir madde veya madde karışımıdır. Pestisit tanımı zaman ve ülkelere göre değişir. Bununla birlikte, pestisit özü temelde sabit kalır, yani organizmaları hedeflemek için zehirli ve verimli olan ve hedef olmayan organizmalar ve ortamlar için güvenli olan (karışık) bir maddedir (Zhang ve diğ. 2011).

Herbisitler, gıdaları korumak amacıyla zararlıları kontrol etmek, ortadan kaldırmak veya yok etmek için kullanılmaktadır. Bu teknoloji, herbisit ve pestisit seçimi, etki şekline, kimyasal yapısına, uygulama yöntemine ve süresine ve mahsulün doğasına dayalı olsa da ekonomik ve etkili olabilir. Biyolojik sistemlerde toksik potansiyelleri için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Herbisitler ve pestisitler giderek daha fazla suda çözünebilir, polar ve ısıya dayanıklıdır. Bu nedenle öldürücülüklerini azaltmak ve atmosferden uzaklaştırmak zordur. Herbisitler çok fazla seçicidirler ve sanayiden tarımsal kullanıma, canlılar için sağlık açısından oldukça toksik oldukları tespit edilmiştir. Toprak, çevre, yüzey ve yeraltı suları, doğal flora ve fauna, su yaşamı üzerinde doğrudan veya dolaylı olarak insanları ve hayvanları olumsuz yönde etkileyecek zararlı etkileri vardır. Bu nedenle, herbisitlerin ve pestisitlerin atmosfer ve toplum sağlığı üzerindeki olası etkisi, gözle görülür faydalarına bakılmaksızın büyük önem taşımaktadır. Belirli bir şekilde hareket eden pestisit ile haşere popülasyonu arasındaki teması önleyerek haşere direnci seçimini azaltması ve daha sonra farklı başarı biçimlerine sahip çeşitli bileşik sınıflarından pestisitleri uygulaması muhtemeldir. Entegre Zararlı Yönetimi (IPM), uygun maliyetli önlemler kullanarak tarımın yanı sıra çevreye yönelik olası maksimum riskleri korumayı amaçlamaktadır ve zararlı yönetimi, yeni ve gelişmiş teknolojilerin ortaya çıkmasıyla iyileştirmeleri uzatacaktır (Rashid ve diğ. 2010).

Herbisitlerin bilinen yan etkileri arasında arılar, kuşlar ve balıklar, mikroorganizmalar ve omurgasızlar gibi hedef olmayan organizmalarda ölümler; kuş,

balık ve diğer organizmalarda üreme potansiyelinin azalması ekosistemin yapısının ve türlerin sayılarının değişmesi gibi uzun dönemli etkiler bulunmaktadır (Tiryaki ve diğ. 2010).

Özer ve diğ. (2001), bir herbisitın yan etkisi doğrudan veya dolaylı olabileceğini belirtmiştir. Örneğin, su içi yabancı otlarına karşı uygulanan herbisitler balıklara da toksik etki yapıp öldürüyorsa bu doğrudan bir yan etkidir; zira uygulamadaki amaç yabancı otların zararlandırılmasıdır. Diğer taraftan su içi yabancı otlarının ölmesi sonucu suda oksijen azalıyor ve balıklar bundan dolayı ölüyorsa o zaman bunu dolaylı etki olarak nitelendirilir.

4.1 Pestisit Üretim Ve Uygulama Tarihi

Pestisitlerin tarihi üç aşamaya ayrılabilir. İlk aşamada (1870'lerden önceki dönem) doğal pestisitler, örneğin antik Yunanistan'daki kükürt, zararlıları kontrol etmek için kullanıldı; ikinci aşama inorganik sentetik pestisitler dönemi (1870'ler-1945 dönemi). Doğal malzemeler ve inorganik bileşikler ağırlıklı olarak bu dönemde kullanılmıştır; üçüncü aşama (1945'ten beri) organik sentetik pestisitler çağıdır. 1945'ten bu yana, insan yapımı organik pestisitler, örneğin; dieldrin, inorganik ve doğal pestisitler çağını sona erdirmiştir. O zamandan beri pestisitlerin çoğu insanlar tarafından sentezlendi ve kimyasal pestisitler olarak adlandırıldılar. Kimyasal pestisitlerin uygulanması özellikle organik sentezlenmiş pestisitler, tarımsal verimliliği büyük ölçüde koruyan ve kolaylaştıran insan uygarlığının önemli bir işareti olmuştur (Zhang ve diğ. 2011).

Organik sentezlenmiş pestisitlerin önceki döneminde, esas olarak üç çeşit insektisit, karbamated insektisitler, organofosfor insektisitleri ve organoklorlu insektisitler vardı. Bundan sonra herbisitler ve fungusitler de önemli bir gelişme sağladı. İnsektisit tüketiminin yavaş yavaş azalacağı ve herbisit kullanımının gelecekte popüler olacağı tahmin edilmektedir. Bu eğilim, pestisit tüketiminin dünya çapındaki yapısının değişikliklerinden bulunabilir (Zhang ve diğ. 2011).

Tablo 4.1: Dünya genelinde pestisit tüketiminin değişimleri

Kategori	Yıllara göre satış miktarları (%)					
	1960	1970	1980	1990	2000	2005
Böcek Öldürücüler	36,5	37,1	34,7	29	27,9	25,0
Herbisitler	20,0	34,8	14,0	44	47,5	48,0
Fungisitler & Bakterisitler	40,0	22,2	18,8	21	19,6	24
Diğerleri	3,5	5,9	5,5	6	5,0	3,0
Toplam	100	100	100	100	100	100

Tablo 4.1'den de görülebileceği gibi, pestisitlerin dünya çapındaki tüketim yapısı 1960'lerden bu yana önemli değişikliklere uğramıştır. Pestisit tüketiminde herbisitlerin oranı hızla artarak 1960 yılında %20 iken 2005 yılında %48'e yükselmiştir. İnsektisit ve mantar ilacı/bakterisit tüketiminin oranı, satışları artmasına rağmen azalmıştır. Herbisit tüketiminin hızlı artışı tarımsal yoğunlaşmayı ve verimliliği artırmıştır (Zhang ve diğ. 2011).

4.2 Pestisit Uygulamasının Yararları ve Riskleri

Dünya çapında yaklaşık 9.000 böcek ve akar türü, 50.000 bitki patojeni türü ve 8.000 tür ot mahsullere zarar vermektedir. Böcek zararlıları tahmini %14 kayba neden olur, bitki patojenleri %13 kayba neden olur. Pestisitler, tarımsal üretimde vazgeçilmezdir. Tarım üretimde haşerelerden korunmak için kullanılan yöntemlerin yaklaşık üçte biri pestisitlerin kullanımına dayanmaktadır (Zhang ve diğ. 2011).

Zhang ve diğ. (2007), dünyanın sınırlı ekin alanları ve artan nüfusu göz önüne alınarak gıda güvenliğini sağlamak ve mahsul üretimini artırmak için tüm önlemleri almak gerektiğini belirtmişlerdir.

Bu arada, pestisit kullanımında ciddi riskler bulunmaktadır. Pestisitler, insanlar ve çevre için yüksek toksiktir. Pestisitler ve bozulmuş ürünlerin atmosfere, topraklara ve nehirlere boşaltılması, toksik maddelerin birikmesine neden olacak ve böylece insan sağlığını ve çevreyi tehdit edecektir.

Asya, Afrika, Latin Amerika, Orta Doğu ve Doğu Avrupa'da pestisitlerin neden olduğu çevre kirliliği ciddi boyutlara ulaşmaktadır. Balık, yumurta ve sebzelerde, lindane ve dieldrin kalıntılarının Hindistan'daki güvenli değer aralığının çok üstünde olduğu tespit edilmiştir (Zhang ve diğ. 2011).

4.3 Pestisit Kirliliğinin Dünya Çapındaki Durumu

Richter (2002), küresel olarak yılda 4,6 milyon ton kimyasal böcek ilacı kullanıldığını belirtmiştir. Pestisitlerin çevre için oldukça toksik olduğu ayrıca civa, arsenik ve kurşun içeren yaklaşık 500 çeşit pestisit bulunmaktadır. Kullanılan pestisitlerin sadece %1'i etkilidir. Uygulanan pestisitlerin %99'u hedef olmayan topraklara, su kütlelerine ve atmosfere salınır ve son olarak hemen hemen her organizma tarafından emilir.

ABD'de EPA'nın bir raporuna göre, ülkedeki su kuyularının çoğunda, 127 çeşit böcek ilacından en az birini içerdiğini bildirmiştir. Indiana Üniversitesi'nin bir araştırma panelinde, ekvatordan yüksek enlem soğuk bölgelere kadar 90 bölgeden gelen deniz kabuğu örnekleri analiz edildi ve DDT, aldrin ve lindane artıkları tespit edildi. Grönland buz tabakasından, okyanuslardan, atmosferden ve Antartika penguenlerinin vücutlarından alınan numunelerde pestisitlerin biyolojik zenginleştirilmesiyle elde edilen DDT gibi yüksek kalıntılı pestisitler tespit edilmiştir (Richter 2002).

Zhang ve diğ. (2011), genel olarak pestisitlerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkisi hakkında ayrıntılı verilerin hala eksik olduğunu belirtmiştir. Organoklorlu pestisitler (OCP'ler), HCH, DDT, aldrin, dieldrin, endrin, klordane, heptachlor, toksaphene, HCB vb. POP'lar bu yönleriyle diğer pestisitlerden çok farklıdır. Bunlar çevresel olarak kalıcıdır, yarı uçucu, yüksek biyoakümülatif ve yüksek toksiktirler. "Stockholm Kalıcı Organik Kirleticiler Konvansiyonu"na göre, on iki POP'un dokuzu organoklorlu pestisitlerdir.

4.4 Çevrede Pestisit Kirliliği

4.4.1 Toprak Kirliliği

Wang ve diğ. (2005), Çin'deki OCP'lerin artık araştırmalarında, ekili tarım arazileri, orman arazilerinde vb. OCP'lerin kullanımının 1983'te yasaklanmasından sonra, OCP'lerin azaldığını, ancak bazı bölgelerde hala bol miktarlarda bulunduğunu bildirmişlerdir.

4.4.2 Su Kirliliği

Zhang ve diğ. (2011), genellikle ekin alanlarının su kütleleri çoğunlukla kirlendiğini, su kütlelerinin pestisit konsantrasyonun litre başına düzinelerce miligram büyüklüğüne ulaşabildiğini belirtmiştir ve su pestisit kirliliği seviyeleri aşağıdaki şekilde sıralamıştır.

ekin tarlası su > field hendek suyu > kaçak > pond su > karasu > nehir suyu > derin yeraltı suyu > deniz suyu

4.4.3 Atmosferik Kirlilik

Shan (1997), genellikle pestisitlerin atmosferik kirliliği yaygın olduğundan, atmosferdeki pestisitlerin, esas olarak pestisit bitkilerinin emisyonlarında, topraklarda ve su kütlelerinde pestisit kalıntılarının buharlaşmasından ve uygulanan pestisitlerin volatilizasyonundan vb. durumlar nedeniyle, Tibet'teki 4.250 m yüksekliğinde Nanjiabawa Zirvesi'ndeki karda bile organoklorlu böcek ilaçları tespit edildiğinden bahsetmiştir.

4.4.4 Pestisitlerin İnsan Sağlığına Etkisi

Pestisit kullanımının insan sağlığına etkisi çeşitli çalışmalarda rapor edilmektedir. İnsan gıda ve içme suyunda bulunan pestisit karışımlarının kalıntı konsantrasyonlarının sağlık riski değerlendirmelerine ilişkin 1985 ve 1998 yılları arasında yayınlanan mevcut verileri incelediğinde, hedef organa bağlı olarak aynı organizma içinde hem sinerji hem de antagonizmanın meydana geldiğini ve bileşikler arasındaki etkileşimlerin bu seviyelerde bile yaygın görünmediği bildirilmiştir. (Aytaç ve diğ. 2017).

Pestisitler vücutta dermal, gastrointestinal ve inhalasyon toksisitesine neden olur. Klinik olarak özellikle miyozis, bulantı-kusma, üriner inkontinans, nefes darlığı, bradikardi, taşikardi, hipotansiyon, kas güçsüzlüğü, fasikülasyonlar gibi çizgili kas bulguları, konfüzyon ve bazı merkezi sinir sistemi etkileri gibi sekresyonlarda artış gibi muskarinik belirtiler görülür. Geç belirtiler zehirlenmeden 2-4 hafta sonra başlayan polinöropati ve buna bağlı felçtir (Aytaç ve diğ. 2017).

Kaza veya intihar sonucu oluşan pestisit zehirlenmeleri tüm dünyada yaygın bir morbidite ve mortalite nedenidir. Dünyada yılda yaklaşık 3 milyon ciddi akut pestisit zehirlenmesinin olduğu ve bunun 220.000'den fazla ölümlle sonuçlandığı ve ölümcül pestisit zehirlenmelerinin %95'inin gelişmekte olan ülkelerde meydana geldiği tahmin edilmektedir (Aytaç ve diğ. 2017).

4.5 Pestisit Üretim ve Tüketiminin Gelecekteki Trendleri

Zhang ve Zhang (1998), gelecekte pestisitlerin aşağıdaki özelliklere sahip olacağını belirtmişlerdir.

(1) Yüksek biyolojik aktivite gerektiren ve böylece pestisit kullanımını büyük ölçüde azaltabilecek ve çevrenin pestisit kirliliğini en aza indirebilecek yüksek verimli olan,

(2) Toksik olmayan,

(3) Kirlilik içermeyen, yani genel anlamda çevre dostu pestisitler

Zhang ve Zhang (1998), biyopestisitlerin canlı organizmalar, metabolitleri *in vivo* ve hastalıkları, böcek zararlılarını, yabancı suları ve diğer zararlı biyolojik organizmaları kontrol etmek için ticari olarak üretilen genetiği değiştirilmiş ürünler olduğunu belirtmişlerdir. Bunlar arasında mikrobiyal kaynaklı (bakteriler, virüsler, mantarlar ve tarımsal antibiyotikler gibi ikincil metabolitleri), bitki kaynaklı ve hayvan kaynaklı ürünler ve zararlılara karşı direnç transgenik bitkiler bulunur. Biyopestisitler aşağıdaki avantajlara sahiptir:

(1) Zararlılar üzerinde kontrol etkisi iyi, insanlar ve hayvanlar için güvenlidir, kirlilik ve artık yoktur,

(2) Zararlıları hedeflemek için güçlü özgüllüğe sahip, haşerelerin doğal düşmanlarına ve faydalı organizmalara karşı güvenilirdir,

(3) Hammadde ve aktif maddeleri sürdürülebilir kalkınmayı sağlamaya yardımcı olan doğal ürünlerdir,

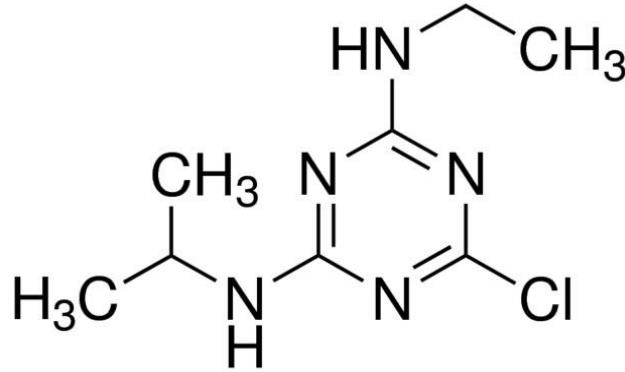
(4) Performansı artırmak ve kaliteyi artırmak için modern biyoteknoloji ve fermantasyon süreci ile değiştirilebilirler,

(5) Haşere direnci oluşturmak zordur.

5. ATRAZİN

Atrazin, bitkilerin fotosentezde görev yapan spesifik enzimleri hedefleyen ve yaygın bir biçimde kullanılan bir herbisittir. Bu herbisit dünya çapında mısır ve şeker kamışı tarlalarında geniş yapraklı yabancı otların kontrolünde kullanılmakta olup tarımsal alanların yakınlarındaki su kaynaklarında en fazla tespit edilen kimyasallardan birisi olduğu bildirilmiştir. Atrazinin sudaki varlığı düşük konsantrasyonlarda bile pek çok sucul canlısı için toksik olduğu ve kurbağalarda hermafroditizme yol açtığı bulunmuştur. Ayrıca tatlı su alglerinin büyümesini inhibe ettiği ve toprak solucanlarında DNA aberasyonlarına yol açtığı ifade edilmiştir (Koçak 2020).

5.1 Atrazin Nedir?



Şekil 5.1: Atrazinin kimyasal yapısı

Atrazin bir klorotriazindir ve beş azot atomu ve bir klor atomu ile birlikte triazin halkası adı verilen bir halka yapısından oluşur. Saf atrazin kokusuz, beyaz toz, çok uçucu, reaktif veya yanıcı değildir. Bu emülsiyon haline getirilebilir, konsantre, ıslatılabilir toz, granüler haldedir ve formülasyonlar için kullanıma hazırdır. Yanması durumunda tahriş edici ya da yangında zehirli dumanlar (veya gazlar) verir. Isıtıldığında hidrojen klorür ve azot oksit bileşenlerine ayrışır (Pathak ve Dikshit 2011).

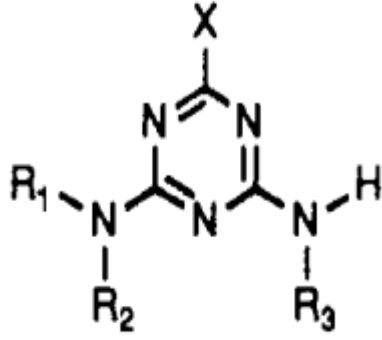
Atrazin [2-kloro-4-etilamino-6-izopropil-amino-s-triazin], bazik bir herbisittir. 1958 yılında J.R. Geigy S.C. firması tarafından geliştirilmiştir. Atrazin, “G 30027” kod numarasına sahip olup, “Gasaprim” ve “Primatol” ticari isimle adlandırılmaktadır. Atrazin, $C_8H_{14}ClN_5$ kapalı formülüne, 215,68 g/mol molekül ağırlığına sahiptir. %44,55 C, %6,54 H, % 16,44 Cl ve % 32,47 N içerip, kristal halde olup, 171-174 °C erime noktasında, 20°C’de 3×10^{-7} mmHg buhar basıncına sahiptir. Atrazinin suda 25°C’de 33 ppm, dietileterde 12000 ppm, metanolde 18000 ppm, etilasetatta 28000 ppm, kloroformda 52000 ppm çözünebilmektedir (Karabulut 2016).

Triazin herbisitler fotosentez inhibitör grubu içerisinde yer alır. Hem sürgün hemde kökler tarafından alınır. Taşınım sadece ksilemle olmaktadır. Atrazin, mısırda ve diğer ürünlerde geniş yapraklı ve otsu yabancı otların kontrolü için çimlenme öncesi ya da çimlenme sonrası herbisit olarak kullanılır. Atrazin gibi s-triazin herbisitler yaklaşık 50 yıldır marketlerde pazarlanmaktadır. Atrazinin yüzey sularında ve yer altı sularında bulunduğu rapor edilmiştir. Atrazinin moleküler yapısı Şekil 5.1’de, s-triazin türevleri Tablo 5.1’de verilmiştir (Akbulut 2008).

Atrazinin genel özellikleri aşağıdaki gibidir.

Statü	:ISO 1750
IUPAC	:6-kloro-N ² -etil-N ⁴ -isopropil-1,3,5-triazin-2,4-diamin
CAS	:6-kloro-N-etil-N ¹ -(1-metilletil)-1,3,5-triazin-2,4-diamin
REG. NO.	:1912-24-9
Kimyasal Formül	: $C_8H_{14}ClN_5$
Aktivite	:Herbisit (klorotriazin herbisit)

Tablo 5.1: s-Triazin türevleri

					
X	R ₁	R ₂	R ₃	Adı	Kimyasal adı
Cl	C ₂ H ₅	H	CH(CH ₃) ₂	Atrazin	6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-di
Cl	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	Simazin	6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Trietazin	6-chloro-N,N,N'-triethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
OCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	Prometon	6-methoxy-N,N'-bis(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-dia
SCH ₃	CH(CH ₃) ₂	H	CH(CH ₃) ₂	prometrin	6-(methylthio)-N,N'-bis(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-dia

5.2 Atrazin Zararları

Atrazin bir herbisittir ve hedef bitkilerde fotosentezi inhibe eder. Suda çözünür ve çözülmüş halde taşınabilir. Su kütlelerinde sürekli olarak tespit edilebilir (Pathak ve Dikshit 2011).

Ormanlara, ekili alanlara, yol kenarlarına ve bahçelere uygulanan tüm herbisitlerin bir kısmı, kaçınılmaz olarak ya doğrudan akış yoluyla ya da dolaylı olarak yeraltı suyu yoluyla geçici nehirlerle ve göllere sızarak su kütlelerine kaybolmaktadır. Su ortamına girdikten sonra, herbisitler su topluluklarında kirliliğe neden olabilir ve maruz kalan topluluk yapısını kökten değiştirebilir. Atrazin, dünyadaki en etkili ve ucuz herbisitlerden biridir ve sonuç olarak diğer herbisitlerden daha sık kullanılır. Atrazin, sucul ortamlarda sıklıkla tespit edilmiştir ve sucul flora ve faunanın üremesini etkilediği ve bunun da bir bütün olarak topluluk yapısını etkilediği bilinmektedir.

Atrazinin suda yaşayan organizmalar ve topluluk yapısı üzerindeki doğrudan ve dolaylı etkileri ile ilgili birçok rapor sunulmuştur. Elde edilen bilgiler, iyileştirilmiş yönetim yönergelerini ve gerekli yasal düzenlemeleri geliştirmek için kullanılabilir. Birçok düzenleyici otorite tarafından önerildiği gibi, havzalarda atrazin uygulanmasına ilişkin maksimum sınır değerlerin, sucul ortamların yeterli düzeyde korunmasını sağlamadığı sonucuna varılmıştır. Bunun yerine, yüzey ve yeraltı sularına olası kontaminasyon riski ve su ortamının kırılabilirliğine göre atrazin uygulamasına ilişkin esnek sınırların geliştirilmesi savunulmaktadır (Graymore ve diğ. 2001).

Atrazinin canlılar tarafından alınmasının ana şekli su yoluyla'dır. Avrupa Birliği tarafından atrazinin kullanımı 2004 yılında durdurulmuştur. Ancak, 0,1 µg/L'nin üzerindeki konsantrasyonlarda yer altı ve yüzey sularında hala önemli konsantrasyonlar bulunabilir. Amerika Birleşik Devletleri'nde, musluk suyunda 60 µg/L'ye kadar konsantrasyonda atrazin tespit edilmiştir (Bohn ve diğ. 2011). Brezilya'da, Ulusal Çevre Konseyi (CONAMA) mevzuatına göre, yüzeydeki tatlı sular (nehirlerin çoğu), atrazin için izin verilen maksimum değerin 2 µg/L olduğu kullanımlara göre sınıflandırılmıştır. Atrazin insanlarda olası bir endokrin bozucu olduğu için, içme suyu kaynağı olarak ve rekreasyon için kullanılan su kütlelerinde düşük konsantrasyonda atrazin bulunması bazı riskler oluşturabilir. Foliküler sıvı, sperm sıvısı ve servikal mukus dahil olmak üzere insan vücut sıvılarında varlığı tespit edilmiştir ve daha yakın zamanda kanda da bulunmuştur. Bazı araştırmalar, erken doğmuş ve gebelik yaşına göre küçük bebeklerin doğumuyla da bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, sudaki atrazinin tespiti ve miktarının belirlenmesi insan sağlığı için temel bir önem kazanmaktadır (Steffens ve diğ. 2022).

5.2.1 Kanserojenik

EPA, aksini öne süren çok sayıda çalışmanın olmasına rağmen, atrazinin “insanlar için kanserojen olma ihtimalinin bulunmadığını” belirtmiş olsa da yapılan çalışmalar, kimyasalın, sıçanların meme bezlerinde kansere neden olduğu göstermiştir (Stevens ve Sumner 1991). Ayrıca, yapılan başka bir çalışmada, atrazine maruz kalan kadın işçilerin yumurtalık kanserine yakalanma olasılığının yaklaşık üç kat daha fazla olduğunu göstermektedir (Donna ve diğ. 1989). Küresel gıda güvenliğini iyileştirmeye

yardımcı olmaya çalışan bir tarım şirketi olan Syngenta¹ tarafından yapılan bir araştırmada, St.Gabriel'deki atrazin üretim tesisinde uzun süreli çalışanlar arasında prostat kanserinde istatistiksel olarak önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir. Epidemiyolojik çalışmalar, triazin maruziyetini Hodgkin dışı lenfoma riskinde artışla ilişkilendirmiştir (Hoar ve diğ. 1986).

5.2.2 Endokrin Bozulması

Düşük konsantrasyonlarda atrazinin, somondaki cinsiyet hormonlarının üretimini ve aktivitesini engelleyerek sperm üretiminde azalmaya neden olduğu belirlendi (Waring ve Moore 1996, Waring ve Moore 1998). Aldikarb, atrazin ve nitrate maruz kalan farelerde, ABD su kaynaklarında sıklıkla karşılaşılan aralık dahilindeki kontaminasyon seviyelerinde sinerjik etkiler tespit edildi (Porter ve diğ. 1999). Daha sonra araştırmalar insanlarda etkiyi tespit etmeye başladı. 2003 yılında yapılan bir çalışmada, erkek idrar örneklerinde atrazin de dahil olmak üzere yüksek pestisit metabolit seviyeleri, düşük semen kalitesiyle ilişkili bulundu (Swan ve diğ. 2003).

5.2.3 Atrazinin Toprağa Zararı

Atrazin uygulandıktan sonra, bir kısmı buharlaşabilir. Bir kısmı yağmurla topraktan, akarsulara, göllere veya diğer su yolları ile toprak yüzeyinden daha derin toprak katmanlarına ve yeraltı suyuna ulaşır. Çoğu durumda, atrazin bir süre toprakta parçalanır. Atrazin esas olarak yağışlarla havadan toprağa geçer. Atrazin toz parçacıkları üzerinde rüzgar ile birlikte uygulama alanından uzak mesafelere taşınabilir. Atrazin algler, bakteriler, istiridyeler veya balıklar gibi canlı organizmalarda birikme eğiliminde değildir ve bu nedenle besin zincirinde birikme eğiliminde değildir (Pathak ve Dikshit 2011).

Demir ve Akyol (2021), atrazinin toprağa tutunma ve geri bırakma davranışı iki farklı konsantrasyonda (20 ve 100 mg/L) incelemiştir. Atrazinin özellikle topraktaki orta derecedeki organik maddeye tutunduğu gözlenmektedir. Atrazin uygulaması yapılacak olan topraklarda yer altı suyu kirliliğinin daha uzun vadede

olacağı belirlenmiştir. Sonuç olarak bu gibi topraklarda pestisitlerin hangi dozlarda uygulanacağına dikkat edilip yer altı suyu kaynaklarının korunması konusu detaylı bir şekilde incelenmesinin özellikle kirlenmiş toprakların risk değerlendirmesi için önemine değinmişlerdir.

5.2.4 Atrazinin Sucul Ortama Zararları

2013/39/EU sayılı Avrupa Direktifine göre, 45 bileşik (üç triazin herbisiti dahil: atrazin, simazin ve terbutrin) öncelikli su kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır (Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin 12 Ağustos tarihli 2013/39/EU Direktifi Su politikası alanındaki öncelikli maddelerle ilgili olarak 2000/60/EC ve 2008/105/EC sayılı Direktifleri). Birkaç ülke sudaki maksimum atrazin konsantrasyonu için limit belirlemiştir. Amerika Birleşik Devletleri, içme suyunda maksimum 3 µg/L kirletici seviyesi belirlemiştir. 2020 yılında 98/83/EC sayılı Direktifin yerini, insan tüketimine yönelik suyun kalitesine ilişkin Avrupa Parlamentosu ve Konseyinin 16 Aralık 2020 tarihli 2020/2184/EU sayılı Avrupa Birliği (AB) Direktifi almıştır. İçme suyundaki konsantrasyon 0.1 µg/L'yi geçemez. Çin'deki Yüzey Suyu Çevre Kalite Standardına (GB3838–2002) göre, yüzey suyunda izin verilen maksimum atrazin konsantrasyonu 3 µg/L'dir ve kentsel su temini için sınırlı atrazin konsantrasyonu 2 µg/L'dir. Brezilya'da tatlı su için 357 sayılı Ulusal Çevre Konseyi kararına göre izin verilen maksimum konsantrasyon 2 µg/L'dir ve Kanada'da içme suyu için 5 µg/L'dir. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyu için 2 µg/L kabul edilebilir bir sınır belirlemiştir (Steffens ve diğ. 2022).

Dünyanın farklı yerlerinde, özellikle toprak altına sızarak yeraltı sularındaki atrazin kontaminasyonunu gösteren birçok çalışma bulunmaktadır. Atrazinin sudaki dağılımı pH ve sıcaklığa, temas süresine, oksijen seviyelerine ve iyonik güce bağlıdır. Sulu ortama taşınması, toprak nemine, konsantrasyonu değiştiren yağış düzeylerine, akışa, taşınmaya ve toprağa sızma hızına bağlıdır (Steffens ve diğ. 2022).

Toprakta bulunan yüksek miktarlardaki atrazin kalıntısı, potansiyel olarak yüzey ve yeraltı su kaynaklarını kirletebilir. Atrazin, ters reaksiyonlara neden olabilen ve esas olarak nöral, endokrin ve bağışıklık sistemlerini etkileyen yüksek toksisitesi nedeniyle insan sağlığına zararlıdır (Steffens ve diğ. 2022).

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, tüm deney boyunca çözelti hazırlarken ultra saf su ($3,2 \mu\text{S}/\text{cm}$) kullanılmıştır. Polimerik membranın temel bileşeni selüloz tri asetat, (CTA, MA:72.000-74.000) Sigma Aldrich, plastikleştiriciler, 2-Nitrofenil Oktil Eter ($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$), Tris (2-etil heksil) fosfat ($\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{O}_4\text{P}$), Tris (2 bütoksi etil) fosfat ($\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{O}_7\text{P}$), Di oktil teraftalat ($\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$), Fluka, taşıyıcı Aliquat-336 ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$) Fluka, hedef analit atrazin ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$) Sigma Aldrich, polimerik membran çözücüsü diklormetan (CH_2Cl_2) Sigma Aldrich'den temin edilmiştir. Ayrıca donör ve akseptör faz çözeltilerin hazırlanmasında ise metanol (CH_3OH), Hidroklorik asit (HCl), Sodyum hidroksit (NaOH), Merck olarak kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Polimerik membran hazırlama sürecindeki karıştırma işlemleri için çoklu manyetik karıştırıcı (Phoenix, RSM-03-10KH), deneysel kısımdaki daha hassas karıştırma işlemleri için ise (J.P.Selecta, Agimatic-ND), tüm tartım işlemlerinde analitik hassas terazi (Radwag AS 220/C/2), cam malzemeleri kurutmak amacıyla etüv (JSR JSOF-050), Atrazinin kromotografik olarak tayini için LC-MS/MS (Thermo Scientific 3000) cihazı kullanılmıştır.

6.3 Polimerik Membranın Hazırlanması

Polimerik membranın temel bileşeni olarak kullanılan selüloz triasetat (CTA) 1 g tartılarak diklormetanda tamamen çözününceye kadar yaklaşık 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karışması sağlanır. Diğer taraftan buna paralel olarak 1,5 mL 2-

NPOE alınıp ayrı bir yerde diklormetan ilave edilip çözümlenerek üzerine 1,5 mL Aliquat-336 taşıyıcısı ilave edilip 3 saat boyunca karışmaları sağlanır. Ayrı ayrı karıştırılıp çözünmesi sağlanan bu iki karışım birbirlerine eklenerek tekrar 3 saat boyunca karışmaları sağlanır. Karışma süresinin sonunda uygun bir petri kabına dökülerek bir gece çözücü buharlaştırıp elde edilen membran üzerine destile su eklenerek 30 dakika sonra petri kabından bir pens yardımıyla ayrılarak deneysel süreçlerde kullanılmak üzere hazırlanmış olur.

6.4 Transport Deney Düzenegi

Transport deneyleri için kullanılmak üzere tasarlanan cam düzenek 2 bölmeli, her birinin hacmi yaklaşık 75 mL olan ve sıcaklık kontrolünü sağlamak amacıyla mantolu olarak tasarlanmıştır. Şekil 6.1’de kullanılan deneysel düzenek yer almaktadır. Bu iki bölmenin arasına sıvı sızıntısını engellemek için plastik contalar ile hazırlanan polimerik membran kelepçe yardımıyla sabitlenerek, düzenegin bir tarafına donör faz diğer tarafına akseptör faz çözeltileri eklenerek transport deney sistemi oluşturulmuştur.



Şekil 6.1: Transport Deney Düzenegi

6.5 Polimer İçerikli Membran Transport Süreci

Optimum şartlarda hazırlanan karışımın içeriği 1,5 mL Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak sentezlenen polimerik membran Şekil 6.1’de bahsedilen deney düzeneginin ortasına plastik contalar ile yerleştirilerek kelepçe yardımıyla düzenek sabitlenir. Manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirilen transport düzeneginin bir haznesine donör fazı oluşturmak üzere 5 ppm atrazin içeren 0,01 M HCl çözeltisi, diğer haznesine de akseptör faz için 0,01 M NaOH çözeltileri eklenerek belirlenen karıştırma hızında karıştırılarak deneysel süreç başlatılır. Atrazinin transport prosesinin kinetik hesaplamaları için belirli zaman aralıklarında her iki fazdan numuneler vialle alınarak buzdolabında kantitatif kromatografik tayin için saklanmıştır.

6.6 Atrazinin Kantitatif Tayini

Polimerik membran deneylerinde hem donör hem de akseptör fazdan belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin içerisindeki atrazin miktarlarının tayini için LC-MS/MS (Thermo Scientific Ultimate 3000) cihazı kullanılmıştır.

LC Koşulları:

Enjeksiyon hacmi: 10 µl

Akış Hızı: 0,3 ml/dak.

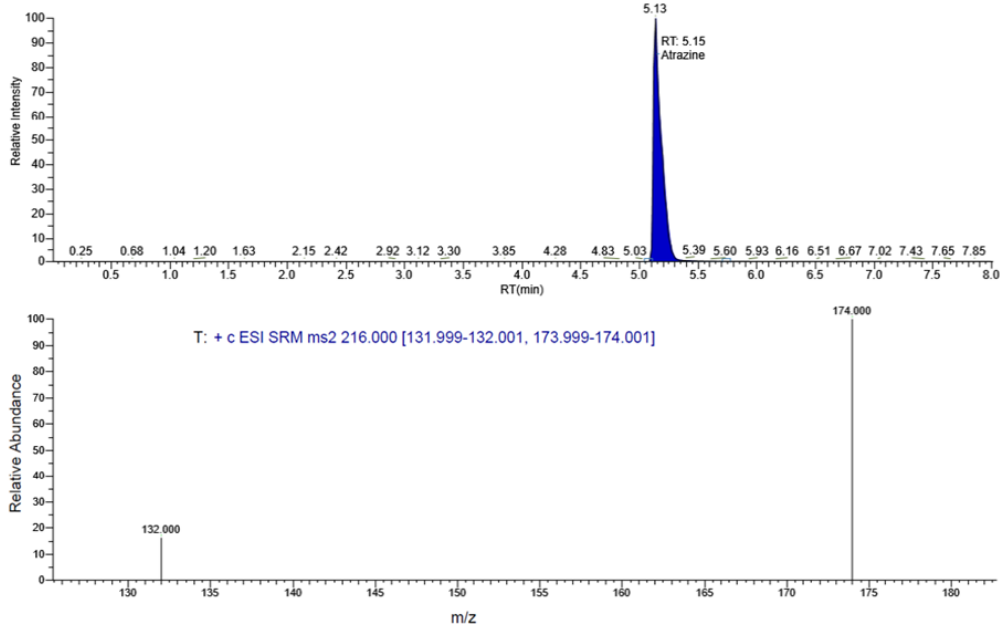
Mobil Faz A: 4mM Amonyum Format in H₂O (% 0,1 Formik Asitli)

Mobil Faz B: 4mM Amonyum Format in MeOH (% 0,1 Formik Asitli)

Analiz Süresi: 8 dakika

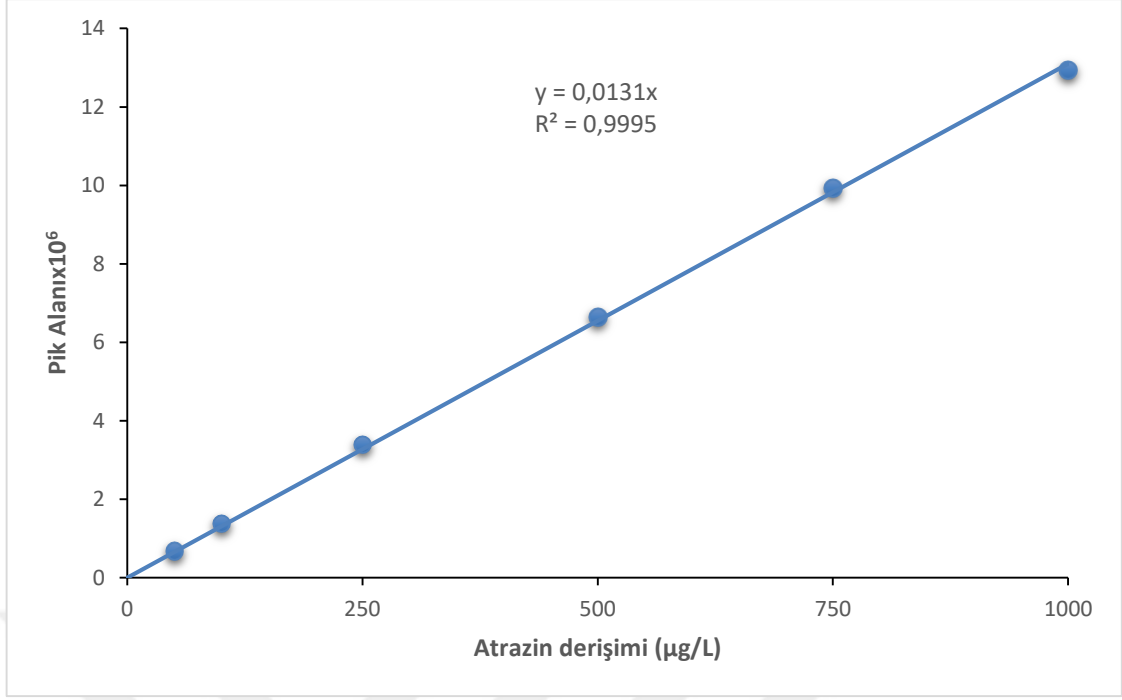
Kolon: Accucore aQ Dim. (mm) 100x2.1 Particule size 2.6

Kromotografik olarak atrazin tayini için ilk olarak atrazinin 0,3 mL dk- akış hızında ve 1-3 dk %95 Faz A, 3-5 dk % 95 Faz B, 5-8 dk. %95 Faz A içeren hareketli fazda Accucore aQ Dim. (mm) 100x2.1 Particule size 2.6 kolonda alıkonma zamanı tayin edilmiştir. Şekil 6.2'de LC'de alıkonma zamanı ve alıkonma zamanında kütle spektroskopisinden elde edilen spektrum bilgilerinden hareket ile bu pikin atrazine ait olduğu, ayrıca farklı derişimlerde atrazin içeren çözeltilerden alınan 10 µL çözeltiler otomatik örnekleyici ile LC'ye enjekte edilerek, artan derişimle birlikte pik alanlarının artması da söz konusu piklerin atrazine ait olduğunu desteklemektedir.



Şekil 6.2: Atrazinın LC ve MS Spektrumları

Atrazinın kantitatif olarak tayin edilebilmesi için LC-MS/MS cihazına sırasıyla 50-100-250-500-750-1000 ppb'lik standartlar enjekte edilerek kalibrasyon grafiği elde edilmiştir. Ana stoktan su ile seyreltme yapılarak 1 ppm'lik ara stok atrazin hazırlanarak, ara stok çözeltilerden de uygun seyreltmeler yapılarak kalibrasyon standartları elde edilmiştir. Hazırlanan tüm standartlar +4°C'de muhafaza edilmiştir.



Şekil 6.3: Atrazinin kalibrasyon grafiği

6.7 Atrazinin Transport Proses Kinetiği

Danesi (1984) ve Buffle ve diğ. (2000), transport sırasında membran boyunca meydana gelen farklı adımlardan oluşan hedef analit akışını açıklamak için matematiksel modeller önermişlerdir. Kararlı durumda, sulu sınır tabakası (J_a), arayüzey akısı (J_b) ve membran difüzyonu (J_c) boyunca her bir adımda difüzyonların birbirine eşit ve ayrıca sabit konsantrasyon gradyanları ile gerçekleştiği varsayılarak, aşığıdaki (6.1) eşitliğinden membran akısı (J) ve geçirgenlik katsayısı (P) elde edilir.

$$P = \frac{J}{C} = \frac{k_1}{k_1 \frac{d_a}{D_a} + k_{-1} \frac{d_0}{D_0} + 1} \quad (6.1)$$

Burada C , zamana bağlı olarak donör fazdaki hedef analitin konsantrasyonu, k_1 ve k_{-1} arayüzey reaksiyonlarının bir dereceden hız sabitleri, d_a ve d_0 sulu ve membran difüzyon tabakasının kalınlığı ve D_a ve D_0 ise sulu ve membran difüzyon katsayısını temsil etmektedir.

Ara yüzey kimyasal reaksiyonları çok hızlı olduğunda akının (J), konsantrasyon (C), donör faz hacmi (V) ve membran alanı (A) ile ilişkisi basitleştirilerek (6.2) eşitliği ile elde edilir.

$$J = -\frac{dC}{dt} \cdot \frac{V}{A} \quad (6.2)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -\frac{V}{A} P \cdot t \quad (6.3)$$

Buradan akı integre edildiğinde (6.3) eşitliği elde edilir.

Eşitlikte C_0 atrazinin başlangıç derişimi, C, t anında donör fazda kalan atrazinin derişimi, k hız sabiti, P geçirgenlik katsayısı ve t ise zamandır. (6.3) eşitliğinden geçirgenlik katsayısına geçildiğinde;

$$P = -\frac{V}{A} k \quad (6.4)$$

elde edilir. Ve başlangıç akısı ise (6.5) eşitliği ile hesaplanır.

$$J = P \cdot C_0 \quad (6.5)$$

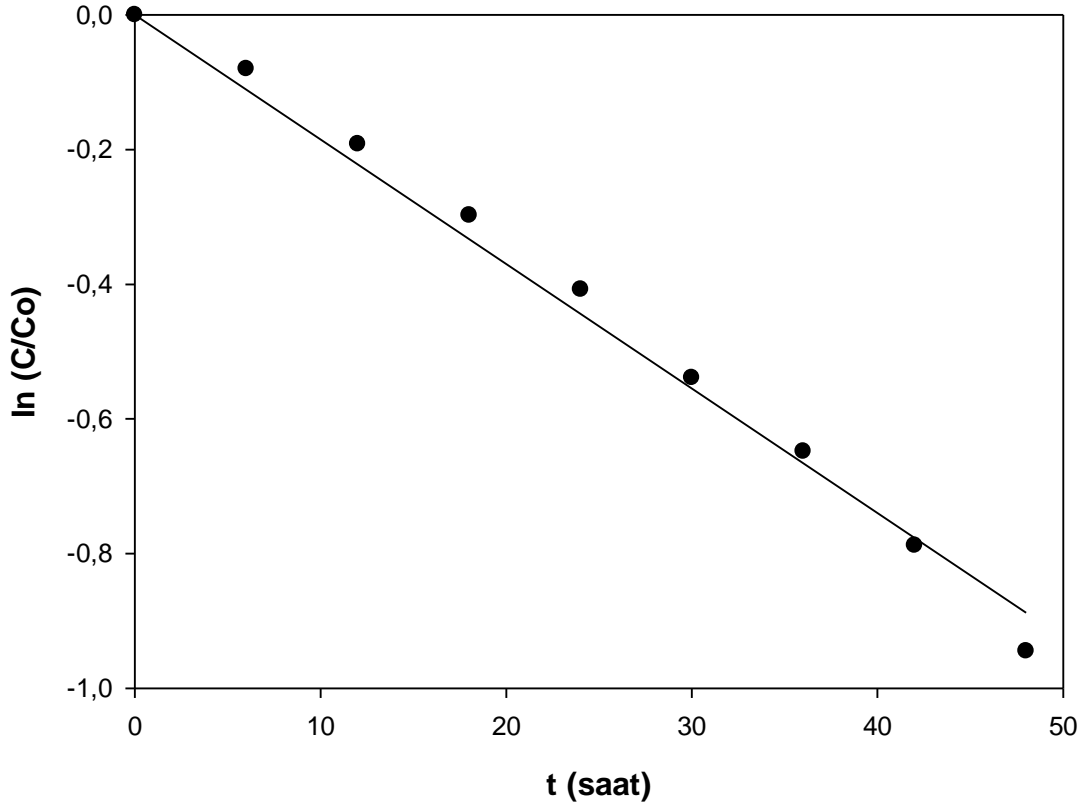
Ayrıca donör fazdan uzaklaştırılan atrazinin ifade edilirken yüzde geri kazanım faktörü ile belirtilmektedir. Yüzde geri kazanım faktörü (6.6) eşitliği kullanılarak elde edilmiştir.

$$\% RF = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (6.6)$$

Atrazinin polimerik membranlar yoluyla donör fazdan taşınımına ait transport kinetiği, literatür bilgilerine paralel olarak 1.mertebeden reaksiyon kinetiği ile uyumlu olarak tanımlanmaktadır (Danesi 1984, Kozłowski ve Wolkowiak 2005). Atrazinin kromatografik olarak zamana bağlı tayin edilen derişimleri ölçülerek, 1. mertebeden hız denklemi yardımıyla kinetik sonuçlara geçilir.

Tablo 6.1: Optimum şartlar için hız sabitini hesaplamak için kullanılan veriler

t (saat)	C (t anında donör fazda kalan Atrazin derişimi) (ppm)	In (C/C ₀)
0	5	0
6	4,615	-0,08013
12	4,128	-0,19164
18	3,714	-0,29733
24	3,327	-0,40737
30	2,918	-0,53854
36	2,615	-0,64817
42	2,274	-0,7879
48	1,944	-0,94469



Şekil 6.4: Optimum şartlar için In (C/C₀)-t verileri

Bölüm 6.7’de bahsedilen kinetik verilerin hesaplanmasına optimum şartlar için transport kinetiğinin 1. Mertebeden hız denklemi uyarınca çizilen $\ln(C/Co)$ -t grafiğinin eğiminden hız sabiti (k) elde edilmiştir. Hız sabitinden yararlanarak atrazin transportuna ait geçirgenlik (P) ve akı (J) değerleri hesaplanmış ve ayrıca donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdesi de % RF olarak elde verilmiştir. Tablo 6.2’de optimum şartlarda gerçekleştirilen deneyde elde edilen sonuçlar yer almaktadır.

Tablo 6.2: Optimum şartlardaki çalışmadan hesaplanan kinetik veriler

Optimum Şartlar	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^9$ (mol/m^2s)	(%) RF
1,5 mL Aliquat-336 / 1,5 mL 2-NPOE/ 1 g CTA	5,1379	4,2439	9,8384	61,12

Donör faz: 0,01 M HCl’de 5 ppm atrazin, Membran bileşimi: 1,50 mL 2-NPOE/ 1,50 mL Aliquat-336/1 g CTA, Akseptör faz: 0.01 M NaOH, Karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K, Transport süresi 48 saat.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1 Membran Optimizasyonu

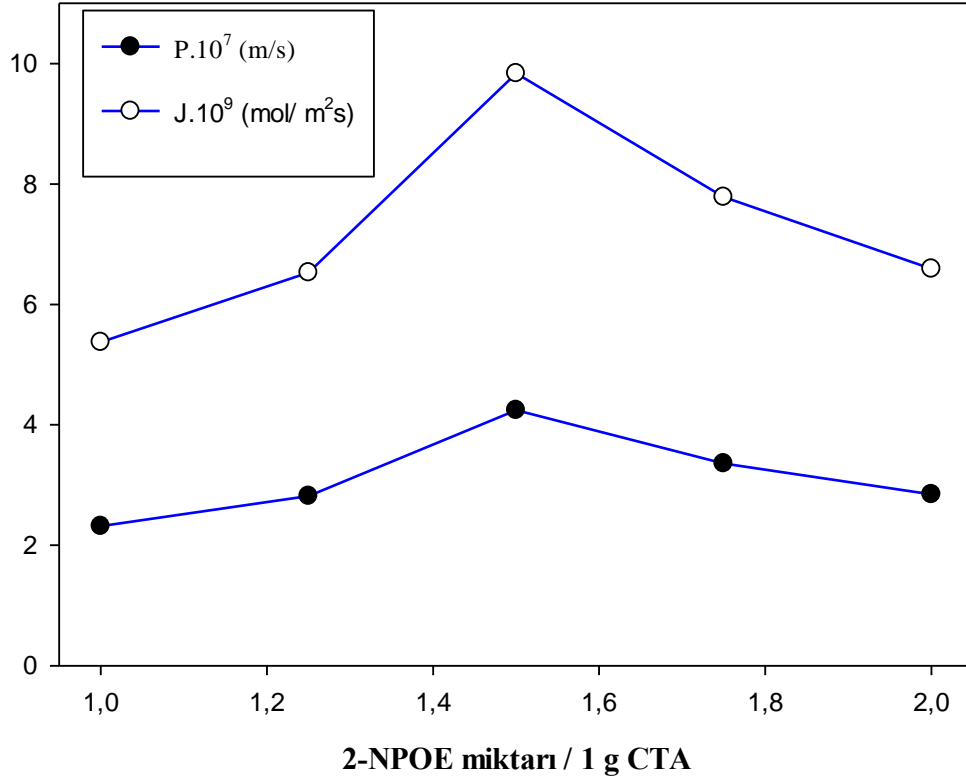
Polimerik membranı oluşturan üç ana bileşen olan temel polimer, plastikleştirici ve taşıyıcının birbirlerine göre bağıl miktarlarının doğru oranda kullanılması gerek membran hazırlanması gerekse hazırlanan membrandan maksimum taşıma verimi elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. Bu sebeple membran kompozit bileşiminin tayin çalışmaları ile deneysel prosedüre başlanmıştır. Membran yapısında bulunan plastikleştirici miktarını optimize edebilmek için farklı plastikleştirici miktarları kullanılarak taşıyıcı/temel polimer oranı 1,5 mL Aliquat 336/1 g CTA sabit tutulup deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Atrazinin taşıma deneyleri için 1,5 mL Aliquat-336/1 g CTA taşıyıcı/temel polimerin sabit miktarına karşı 1,00-2,00 mL aralığında değişen 5 farklı miktarda plastikleştirici ile membran hazırlanmıştır. Hazırlanan membranlar ile gerçekleştirilen taşıma çalışmalarında donör fazda 0,01 M HCl içinde 5 ppm atrazin çözeltisi, akseptör fazda ise 0,01 M NaOH kullanılarak 300 rpm karıştırma hızında 48 saat boyunca taşınım gerçekleştirilmiştir ve bölüm 6.7'de yer alan denklemler yardımıyla kinetik veriler hesaplanarak Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1: 1,5 mL Aliquat-336/1 g CTA sabit oranında plastikleştirici miktarının atrazin taşınması etkisi.

1,5 mL Aliquat-336 / ... mL 2-NPOE/ 1 g CTA	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^9$ (mol/ m ² s)	(%) RF
1,00	2,8071	2,3187	5,3747	39,16
1,25	3,4113	2,8177	6,5315	46,52
1,50	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
1,75	4,0660	3,3585	7,7850	50,70
2,00	3,4439	2,8446	6,5938	45,90

Donör faz: 0,01 M HCl'de 5 ppm atrazin, Membran bileşimi: 1,00-2,00 mL 2-NPOE/1,50 mL Aliquat-336/1 g CTA, Akseptör faz: 0,01 M NaOH, Karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K Taşıma Süresi 48 saat.



Şekil 7.1: Atrazin taşınması için plastikleştirici miktarı - P (m/s), J (mol/m².s) grafiği.

Tablo 7.1'de elde edilen kinetik verilerden yararlanarak farklı plastikleştirici miktarlarına karşı geçirgenlik katsayısı ve akı grafiği Şekil 7.1'de yer almaktadır. Artan plastikleştirici miktarı ile artış gösteren kinetik verilerin 1,50 mL 2-NPOE kullanıldığı deneyde maksimuma ulaştığı Şekil 7.1'de görülmektedir. Bu noktadan

sonra plastikleştirici miktarının arttırılmasının taşıma verimini düşürdüğü gözlenmiştir. Plastikleştirici miktarının yetersizliği antiplastikleştirici etki olarak adlandırılıp membranı sert ve kırılğan hale getirmektedir. Aksine burada olduğu gibi belirli bir maksimumdan sonraki düşüş ise membranda aşırı plastikleştirici varlığı membran yüzeyinde ince film yapısında kalarak atrazin taşınımına engel teşkil etmektedir (Onac 2017, O'Rourke ve diğ. 2011, Pabby ve diğ. 2015). Plastikleştirici miktarı daha da azaltıldığında ise ince film polimerik membran petri kabından ayrılırken, membranın sert ve kırılğan yapısından dolayı bir bütün olarak elde edilememektedir. Aşırı plastikleştirici ile hazırlanan membranlarda ise membranda çok kolay yırtılmalar görülmekte ve membran stabil durumunu kaybetmektedir.

Atrazin taşıma prosesi için en verimli membran kompozit oranı Tablo 7.1'de elde edilen kinetik verilerden 1,50 mL 2-NPOE/1 g CTA olarak tayin edilmiş ve daha sonraki deneysel süreçlerde bu oran korunmuştur.

7.2 Taşıyıcı Miktarının Taşıma Verimine Etkisi

Taşıma prosesinin en temel unsurlarından biri de taşıyıcıdır. Membran proseslerinde literatürde çok çeşitli taşıyıcılar kullanılmıştır. En çok tercih edilen taşıyıcılara baktığımızda bazik taşıyıcılar (kuarterner aminler, tert aminler, piridin ve türevleri), asidik ve şeladik taşıyıcılar (hidroksiokzimler, hidroksikunolin, b-diketonlar, alkil fosforik asitler), nötral veya çözücü türü taşıyıcılar (fosforik asit esteri, fosfanik asit esteri), makrosiklik ve makro moleküler türü taşıyıcılar (crowneterler, kaliksarenler) ön plana çıkmaktadır (Ngheim 2006). Bununla birlikte taşınması hedeflenen bileşen için uygun bir taşıyıcı seçilmesi esastır.

Atrazinin polimerik membranlar yoluyla taşınımı için kullandığımız Aliquat 336 bazik taşıyıcılar grubundan olup oldukça yaygın kullanılan bir taşıyıcı türüdür. Aliquat 336 kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda hedef analit olarak anyonlar, AuNPs, 1-bütanol, ağır metaller, organik bileşenler göze çarpmaktadır (Onac 2017, Nghiem ve diğ. 2006, Almeida ve diğ. 2012).

Membran kompozit bileşiminin bir önceki bölümde optimum bağıl oranı olan 1,50 mL 2-NPOE /1 g CTA sabit tutularak 1,00-1,75 mL aralığında 4 farklı hacimde

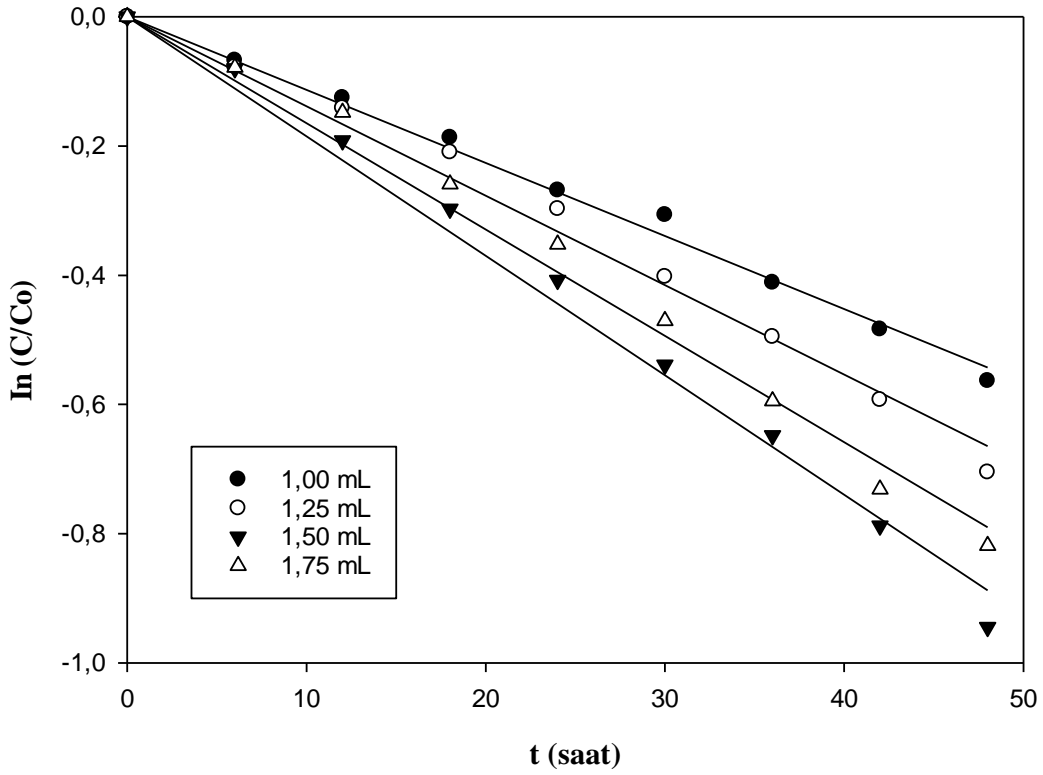
Aliquat-336 kullanılarak hazırlanan polimerik membran ile yapılan atrazin taşıma deneylerinin verileri Tablo 7.2’de görülmektedir.

Tablo 7.2: Taşıyıcı miktarının transport verimine etkisi

...mL Aliquat-336/ 1,5 mL 2-NPOE/ 1 g CTA	k.10⁶ (s ⁻¹)	P.10⁷ (m/s)	J. 10⁹ (mol/ m ² s)	(%) RF
1,00	3,1405	2,5940	6,0103	43,08
1,25	3,8450	3,1760	7,3619	50,58
1,50	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
1,75	4,5732	3,7774	8,7560	55,90

Donör faz: 0,01 M HCl’de 5 ppm atrazin, membran bileşimi: 1,00-1,75 mL Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g CTA, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K, Taşıma süresi 48 saat.

Artan Aliquat-336 miktarı (1,00-1,50 mL) ile taşıma veriminin arttığı kinetik verilerden anlaşılmaktadır. 1,50 mL ‘nin üzerine çıkıldığında ise taşıma verilerinde bir azalma görülmektedir. Artan taşıyıcı miktarı ile hız sabiti (k), geçirgenlik katsayısı (P) ve akı (J) değerlerindeki artış daha fazla etkileşim ve taşınım doğrultusunda olmaktadır. Fakat belirli bir maksimum değere ulaştıktan sonra membran fazda bulunan fazla miktarda taşıyıcı atrazinin membran faza olan düfüzyonuna karşı ekstra bir bariyer gibi davranarak taşıma olayını sınırlayıcı bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 7.2’de çizilen $\ln(C/Co)$ karşı t grafiğinin eğiminden taşıma kinetik verilerinin çıkış noktası olan hız sabiti (k) elde edilmektedir. Membran bileşiminin 1,50 mL Aliquat-336/1,50 mL 2-NPOE/1 g CTA olduğu polimerik membran kullanıldığında atrazin taşınmasına ait en yüksek hız sabitinin eldesi Şekil 7.2’de net olarak görülmektedir.



Şekil 7.2: Farklı Aliquat-336 miktarlarına sahip polimerik membranlar için $\ln C/Co-t$ grafiği.

7.3 Plastikleştirici Türü Etkisi

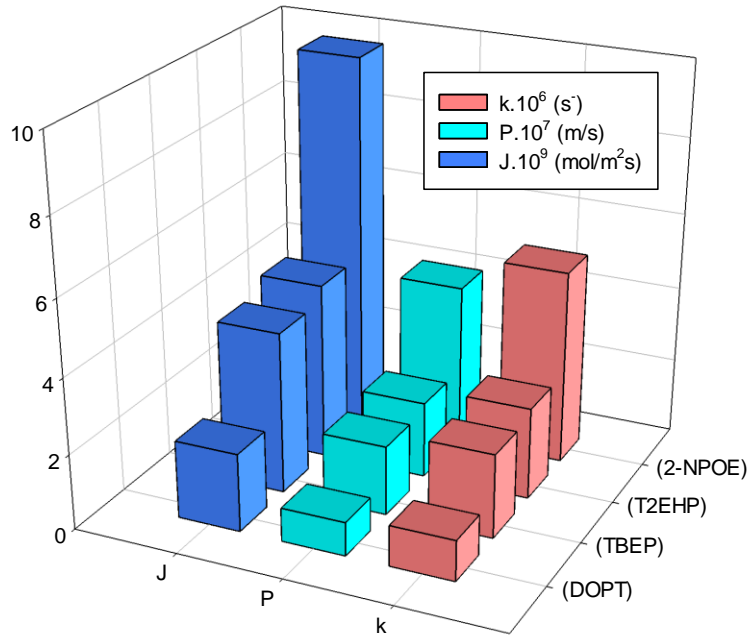
Polimer içerikli mebranların temel bileşenlerinden olan plastikleştiriciler, kimyasal yapısı ve özellikleri ile diğer membran bileşenleriyle (temel polimer ve taşıyıcı) olan uyumu, transport prosesinin verimi üzerinde oldukça etkindir. Polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) altında katı ve camsı yapıya sahipken, plastikleştirici ilave ile camsı geçiş sıcaklıklarında azalma meydana gelerek, esnek bir yapıya dönüşmektedirler.

Atrazinin polimerik membranlar yoluyla taşınması deneylerinde, membran içeriği hazırlanırken plastikleştirici türünün etkisini ortaya koymak amacıyla 4 farklı plastikleştirici kullanılmıştır. 2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE), Tris (2-etil hekzil) fosfat (T2EHP), Tris (2-bütoksi etil) fosfat (TBEP) ve Di oktil teraftalat (DOPT) kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membran çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 7.3'te verilmiştir. Ayrıca Tablo 7.3'te bu plastikleştiricilerin dielektrik sabiti (ϵ_r) ve vizkozite (η) değerleri bulunmaktadır (Kaya 2014). Elde edilen sonuçlar en yüksek

taşıma verimine membran yapısında 2-NPOE kullanıldığında ulaşılrken, en düşük kinetik veriler de DOPT kullanıldığında gözlenmiştir. Tablo 7.3'ten anlaşılacağı gibi yüksek dielektrik sabiti ve düşük vizkozite değerlerine sahip plastikleştiriciler ile gerçekleştirilen deneylerde taşıma verileri yüksek iken aksine vizkozite artışı ve dielektrik azalmalar ise taşıma sonuçlarını sınırlandırmaktadır. Bu durum Şekil 7.3'te çizilen grafik ile de vurgulanmıştır.

Tablo 7.3: Plastikleştirici türü etkisi

Plastikleştirici Türü	ϵ_r	η (cP)	$k \cdot 10^6$ (s ⁻¹)	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^9$ (mol/m ² s)	(%) RF
2-Nitro fenil oktil eter (2-NPOE)	24	12,35	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
Tris (2-etil hekzil) fosfat (T2EHP)	4,8	13,1	2,4337	2,0102	4,6596	35,70
Tris (2-bütoksi etil) fosfat (TBEP)	4,2	13,8	2,2319	1,8336	4,2734	33,72
Di oktil teraftalat (DOPT)	(4-5)	54,77	1,0789	0,8912	2,0657	15,14



Şekil 7.3: Plastikleştirici türüne karşı k, P, J grafiği

7.4 Donör Faz Atrazin Derişiminin Etkisi

Daha önceki bölümlerde optimize edilen şartlar korunarak sentezlenen polimerik membran (1,50 mL Aliquat-336/1,50 mL 2-NPOE/1 g CTA) donör fazda asidik ortamda atrazin derişiminin taşıma kinetiğine etkisini incelemek amacıyla 5 farklı derişimde (1, 3, 5, 7, 10 mg/L) atrazin çözeltileri hazırlanarak taşıma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.4’de farklı atrazin derişimlerinde gerçekleştirilen taşıma deneylerine ait sonuçlar yer almaktadır. Atrazin derişimi 1 mg/L’den 5 mg/L’ye artarken taşıma verilerinde bir yükselme gözlenmektedir.

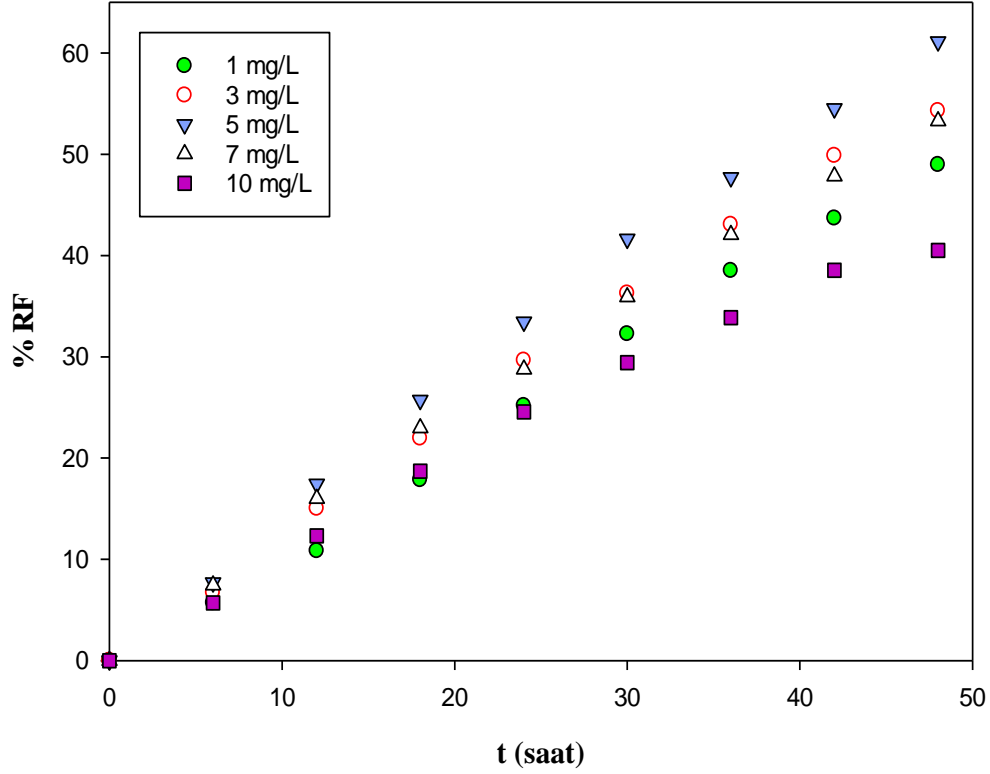
Tablo 7.4: Dönör faz atrazin derişiminin taşıma olayına etkisi

Atrazin derişimi (mg/L)	$k \cdot 10^6$ (s^{-1})	$P \cdot 10^7$ (m/s)	$J \cdot 10^9$ (mol/ m^2s)	(%) RF
1	3,7013	3,0573	1,4175	48,98
3	4,3751	3,6138	5,0267	54,30
5	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
7	4,2457	3,5069	11,3818	53,28
10	3,1458	2,5984	12,0475	40,52

Donör faz: 0,01 M HCl’de 1-10 ppm atrazin, membran bileşimi: 1,50 mL Aliquat-336 / 1,5 mL 2-NPOE/ 1 g CTA, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K, Taşıma süresi 48 saat.

Fakat 5 mg/L atrazin derişiminin üzerine çıkıldığında ise taşıma olayında bir yavaşlama ve kinetik değerlerde bir azalma olmaktadır. Membran kapasitesi olarak da ifade edilen ve membranın maksimum hedef analit taşıma miktarının aşıldığı durumlarda membran taşıma kinetik verilerinde düşüşler göze çarpmaktadır. Donör fazda membran kapasitesi üzerindeki atrazin derişimleri (7, 10 mg/L) nispeten rekabetçi bir durum ile oluşan iyon çiftinin membran faza olan difüzyonunu düşürmektedir. Şekil 7.4’te farklı atrazin derişimlerinin kullanıldığı deneylerde zamanla donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdesi yer almaktadır. 5 mg/L ve 10 mg/L atrazin derişimlerine sahip deneylerde donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdeleri kıyaslandığında 10 mg/L atrazin kullanılan deneyde yaklaşık %35 bir azalma ile karşılaşılmaktadır. Sonuç olarak gerçekleştirdiğimiz deneyde donör faz atrazin

derişimi 5 mg/L olarak tayin edilerek, doğru hedef analit derişimi seçiminin önemi elde edilen sonuçlarla ortaya konmuştur.



Şekil 7.4: Donör fazdan uzaklaştırılan atrazin yüzdesine karşı zaman grafiği.

7.5 Donör ve Akseptör Faz Çözelti Derişimlerinin Etkisi

Taşıma prosesini kontrol eden bir diğer etki de donör ve akseptör faz ortamlarıdır. Donör fazda bulunan hedef analitin taşıyıcı ile hızlı bir şekilde kompleks (iyon çifti) oluşturarak membran faza olan difüzyonu ve akabinde membran fazdan akseptör faza olan geçiş için akseptör faz ortamının kompleks (iyon çifti) ayrışmasını kolaylaştırması önemlidir. Taşıma prosesinin yürütücü kuvveti olarak konsantrasyon gradientinin yanında donör ve akseptör fazlar arasındaki pH farkı öne çıkmaktadır.

Donör faz ortamının etkisini ortaya koymak adına 5 mg/L atrazin içeren 0,1, 0,01, 0,001 M olmak üç farklı derişimde HCl çözeltileri kullanılarak taşıma deneyleri gerçekleştirilmiştir. 1,50 mL membran bileşimi Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g

CTA, akseptör fazda ise 0,01 M NaOH kullanılarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 7.5’de verilmiştir.

Benzer şekilde akseptör faz ortamının taşıma verimine etkisi için akseptör faz olarak 0,1, 0,01, 0,001 M’lık NaOH çözeltileri ile deneyler tekrarlanmıştır. Optimum membran bileşimi olan 1,50 mL membran bileşimi Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g CTA korunarak donör fazda 0,01 M HCl çözeltisi kullanılarak bulunan sonuçlar Tablo 7.5’de toplanmıştır.

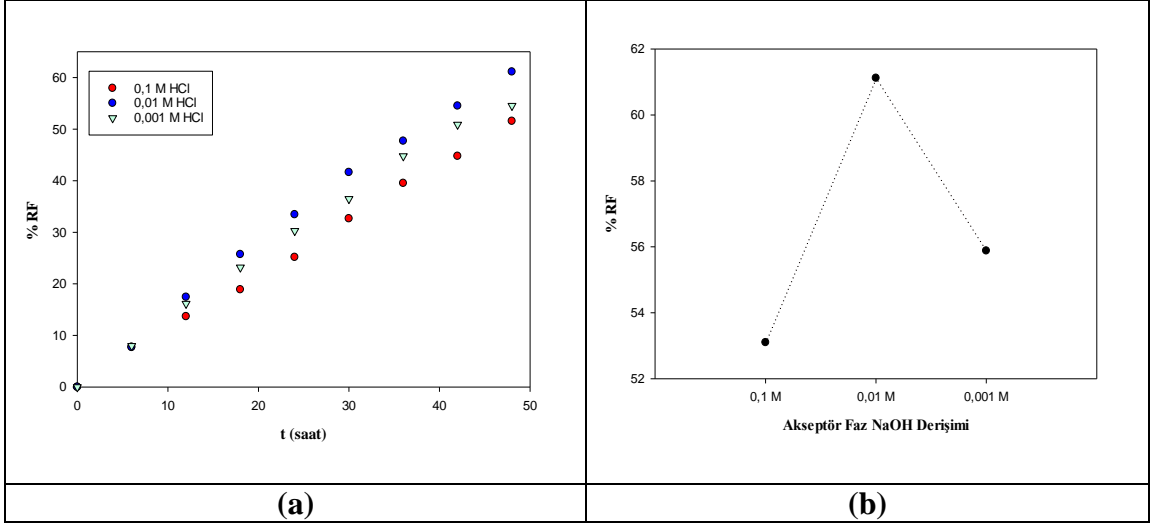
Tablo 7.5: Donör ve akseptör faz derişimlerinin etkisi

		k.10⁶ (s⁻¹)	P.10⁷ (m/s)	J. 10⁹ (mol/m²s)	(%) RF
Donör faz HCl derişimi (M)	0,1	3,8834	3,2077	7,4354	51,56
	0,01	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
	0,001	4,4900	3,709	8,5968	54,54
Akseptör Faz NaOH derişimi (M)	0,1	4,1939	3,4641	8,0298	53,10
	0,01	5,1379	4,2439	9,8384	61,12
	0,001	4,5516	3,7596	8,7147	55,88

Donör faz: 0,1-0,001 M HCl’de 5 ppm atrazin, membran bileşimi: 1,50 mL Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g CTA, akseptör faz: 0,01 M NaOH, karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K, Taşıma süresi 48 saat.

Donör faz: 0,01 M HCl’de 5 ppm atrazin, membran bileşimi: 1,50 mL Aliquat-336/1,5 mL 2-NPOE/1 g CTA, akseptör faz: 0,1-0,001 M NaOH, karıştırma hızı 300 rpm, Sıcaklık 298 °K, Taşıma süresi 48 saat.

Şekil 7.5’te donör ve akseptör faz derişimlerine karşı % RF grafikleri yer almaktadır. Her iki fazda da 0,01 M derişimde çözelti kullanıldığı deneylerde elde edilen kinetik veriler maksimum olmasıyla birlikte 0,1 - 0,001 M çözelti aralığının taşıma deneylerinde kullanılabilirliği taşıma sonuçlarının birbirlerine yakınlığı ile ifade edilebilir.



Şekil 7.5: a) Donör faz HCl derişimine karşı % RF grafiği b) Akseptör faz NaOH derişimine karşı % RF grafiği

8. KAYNAKLAR

Akbulut Beker, G., "Atrazin ve Asetoklor Herbisitlerinin Zea mays L.(Mısır) ve Pisum sativum L.(Bezelye) Bitkilerinde Biyokimyasal ve Fizyolojik Parametreler Üzerine Etkileri", Doktora Tezi, *T.C. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, (2008).

Alcalde, B., Antica, E., Fontas, C., "A Polymer Inclusion Membrane for Sensing Metal Complexation in Natural Waters", *Appl. Sci.*, 11, (2021).

Alcalde, B., Antica, E., Fontas, C., "Fluoride removal from natural waters by polymer inclusion membranes", *J. of Membrane Sci.*, 644, (2022).

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

Aytaç, N., Yüzgüllü, D. A., Demirhindi H., Gönültaş, T., "Public Health Effects of Pesticide Use", *Archives Medical Review Journal*, 26(4), 540-551, (2017).

Bahrami, S., Dolatyari, L., Shayani-Jam, H., Yaftian, M.R., "Membrane extraction of V(V) by an oleic acid plasticized poly(vinyl chloride)/Aliquat 336 polymer inclusion membrane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 139, (2022).

Balahouane, A.M., Benosmane, N., Boutemour, B., Safouane, M.H., Hamdi, M., "Removal of Bisphenol A from synthetic wastewater solutions using a polymer inclusion membrane", *Desalin. Water Treat.*, 208, 367-376, (2020).

Bohn, T., Cocco, E., Gourdol, L., Guignard, C., Hoffmann L., "Determination of atrazine and degradation products in Luxembourgish drinking water: origin and fate of potential endocrine-disrupting pesticides", *Food Addit. Contam. Part A*, 28, 1041-1054, (2011).

Buffle, J., Parthasarathy, N., Djane, L., Matthiasson, L., “Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in waters, in:”, (eds: J. Buffle, G. Horvai), *Situ Monit. Aquat. Syst. Chem. Anal. Speciat.*, John and Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK, 407-493, (2000).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., “Study of the stability of (w/o)/w-type emulsion during the extraction of nickel (II) via emulsion liquid membrane”, *Sep. Sci. Technol.*; 39: 1-17, (2004).

Croft, C.F., Almedia M.I.G.S., Kolev, S.D., “Development of micro polymer inclusion beads (μ PIBs) for the extraction of lanthanum”, *Sep. and Purif. Techn.*, 285, 1-9, (2021).

Danesi, P.R., “Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes”, *Sep. Sci. Technol.*, 19, 857-894, (1984).

Demir, İ.İ., Akyol, N.H., “Atrazin ve Metribüzin Herbisitlerin Balıkesir Tarım Topraklarındaki Tutunum ve Taşınımının İncelenmesi”, *Etoxec*, 1 (2), 17-21, (2021).

Donna, A., Crosignani, P., Robutti, F., Betta, P.G., Bocca, R., Mariani, N., Ferrario, F., Fissi, F., Berrino, F., “Triazine Herbicides and Ovarian Epithelial Neoplasms”, *Scand J Work Environ Health*, 15, 47-53, (1989)

Graymore, M., Stagnitti, F., Allinson, G., “Impact of atrazine in aquatic ecosystems”, *Environ. Int.*, 26, 483-495, (2001).

Gürel, L., Büyükgüngör, H., “İleri Arıtımda Sıvı Membranlar”, *Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, Samsun, 2: 30-41, (2006).

Hoar, S.K., Blair, A., Holmes, F.F., Boysen, C.D., Robel, R.J., Hoover, R., Fraumeni, J.F., “Agricultural hebicide use and risk of lymphoma and soft-tisseu sarcoma”, *JAMA*, 256(9), 1141-1147, (1986).

Karabulut, F., ”Mısır (*Zea mays* L.) Varyetelerinde Sentetik Herbisitlerden 2,4-D, Atrazin Ve Metolachlor’un Yol Açtığı Fizyolojik Ve Biyokimyasal Değişiklikler”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, 21, (2016).

Katsumata, H., Kojima, H., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., “Preconcentration of atrazine and simazine with multiwalled carbon nanotubes as solid-phase extraction disk”, *Microchem. J.*, 96, 348-351, (2010).

Kaya, A., “Sıvı Membran Teknolojisi Kullanılarak Bazı Metal Katyonlarının Transport Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 19-67, (2008).

Kaya, A., “Polimer İçerikli Membranlarda Kompleksometrik Yöntem Kullanılarak Cr(VI) Metal Katyonunun Taşınım Kinetiğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, (2014).

Kazemi, D., Yaftian, M.R., “Selective transport-recovery of bismuth(III) by a polymer inclusion membrane containing polyvinyl chloride base polymer and bis (2-ethylhexyl)phosphoric acid”, *Sep. Purif. Technol.*, 285, (2022).

Keskin, B., Zeytuncu-Gökoğlu, B., Koyuncu, İ., “Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review”, *Chemosphere*, 279, (2021).

Kislik, V.S., “Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment”, Institute of Applied Chemistry, *The Hebrew University of Jerusalem*, Chapter 1, 1-15, (2010).

Koçak, B., “Atrazine ve Glyphosate’ın Toprak Karbon Mineralizasyonuna Olan Etkileri”, *Int J. Life Sci. Biotechnol.*, 3(1), 108-116, (2020).

Kolev, S.D., Almeida, M.I.G.S., and Cattrall, R.W., “Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications”, (eds: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi and A.M. Sastre), *Polymer inclusion membranes. In: Handbook of Membrane Separations.*, Boca Raton: CRC Press., 721–737, (2015).

Kozłowski, C.A., Walkowiak, W., “Applicability of liquid membranes in chromium(VI) transport with mines as ion carriers”, *J. Membr. Sci.*, 226 (1-2), 143-150, (2005).

Marva, F., Lopez-Rodas, V., Rouco, M., Navarro, M., Toro, F.J., Costas, E., Flores-Moya, A., “Adaptation of green microalgae to the herbicides simazine and diquat as result of pre-selective mutations”, *Aquat. Toxicol.*, 96, 130-134, (2010).

Minhas, M.A., Rauf, A., Rauf, S., Minhas, F.T., Memon, A.J., Bhangar, M.I., Malik, M.I., “Selective and efficient extraction of cationic dyes from industrial effluents through polymer inclusion membrane”, *Sep. Purif. Technol.*, 272, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118883, (2021).

Motsoane, N., Maiphethlo, K., Ncube, S., Richards, H., “Technical development and optimisation of a passive sampler based on polymer inclusion membrane for uptake of copper, nickel, cobalt and cadmium in surface waters”, *Environ. Technol. Innov.*, 19, (2020).

Mwakalesi, A.J., Potter, I.D., “Targeting of cationic organic pesticide residues using polymer inclusion membranes containing anacardic acid from cashew nut shell liquid as a green carrier”, *J. Water Process. Eng.*, 43, (2021).

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(1-2), 7-41. (2006).

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

Olasupo, A., Suah, F.B.M., “Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes”, *J. Hazard. Mater.*, 406, 1-17, (2021).

O'Rourke, M., Duffy, N., Marco, R.D., Potter, I., “Electrochemical impedance spectroscopy-A simple method for the characterization of polymer inclusion membranes containing Aliquat 336”, *Membranes (1)*, 132-148, (2011).

Otremska, P., Gega, J., “Separation of nickel(II) and cadmium(II) ions with ionexchange and membrane processes”, *Separ. Sci. Technol.*, 51 (15-16), 2675-2680, (2016).

Özer, Z., Kadioğlu, İ., Önen, H., Tursun, N., *Herboloji (Yabancı Ot Bilimi)*, T.C. *Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları* No: 20, (2001).

Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H., Satre, A.M., “Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications”, *CR Press Taylor & Francis Group*, Boca Raton London, New York, (2015).

Pathak, R.K., Dikshit, A.K., “Atrazine and Human Health”, *Int. J. Ecosyst.*, 1 (1), 14-23, (2011).

Porter, W.P., Jaeger, J.W., Carlson, I.H., “Endocrine, immune and behavioral effects of aldicarb (carbamate), atrazine (triazine) and nitrate (fertilizer) mixtures at groundwater concentrations”, *Toxicol. Ind. Health*, 15, 133-150, (1999).

Pospiech, B., Walkowiak, W., “Separation of copper(II), cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions by polymer inclusion membranes”, *Separ. Purif. Technol.*, 57 (3), 461-465, (2007)

Pospiech, B., “Separation of cadmium(II), cobalt(II) and nickel(II) by transport through polymer inclusion membranes with phosphonium ionic liquid as ion carrier”, *Arch. Metall. Mater*, 60 (4), 2933-2938, (2015).

Radzimska-Lenarcik, E., Ulewicz, M., “The use of the steric effect of the carrier molecule in the polymer inclusion membranes for the separation of cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) ions”, *Pol. J. Chem. Technol.*, 17 (2), 51-56, (2015).

Rashid, B., Husnain, T., Riazuddin, S., “Chapter 19. Herbicides and Pesticides as Potential Pollutants: A Global Problem”, (eds: M. Ashraf, M. Ozturk, M.S.A. Ahmad), *Plant Adaptation and Phytoremediation*, 5905, Springer Dordrecht, 427-447, (2010).

Richter, ED., “Acute human poisonings”, (Ed: D. Pimentel), *Encyclopedia of Pest Management*, New York: Marcel Dekker, 3-6, (2002).

Schlosser S, Rothova I, Frianova H., “Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane”, *J. Membr. Sci.*, 80: 99-106, (1993).

Schlosser S, Sabolova E., “Transport of butyric acid through layered bulk liquid membranes”, *Chem. Pap.*, 53, 403-411, (1999).

Shan Z.J., “Status of pesticide pollution and management of China”, *Environ. Prot.*, 7, 40-43, (1997).

Steffens, C., Ballen, S.C., Scapin, E., Maroso da Silva, D., Steffens, J., Jacques, R.A., “Advances of nanobiosensors and its applications in atrazine detection in water: A review”, *Sensors and Actuators Reports*, 4, (2022).

Stevens, J.T. ve Sumner, D.D., “Herbicides”, (eds: W.J. Hayes JR. ve E.R. Laws), In *Handbook of Pesticide Toxicology*, New York, Academic Press, 8 (4), (1991).

Swan, S.H., Kruse, R.L., Liu, F., Barr, D.B., Drobnis, E.Z., Redmon, J.B., Wang, C., Brazil, C., Overstreet, J.W., “Semen Quality in Relation to Biomarkers of Pesticide Exposure”, *Environ. Health Perspect.*, 111 (12), 1478-1484, (2003).

Tiryaki, O., Canhilal, R., Horuz, S.,”Tarım ilaçları kullanımı ve riskleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 26(2), 154-169, (2010).

Ulbricht, M., “Advanced Functional Polymer Membranes”, *Polymer*, 47 (7), 2217-2262, (2006).

Vera, R., Antico, E., Eguiazabal, J.I., Aranburu, N., Fontas, C., “First Report on a Solvent-Free Preparation of Polymer Inclusion Membranes with an Ionic Liquid”, *Molecules*, 24(10), (2019).

Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Shen, W. and Kolev, S.D. “The extraction of cadmium (II) and copper (II) from hydrochloric acid solutions using an Aliquat 336/PVC membrane”, *J. Membr. Sci.*, 176(1), 105-111, (2000).

Wang, M.Y., Han, D.Y., Gen, J.G., “Situation and countermeasures of crop phytotoxicity status and countermeasures by pesticides in Anhui Province”, *J. Anhui Agric. Univ.*, 11(5), 44-45, (2005).

Wang, B., Fei, L., Feng, Z., Tan, M., Jiang, H., Liu, Y., Zhang, Y., “Efficient separation and recovery of cobalt(II) and lithium(I) from spent lithium ion batteries (LIBs) by polymer inclusion membrane electrodialysis (PIMED)”, *Chem. Eng. J.*, 430, (2022).

Waring, C.P. ve Moore, A., “Environmental atrazine: Physiological effects on Atlantic Salmon (*Salmo salar*) smolts in fresh water and after seawater exposure”, *Presented at International Congress of the Biology of Fishes*, San Francisco, (1996)

Waring, C.P. ve Moore, A., “Mechanistic effects of a triazine pesticide on reproductive endocrine function in mature male Atlantic salmon (*Salmo salar*)”, *Pestic. Biochem. Phys.*, 62, 41-50, (1998).

Yang, H., Jiang, Y., Lu, Kaiyuan, Xiong, H., Zhang, Y., Wei, W., “Herbicide atrazine exposure induce oxidative stress, immune dysfunction and WSSV proliferation in red swamp crayfish *Procambarus clarkii*”, *Chemosphere*, 283, (2021).

Yılmaz, A., “Polimer içerikli membranlar kullanılarak gerçek numunelerden bazı flavonoid türevlerinin taşınımı ve geri kazanımı”, Yüksek Lisans, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 19, (2017).

Zhang, H.L., Zhang, H.M., “New direction of pesticide development: biopesticides”, *JMAB*, 4 (9), (1998).

Zhang, W.J., Bai, C.J., Liu, G.D., “A longer-term forecast on global supply and demand of food products”, *J. Food Agric. Environ.*, 5(1): 105-110, (2007).

Zhang, W.J., Pang, Y., “Impact of IPM and transgenics in Chinese agriculture. In: Integrated Pest Management: Dissemination and Impact (R Peshin and AK Dhawan eds)”, *Springer Sci. Rev.*, 525-553, (2008).

Zhang, W., Jiang, F., Ou, J., “Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus”, *Proc. Int. Acad. Eco.l Environ. Sci.*, 1 (2), 125-144, (2011).