

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NO<sub>x</sub> GİDERİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE**  
**PORFİRİN KAPLI MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

**OSMAN CAHİT DEMİRCİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2016**

**T.C.**  
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NO<sub>x</sub> GİDERİMİNDE KULLANILMAK ÜZERE**  
**PORFİRİN KAPLI MEMBRAN GELİŞTİRİLMESİ**

**OSMAN CAHİT DEMİRCİ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**DOÇ. DR. PINAR ERGENEKON**

**GEBZE**  
**2016**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING AND SCIENCES**

**DEVELOPING PORPHYRIN MODIFIED  
MEMBRANES TO BE USED IN NO<sub>x</sub> REMOVAL**

**OSMAN CAHİT DEMİRCİ**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF**  
**MASTER OF SCIENCE**  
**DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

THESIS SUPERVISOR  
ASSOC. PROF. DR. PINAR ERGENEKON

**GEBZE**  
**2016**



## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/01/2016 tarih ve 2016/05 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Osman Cahit DEMİRCİ'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Doç. Dr. Pınar ERGENEKON

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Fabienne DOUMOLIN

ÜYE

: Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

### ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



## ÖZET

Havadaki azot oksit ( $\text{NO}_x$ ) gazları en önemli hava kirletici parametrelerinden bir tanesidir.  $\text{NO}_x$  gazlarının temel kaynağı fosil yakıt kullanımı olmakla beraber nitrik veya adipik asit üretimi de  $\text{NO}_x$  emisyonuna neden olmaktadır. Hareketli kaynaklar, fosil yakıt kullanımından kaynaklanan  $\text{NO}_x$ ların yaklaşık yarısını oluşturmaktadır. Yanma kaynaklı  $\text{NO}$  gazı yüksek sıcaklıkta oluşur ve kaynak çıkışında  $\text{NO}_x$ 'ın %90'ı bu formdadır. Atmosfere çıktıktan sonra yükseltgenerek  $\text{NO}_2$  formuna dönüşmektedir.  $\text{NO}_x$  gazları için hem ortam hava kalitesi hem de endüstriyel emisyon limitleri bulunmaktadır. Bu nedenle maliyetli  $\text{NO}_x$  kontrol yöntemleri söz konusu limit değerleri sağlayabilmek için kullanılmaktadır.

$\text{NO}$  gazının biyolojik proseslerle giderimi son yıllarda araştırılan bir konu olup bu prosesin ilk basamağı  $\text{NO}$ 'nun mikroorganizma tarafından kullanımını sağlamak üzere suya etkin bir şekilde transfer edilmesini içerir. BioDe $\text{NO}_x$  denilen yöntemle düşük çözünürlüklü  $\text{NO}$ 'nun gaz fazdan su faza geçiş verimi demir EDTA gibi kelat yapıcı maddeler kullanılarak artırılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise  $\text{NO}$ 'nun demir porfirinle modifiye edilerek yüzeyde  $\text{NO}$  bağlayıcılığı kazandırılmış bir membran üretilmesi hedeflenmiştir. PA ve PVDF olmak üzere iki farklı membranın sentezlenen mono karboksilli tetra fenil porfirinle modifikasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve modifiye edilen membranlar karakterize edilmiştir.

Tabaka halindeki PA ve PVDF membranların yüzeyleri kimyasal ve polarizasyon yöntemleriyle aktifleştirilerek, sentezlenen mono karboksil tetra fenil porfirin karboksil-amin bağlarıyla yüzeye bağlanmıştır. Karboksil gruplu porfirinlerin iki farklı membrana bağlama yöntemi optimize edilmiştir.

Elde edilen modifiye membranların yüzey hidrofobikliği, pürüzlülüğü, morfolojisi ve elementel içeriği belirlenmiştir. UV spektrofotometresi ile yapılan ölçüme göre PA membran yüzeyinde  $14.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  mono karboksil tetra fenil porfirin bağlandığı hesaplanmıştır. Sıvı faza geçirilemeyen PVDF membran içinse EDS ölçümlerinde yüzeydeki demir oranı %7.3 olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler: Azot Oksit ( $\text{NO}_x$ ) Arıtımı, Membran Fonksiyonlandırılması, Porfirin Sentezi.**

## SUMMARY

Nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ ) gases, is one of the most important air pollutants in the atmosphere. Although the main source of  $\text{NO}_x$  is fossil fuel use, nitric and adipic acid production also cause  $\text{NO}_x$  emissions. Mobile sources account for the half of the  $\text{NO}_x$  emitted from fossil fuel use.  $\text{NO}$  gas from combustion forms at high temperature and 90% of  $\text{NO}_2$  in the off gas is in this form.  $\text{NO}$  is transformed into oxidized form after exiting the stack. There exist both ambient air quality standards and emission standards for  $\text{NO}_x$  gases. Therefore, relatively expensive  $\text{NO}_x$  control methods have been using to meet the limit values.

Research on biological  $\text{NO}_x$  control technologies has been an active study area in recent years. The first step in such a control process is transferring of  $\text{NO}$  gas into aqueous phase in which microorganisms use it as nitrogen sources. So called BioDe $\text{NO}_x$  process achieves this transfer efficiently by using chelating agents such as iron EDTA. In this thesis on the other hand, it is aimed to produce iron porphyrin modified a  $\text{NO}$  binding membrane to be used in biological  $\text{NO}_x$  removal processes. PA and PVDF membrane thus were modified by binding mono carboxylic tetra phenyl porphyrin onto the surface and this new surfaces were characterized.

Flat sheet PA and PVDF membrane surfaces were first activated by chemical treatment and polarization methods respectively and the synthesized mono carboxyl tetra phenyl porphyrin is bonded to the surface of these membranes. These membrane-binding methods were optimized for synthesized porphyrins and membrane couples were determined.

Surface hydrophobicity, roughness, morphology and elemental content of the resulting modified membranes were determined. It was calculated that per unit area of the PA membrane 14  $\mu\text{g}$  mono carboxyl iron tetra phenyl porphyrin were bonded to the surface based on the UV spectrophotometer measurement in liquid phase. The iron content of modified PVDF membrane surface was measured as 7.3% based on EDS analysis.

**Keywords: Nitrogen Oxides ( $\text{NO}_x$ ) Treatment, Functionalized Membrane, Porphyrin Synthesis.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her türlü bilimsel katkıyı sunup, tezimin oluşmasında ve tamamlanmasında son derece yoğun katkıları olan, Sayın Doç. Dr. Pınar ERGENEKON'a, sağlanmış olduğu motivasyon ve yakın ilgiden dolayı,

Laboratuvar çalışmalarında bana son derece değerli tecrübeler kazandıran, deneysel çalışmalarda bana önemli desteklerde bulunan ve imkan sağlayan Sayın Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN ve Sayın Dr. Ümit İŞÇİ'ye,

Tezin oluşumuna sebep olan 114Y125 No'lu "Endüstriyel Hava Kirliliği Kontrolünde Porfirinle Modifiye Edilmiş Boşluklu Lif Membranların Kullanılabilirliği: Denitrifikasyon Yoluyla NO<sub>x</sub> Giderimi" projesini destekleyen ve bana Proje Asistanı olarak çalışma imkanı sağlayan TUBİTAK'a,

Çalışmalarım boyunca desteğini hiç esirgemeyen sevgili aileme,

Yapılan bütün çalışmalarda benimle birlikte mesai harcayan, her türlü maddi ve manevi desteği gösteren Ar. Gör. Faruk CAN'a, Songül YAŞAR'a, Tuğba Korkmaz KÜÇÜK'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	vii
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Azot Oksit (NO <sub>x</sub> ) Gazları	3
2.1.1. NO <sub>x</sub> Kaynakları	3
2.1.2. NO <sub>x</sub> 'in Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri	5
2.1.3. NO <sub>x</sub> Emisyon Limitleri ve Yönetmelikler	7
2.1.4. Mevcut NO <sub>x</sub> Kontrol Teknolojileri	12
2.1.4.1. NO <sub>x</sub> Gideriminde Konvansiyonel Kontrol Teknolojileri	13
2.1.4.2. NO <sub>x</sub> Gideriminde Alternatif Kontrol Teknolojileri	15
2.1.4.3. Biyolojik NO <sub>x</sub> Kontrol Teknolojileri	16
2.2. Porfirinler	18
2.2.1. Porfirinlerin Genel Tanıtımı	18
2.2.2. Porfirinlerin Tarihçesi	20
2.2.3. Porfirinlerin Sentez Yöntemleri	20
2.2.4. Fonksiyonlandırılmış Porfirinlerin Kullanım Alanları	24
2.3. Membranlar	25
2.3.1. Membranların Tanımı ve Kısa Tarihi	25
2.3.2. Membran Türleri	27
2.3.3. Membran Modifikasyonu ve Kullanım Alanları	29
3. MOLEKÜL TASARIMI VE ÇALIŞMA STRATEJİLERİ	31

3.1. Porfirin Tasarımı	31
3.2. Membran Seçimi ve Tasarımı	34
4. Materyal ve metod	35
4.1. Porfirin Sentezi ve Saflaştırılması	35
4.1.1. Tetra Fenil Porfirin (1) ve Karboksi Tetra Fenil Porfirin (2) Sentezi	38
4.1.2. Tetra Fenil Demir Porfirin (3) Sentezi	39
4.1.3. Mono Karboksi Tetra Fenil Demir Porfirin (4) Sentezi	41
4.2. Membran Yüzeyinin Modifikasyonu	41
4.2.1. Polyamid Membran Yüzeyinin Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin ile Modifikasyonu	42
4.2.2. Polyamid Membranın Karakterizasyonu	44
4.2.2.1. UV Ölçümleri	44
4.2.2.2. IR Ölçümleri	44
4.2.2.3. Temas Açısı	44
4.2.2.4. AFM Ölçümleri	45
4.2.3. PVDF Membran Yüzeyinin Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin ile Modifikasyonu	45
4.2.4. PVDF Membranın Karakterizasyonu	46
4.2.4.1. SEM-EDS	47
4.3. Sıvı Fazda Demir Porfirin - Azot Oksit Kompleksleştirme Deneyi	47
4.3.1. Griess Testi	47
4.3.2. EPR Ölçümü	48
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
5.1. Sentezlenen Porfirinler	49
5.1.1. Tetra Fenil Porfirin (1) ve Karboksi Tetra Fenil Porfirin (2) Sentezi	49
5.1.2. Tetra Fenil Demir Porfirin (3) Sentezi	50
5.1.3. Mono Karboksi Tetra Fenil Demir Porfirin	51
5.2. Porfirin Katkılı PA Membran Karakterizasyonu	52
5.2.1. IR Ölçümleri	52
5.2.2. UV Ölçümleri	53
5.2.3. AFM Ölçümleri	56
5.2.4. Temas Açısı Ölçümleri	58

5.3. Mono Karboksi Demir Porfirinli PVDF Membran Karakterizasyonu	59
5.3.1. SEM-EDS	59
5.3.2. Temas Açısı	63
5.4. Sıvı Fazda Demir Porfirinle NO Kompleksleştirme	63
5.4.1. Griess Testi	63
5.4.2. EPR	64
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	72

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
DCM	: Diklorometan
BioDeNOx	: NOx arıtım prosesi
EDC	: Etil karbo-diimit
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy)
HEMA	: Hidroksi-etil metakrilat
HFM	: İçi boşluklu lif membran (Hollow Fiber Membran)
HMBR	: İçi boşluklu lif membran biyoreaktör (Hollow Fiber Membran Biyoreaktör)
IR	: Kızıl ötesi (Infra Red)
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MBR	: Membran biyoreaktör
MF	: Mikro filtrasyon
NF	: Nano filtrasyon
NHS	: n-hidroksi süksinimit
NO	: Azot monoksit
NOx	: Azot oksit gazları
PA	: Poli-amid
PES	: Poli eter sülfon
PP	: Poli-propilen
PVDF	: Poli-vinilidin florür
RO	: Ters Osmoz (Reverse osmos)
SCNR	: Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (Selective Non-Catalytic Reduction)
SCR	: Seçici Katalitik İndirgeme (Selective Catalytic Reduction)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TOK	: Toplam Organik Karbon

UF : Ultra filtrasyon  
UV : Mor ötesi (Ultra viyole)



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1:	Kaynaklarına göre NO <sub>x</sub> emisyonları yüzdelik dağılımı. 5
2.2:	Düşük konsantre üretim yapan nitrik asit tesisleri sınır değerleri. 9
2.3:	Yüksek konsantre üretim yapan nitrik asit tesisleri sınır değerleri. 10
2.4:	1990- 2011 yılları arasında Gothenburg protokolüne göre belirlenen NO <sub>x</sub> emsiyon değişimleri ve 2020 hedefleri. 11
2.5:	SCR prosesi şematik gösterimi. 14
2.6:	Üre bazlı NSCR prosesi şematik gösterimi. 15
2.7:	Biyofiltrasyon prosesi akış şeması. 17
2.8:	BioDeNO <sub>x</sub> prosesi akış şeması. 18
2.9:	Pirol ve porfirinin yapısı. 19
2.10:	Porfirinde bulunan karbon çeşitleri. 19
2.11:	Hemoglobindeki heme yapısı. 20
2.12:	Rothemund tarafından gerçekleştirilen porfirin sentezi. 21
2.13:	Adler tarafından gerçekleştirilen porfirin sentezi. 21
2.14:	Lindsey tarafından geliştirilen porfirin sentezi. 22
2.15:	Hematoporfirin. 24
2.16:	Ftalosiyanın. 25
2.17:	Membran çalışma prensibi. 25
2.18:	Membran türleri. 27
2.19:	Membranların molekül ağırlıklarına göre alıkoyma. 29
3:1:	Mono karboksi tetra fenil demir porfirin (4) yapısı. 32
4:1:	Porfirin sentezi deney düzeneği. 35
4.2:	Asit giderimi deney düzeneği 36
4:3:	a) Kolona madde yüklendiği an b) kolondan madde ayrılma safhası 38
4.4:	Tetra fenil porfirin(1) ve karboksi tetra fenil porfirin (2) sentezi. 39
4:5:	Fe-tetra fenil porfirin (3) sentezi. 40
4.6:	Karboksi tetra fenil porfirin sentezi. 41
4:7:	Poliamid membran yüzey fonksiyonlandırma prosesi. 43

4.8:	Plazma yöntemiyle PVDF membrana demir porfirin (4) kaplama prosesi akış şeması	46
4:9:	Griess testi çalışma prensibi.	47
4.10:	Griss testi kalibrasyon numuneleri.	48
5.1:	Tetra fenil porfirin kütle analiz raporu	49
5.2	Mono karboksi tetra fenil demir porfirin kütle analiz raporu	50
5.3:	Mono karboksi tetra fenil demir porfirin kütle analiz raporu	51
5.4:	(a-i) 0 mg/mL ile 2 mg/mL arasında artan konsantrasyonlarda asimetrik porfirine (2) maruz bırakılan PA Membranların IR dağılımları.	52
5.5:	Kaplama yapılmamış PA membran ile 3 farklı konsantrasyonda porfirine maruz bırakılmış PA membranların IR dağılımları.	53
5.6:	Mono karboksi tetra fenil porfirin (2) için UV kalibrasyon dağılımı.	54
5.7	Membran ve porfirin kaplanmış membranın UV spektrometresi.	54
5.8:	Asimetrik Porfirinle (2) modifiye edilmiş PA membranın, kalibrasyon eğrisi üzerindeki gösterimi.	55
5.9:	0.01 mg/mL ile 1 mg/mL konsantrasyonlarında porfirin çözeltilisine maruz bırakılmış PA membranların UV dağılımı.	55
5.10:	Farklı porfirin (2) konsantrasyonlarında kaplanan membranlardaki kaplanmış porfirin miktarı.	56
5.11:	1 mg/mL porfirin çözeltilisinde kaplama yapılmış PA membranın AFM görüntüsü	57
5.12:	PA membranların pürüzlülük miktarları.	58
5.13:	0'dan 2 mg/mL'ye kadar farklı konsantrasyonlarda porfirine (2) maruz bırakılan PA membranların temas açıları.	59
5.14:	Herhangi bir yüzey kaplama işlemine tabi tutulmamış PVDF membran SEM görüntüsü.	60
5.15:	Mono karboksi tetra fenil demir porfirin ile kaplanmış PVDF membran SEM görüntüsü.	60
5.16:	PVDF membranın morfolojisi.	61
5.17:	Demir porfirin bağlı PVDF membranın elementel içeriği.	62

5.18: Demir porfirin konsantrasyonuna bağlı nitrit konsantrasyonu.

63

## TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1: Sektörlere göre NO <sub>x</sub> Emisyon Miktarları.	4
2.2: Yakma ısııl gücü 100 MW in altındaki ve 100 MW ve üzerinde olan tesisler için baca gazı emisyonlarının sınır değerleri.	8
2.3: Yakıt ısııl gücü > 50 MW olan gaz türbinlerinde azot oksitler (azot dioksit cinsinden) emisyon sınır değerleri.	9
2.4: Ülkelerin NO <sub>x</sub> emisyon miktarları ve değışimleri.	11
2.5: En bilinen porfirin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.	22
2.6: Yıllara göre porfirin sentez gelişimi.	23
2.7: Membran Proseslerin Sürücü Kuvvetlere Göre Sıralanması.	26
3.1: Sentezlenen Porfirinlerin Molekül Ağırlıkları ve Sentez Reaksiyonları.	33
4.1: Çözücülerin membran ve porfirin türleri üzerindeki etkisi.	42
5.1: Tetra fenil demir porfirin reaksiyon verimi.	50
5.2: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin reaksiyon verimi.	51
5.3: PVDF membranın elementel içeriği.	61
5.4: Demir porfirin kaplı PVDF membranın elementel içeriği.	62

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Demir veya magnezyum gibi metallerle kompleks yapmış olan metaloporfirinler doğada oldukça fazla miktarda bulunan yapılardır. İnsan metabolizması içerisinde de farklı şekillerde fonksiyonel gruplar içeren porfirinler bulunmaktadır. Hemoglobin, miyoglobin, sitokrom, katalaz, peroksidaz, klorofil ve bakteriyoklorofiller bunlara birer örnek olup, bu porfirinler malzeme biliminde, biyolojide ve tıp alanında kullanılmaktadır [1].

Demir porfirinler ise tıpkı hemoglobin gibi NO, CO ve O<sub>2</sub> gazlarına olan bir çekim kuvveti bulunmakta olup, bu özelliği özellikle sinyal molekülü olarak insan hücrelerindeki NO'yu belirlemek üzere geliştirilen sensör elektrodları tasarımında kullanıldığı görülmektedir[2]. 1992'de yılın molekülü seçilmiş olan NO hem canlıların hücre işleyişinde hem atmosferdeki bir dizi kimyasal tepkimelerle fotokimyasal dumanlı sis oluşumunda önemli etkisi olan bir gazdır. NO<sub>2</sub> ile birlikte NO<sub>x</sub> olarak adlandırılan azot oksitlerden bu iki önemli gazın atmosfere salınımı hem hareketli hem sabit kaynakları için kontrol edilmesi gereken bir konu olmuştur. Gittikçe sıkılaştıran emisyon limitleri bu gazlara yönelik kontrol teknolojilerinin araştırılmasına neden olmaktadır.

En yaygın mevcut kontrol yöntemi ise Seçici Katalik İndirgenme (SCR) metoduyla, amonyak ve katalizör varlığında 350°C'de indirgenme reaksiyonu gerçekleştirilmesidir[3]. Bu teknoloji ise teknoloji yüksek enerji tüketimleri, yatırım giderleri, amonyak kullanımı ve buna bağlı amonyak emisyon riskleri nedeniyle önemli olumsuzluklar içermektedir. Alternatif NO<sub>x</sub> giderim yöntemleri ise NO'nun düşük çözünürlüğü ve buna bağlı yüksek kalış süresi ve büyük reaktör hacimleri ve iki entegre reaktör gereksiniminden ötürü henüz hayatta uygulama alanı bulamamıştır.

Bu tez çalışmasında ise NO<sub>x</sub> gideriminde kullanılabilecek içi boşluklu lif membranların modifikasyonu ile yeni yüzeysel özellikler kazandırılması hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda NO'yu bağladığı bilinen demir porfirinler,

membran yüzeyinde kimyasal olarak bağ yapabilecek aktif gruplarla sentezlenmiştir. Böylelikle yüzeyi porfirinle modifiye edilen bu modifiye membran tasarımlarının bir biyoreaktörde NO<sub>x</sub> tutulmasını sağlamak üzere kullanım çalışmasının önünü açmıştır. Söz konusu geliştirilen membran yüzeyi yenilenebilir bir yüzey haline getirilerek denitrifikasyon yoluyla NO'nun N<sub>2</sub>'ye dönüşümünde katalitik bir membran oluşturulması hedeflenmiştir.

Tez içerisinde, NO<sub>x</sub>'lerin denitrifikasyon ile gideriminin sağlanacağı bir içi boşluklu lif (hollow fiber membran; HFM) biyoreaktör içerisinde kullanılmak üzere NO bağlama özelliği kazandırılmış katkılı membranlar geliştirilmiş ve katkı maddesi olan demir porfirinlerin tasarımı, sentezi ve membran üzerinde uygulanma prosedürleri gerçekleştirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Azot Oksit (NO<sub>x</sub>) Gazları

Azot gazı, N<sub>2</sub> formunda havada en yüksek oranda bulunan gaz olup, havanın %78'ini oluşturmaktadır. Molekül ağırlığı 14 gr/mol olan azot, reaktif bir gazdır ve oksijenle 7 farklı bileşik oluşturabilir [4]. Bu bileşiklerden yanma sonrası oluşan NO ve atmosfere salınan NO'nun atmosferdeki yükseltgenme tepkimeleriyle oluşan NO<sub>2</sub> gazlarının toplamı ifade eden gazlara azot oksit (NO<sub>x</sub>) gazları denilmektedir [5]. Yasalarla belirlenen NO<sub>x</sub> limitleri de NO<sub>2</sub> baz alınarak, NO'nun NO<sub>2</sub>'nin kütleli olarak eşdeğeri kullanılarak belirlenmektedir [6].

Fosil yakıtların yakılmasıyla oluşan azot oksit gazları hava kirliliğinin en büyük kaynağıdır. NO<sub>x</sub> gazlarının en büyük kısmı (Avrupa'da %60'ı) yakma proseslerinden (termal NO<sub>x</sub>) çok yüksek sıcaklıkta yakma için kullanılan havadaki azotun oksidasyonu ile meydana gelmektedir. Fosil yakıt kullanımından kaynaklanan NO emisyonlarının konsantrasyonlarının 300-800 ppm arasında değiştiği verilmiştir [7], [8].

NO<sub>x</sub> kaynaklarının yoğun olduğu özellikle büyük şehirlerde NO konsantrasyonları 10-1000 ppb seviyesindeyken temiz ücra bölgelerdeki NO<sub>x</sub> konsantrasyonları 0.02-0.04 ppb seviyesindedir [9].

#### 2.1.1. NO<sub>x</sub> Kaynakları

Yeryüzünde oluşan NO<sub>x</sub> gazlarınının tamamına yakını insan faaliyetlerine dayanmaktadır. NO<sub>x</sub> gazlarının kaynakları sabit kaynaklar ve mobil kaynaklar olmak üzere ikiye ayrılarak ele alınmaktadır. Mobil kaynaklar, kara yolu araçları, havayolu araçları ve deniz yolu araçları gibi hareket eden NO<sub>x</sub> kaynaklarını kapsarken sabit kaynaklar ise endüstriyel, ticari ve evsel NO<sub>x</sub> üretimi gibi hareketsiz kaynakları kapsamaktadır. Fosil yakıtların kullanımı dışında NO<sub>x</sub> emisyonlarının diğer bir kaynağı ise nitrik asit üretimi yapan endüstriyel tesisleri olmaktadır [4], [5].

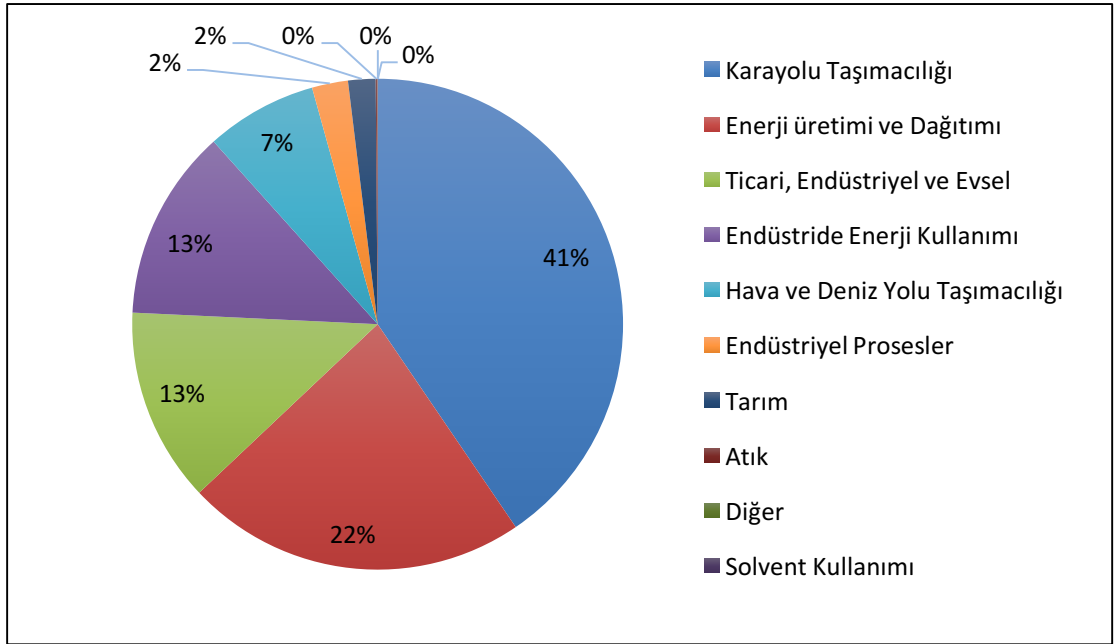
Tablo 2.1'de 28 Avrupa ülkesinin sektörlere göre NO<sub>x</sub> emisyon miktarları görülmektedir.

Tablo 2.1: Sektörlere göre NO<sub>x</sub> Emisyon Miktarları.

<i>Sektörler</i>	<i>Miktar (kt)</i>
Karayolu Taşımacılığı	4,142,743
Enerji üretimi ve Dağıtımı	2,298,969
Ticari, Endüstriyel ve Evsel	1,309,461
Endüstride Enerji Kullanımı	1,289,151
Hava ve Deniz Yolu Taşımacılığı	751,399
Endüstriyel Prosesler	242,783
Tarım	184,871
Atık	12,404
Diğer	521
Solvent Kullanımı	52

Şekil 2.1'de ise NO<sub>x</sub> emisyon miktarlarının kaynaklarına göre yüzdelerle dağılımları grafik üzerinde gösterilmiştir. NO<sub>x</sub> emisyonlarının en büyük kaynağının kara, hava ve deniz taşımacılığıyla %48 oranla mobil kaynaklar olduğu görülmektedir. Bu oranı %22.5 oranla enerji üretimi ve dağıtımı takip ederken, endüstriye dayalı diğer bütün alanların toplamı %28 oranına ulaşmaktadır. Bu beşeri sebeplerin toplamı %98e ulaşırken, tarımsal faaliyetler ve diğer kategorisinde bulunan topraktaki mikrobiyolojik faaliyetler, yıldırımlar ve orman yangınları gibi sebeplerin toplamı ise %2 oranında olduğu görülmektedir [4].





Şekil 2.1: Kaynaklarına göre NO<sub>x</sub> emisyonları yüzdeleri dağılımı.

### 2.1.2. NO<sub>x</sub>'in Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

NO<sub>x</sub> gazları, atmosfer kimyasını, hava kalitesini ve iklimi doğrudan ve dolaylı yollarla etkileyen en önemli gazlardan bir tanesidir [10].

NO<sub>x</sub> gazları baskın olarak troposferik seviyede ozon oluşumuna, OH radikallerinin ve nitrat aerosollarının oluşumuna neden olmaktadır. NO<sub>x</sub> gazlarıyla radikallerin reaksiyona girmesi troposferik seviyede atmosferin en önemli ozon kaynaklarından bir tanesidir. Troposferik ozon ise sera gazı gibi davranır ve diğer sera gazlarının da yaşam süresini etkiler. NO<sub>2</sub> gazı OH ile reaksiyona girerek nitrik asit oluşumuna da sebebiyet vermekte ve asit partikülleri oluşturmaktadır [11].

NO<sub>x</sub> gazlarının büyük bir çoğunluğu NO<sub>2</sub> ile OH'ın reaksiyonu sonucu HNO<sub>3</sub> formuna dönüşerek troposferden çıkar. NO<sub>x</sub> gazlarının atmosferde kalış süresi, OH konsantrasyonu ve fotoliz hızı gibi çeşitli nedenlere bağlı olarak değişmektedir [12]. Atmosferdeki NO<sub>x</sub> gazlarının yaşam süresi ortalama 1 gündür. Bu kısa yaşam süresi ve kaynaklarının konumsal olarak dağınıklığından dolayı troposferik konsantrasyonları yere ve zamana göre büyük farklılıklar göstermektedir [13].

NO<sub>x</sub> gazları ile uçucu organik bileşiklerin ısı ve güneş ışığı ile reaksiyonu sonucu oluşan yer seviyesindeki ozon (sis), insanlar ve hayvanlar üzerinde ciddi solunum problemlerine neden olmaktadır. Özellikle çocuklarda ve yaşlılarda astım gibi akciğer hastalıklarını tetiklerken, dışarıda çalışan insanlar üzerinde akciğer dokusunun hasar görmesine ve akciğerin fonksiyonlarının azalmasına neden olmaktadır. Bu etki sadece NO<sub>x</sub> kaynağının bulunduğu yerde değil, rüzgarın etkisiyle taşınan ozonun ulaştığı yerlerde de görülmektedir. Ozon ayrıca ulaştığı bölgelerdeki bitki örtüsüne de zarar verirken tarıma dayalı ürün verimliliğini de azaltmaktadır.

NO<sub>x</sub>, nitrik asit buharı ve buna bağlı parçacıkları oluşturmak üzere amonyak, nem, ve diğer bileşikler ile reaksiyona girer. Bu partiküller, insanlar üzerinde nefes almalarını ve solunum sistemlerini olumsuz yönde etkilemekte, akciğer dokularına zarar vermekte ve erken ölümlere neden olmaktadır. Küçük parçacıklar akciğerlerin hassas kısımlarına derinlemesine nüfuz ederek amfizem ve bronşit gibi solunum hastalıklarına sebep olmaktadır. Ayrıca kalp hastalıklarına neden olmakta ya da mevcut olan kalp hastalıklarının daha da kötüleşmesine neden olabilmektedir.

NO<sub>x</sub> ve kükürt dioksit atmosferde girdikleri yükseltgenme tepkimeleriyle asit oluştururlar. Oluşan asitler yeterli miktarda bazik türler bulunmadığı takdirde, yağmur, kar, sis ya da kuru partikül olarak yeryüzüne düşerler. Asit yağmurları ise ormanların, araçların ve binaların ciddi şekilde tahrip olmasına neden olduğu gibi akarsu ve göllerin de asitliliğini artırarak canlı yaşamını etkiler ve miktarına göre balık ölümlerine neden olmaktadır.

NO<sub>x</sub> gazları ayrıca su kalitesinin bozulmasında da son derece önemlidir. Özellikle kıyı haliçlerindeki sularda azot yükünün artması, su bitkilerinin ve suda yaşayan hayvanların besinlerinin kimyasal dengesini bozmaktadır. Azot artımı oksijen azalmasına neden olmakta ve balık ve kabuklu deniz hayvanlarının azalmasına neden olmaktadır.

Havada, NO<sub>x</sub> gazları organik kimyasallar ve ozonla reaksiyona girerek çeşitli toksik ürünler oluştururlar. Oluşan toksik ürünler ise biyolojik mutasyonlara sebebiyet verebilmektedirler.

Nitrat partikülleri ve azot dioksit ışık geçişini engellemekte ve şehir merkezlerinde ya da azot salınımının olduğu ya da taşındığı alanlarda bölgesel olarak görüş netliğini azaltmaktadırlar [14].

### 2.1.3. NO<sub>x</sub> Emisyon Limitleri ve Yönetmelikler

Türkiye’de hava kirliliği ile ilgili yasal düzenlemeler, 06.06.2008 tarihinde yürürlüğe giren Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği’nde bulunmaktadır. Bu yönetmelik; hava kirliliğinin çevre ve insan sağlığı üzerindeki negatif etkilerini önlemek ve azaltmak üzere, hava kalitesinin hedeflerini tanımlamak, bu tanımlarla hava kalitesini değerlendirmek, hava kalitesinin iyi olduğu yerlerde bu durumu korumak, iyi olmayan yerlerde iyileştirme yapmak, hava kalitesi ile ilgili veri toplamak ve halkı hava kalitesiyle ilgili uyararak bilgilendirmek konularını içermektedir [6].

NO<sub>x</sub> gazları ile ilgili düzenlemeler NO<sub>2</sub> üzerinden yapılmış olup, 01.01.2014 tarihinden itibaren emisyon limiti saatte 100 µg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiş ve 2024 yılına kadar her yıl eşit miktarda emisyon azaltılarak 01.01.2024 tarihi itibarıyla 20 µg /m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir [6].

Sanayi’den kaynaklanan NO<sub>x</sub> kirlilikleri için ise Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 03.07.2009 tarihinde yürürlüğe giren “Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği” esas alınmaktadır.

Emisyonun sınır değerleri kaydedici cihazlarla sürekli olarak izlenmekte ve azot oksitler için 48 saatlik ölçümün ortalama değerlerinin %95’i, emisyon sınır değerlerinin %110’unu geçmiyorsa, emisyon sınır değerlerine uyulduğu kabul edilir[6].

Kirletici vasfı yüksek tesisler için, tesis tiplerine göre tesisler gruplandırılmış ve her grup için özel emisyon sınırları belirlenmiştir. Bu gruplardan birincil grup tesisleri, yakma tesisleridir. Yakma tesisleri kategorisinde katı yakıtlı yakma tesislerinde ısı kapasitesi 50 MW ve üzerinde olan tesisler baca gazında azot monoksit ve azot dioksit emisyonları (Azot dioksit üzerinden) 800 mg/Nm<sup>3</sup>’ü, aşamaz. Yakıt olarak toz halinde taş kömürü kullanılıyorsa ve taş kömürü ergimiş kül bırakarak yakılıyorsa bu değer 1800 mg/Nm<sup>3</sup> olarak alınır. Toz taşkömürü yakan kuru küllü tesisler için sınır değer 1300 mg/Nm<sup>3</sup> dür. Yakma tesisleri kategorisindeki ikinci kategori petrol kokunun kullanıldığı yakma tesisleridir ve bu tesislerde yakma ısı gücü 5MW ile 10 MW arasında ise 500 mg/Nm<sup>3</sup> değerini, 10 MW’tan büyük ise 400 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşmaması gerekmektedir. Biyokütlenin yakıt olarak kullanıldığı

tesislerde ise ısı değeri 50MW'ın altında olan tesislerde NO değeri aranmazken, 50 MW'tan yüksek kapasiteli yerler için 400 mg/Nm<sup>3</sup> NO emisyon değerinin aşmaması beklenmektedir. Sıvı yakıtlı yakma tesislerinde ise Azot oksitlerin emisyonu; yakma ısı gücü 50 MW ve üzerinde olan tesislerde, hacimsel oksijen miktarının %3 esas alındığı baca gazlarında NO ve NO<sub>2</sub> emisyonları (NO<sub>2</sub> cinsinden) 800 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşmamalıdır. Gaz yakıtlı yakma tesislerinde, yakma ısı gücü 100 MW'ın altındaki tesisler için baca gazı emisyonu sınır değerleri Tablo 2.2'de gösterilmiştir [6].

Tablo 2.2: Yakma ısı gücü 100 MW in altındaki ve 100 MW ve üzerinde olan tesisler için baca gazı emisyonlarının sınır değerleri.

Yakıtlar	Yakma Isıl Gücü < 100MW	Yakma Isıl Gücü ≥ 100MW
Doğal Gaz, LPG, Rafineri gazı	800	50
Kok Fabrikası Gazı		50
Biyogaz		50

Sanayide bazında emisyon değerleri yukarıda anlatıldığı gibi şekillenirken, araçlarda kullanılan içten yanmalı motorlar için değerler de şu şekildedir: Gaz motorlarında Azot oksit emisyonları (Azot dioksit cinsinden), yakıt ısı gücü 3 MW'a kadar olan tesislerde (bio gaz kullananlar da dahil) baca gazındaki azot oksit emisyonu 1000 mg/Nm<sup>3</sup>, yakıt ısı gücü 3 MW veya daha fazla olan tesislerde (bio gaz kullananlar da dahil) baca gazındaki azot oksit emisyonu 500 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşamaz.

Dizel motorlarda ise Azot oksit emisyonları (Azot dioksit cinsinden), baca gazındaki azot oksit emisyonları 1000 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşamaz. Gaz türbinlerinde ise azot oksitler (azot dioksit cinsinden), yakıt ısı gücü < 10 MW olanlarda 350 mg/Nm<sup>3</sup>, yakıt ısı gücü ≥ 10 MW olanlarda 300 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşamaz. Tablo 2.3'te, 22/07/2006 tarihinden sonra kurulan ve yakıt ısı gücü > 50 MW olan gaz türbinlerinde azot oksitler (azot dioksit cinsinden) emisyon sınır değerleri gösterilmiştir.

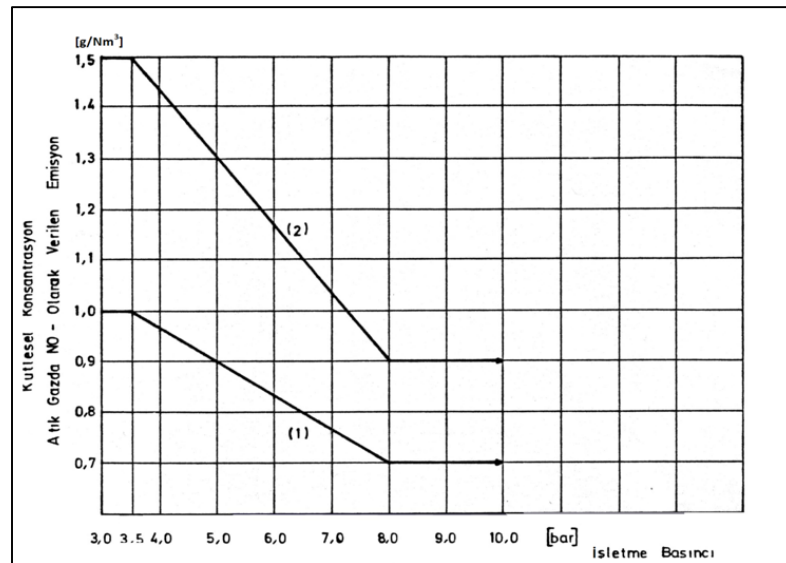
Tablo 2.3: Yakıt ısı gücü > 50 MW olan gaz türbinlerinde azot oksitler (azot dioksit cinsinden) emisyon sınır değerleri.

Yakıtlar	mg/Nm <sup>3</sup>
Doğal gaz	75
Sıvı yakıtlar	120
Gaz yakıtlar (doğal gazın dışındakiler)	120

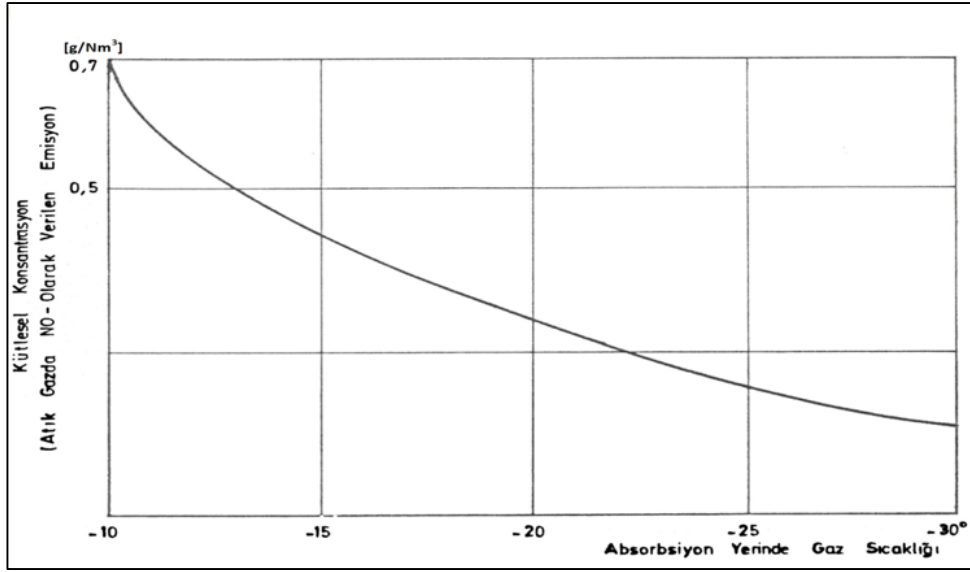
Üçüncü grup tesisler olan toprak ürünleri tesislerinde Çimento fırını atık gazındaki azotoksit (azotdioksit cinsinden) emisyonu; mevcut tesislerde 1300 mg/Nm<sup>3</sup>, yeni tesislerde 800 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşmamalıdır.

Tuğla ve benzeri seramik ürünlerin pişirildiği tesislerde ise azot oksit emisyonları; atık gazdaki SO<sub>2</sub> nin 10 kg/saat ve üzerindeki kütleli debilerinde, (NO<sub>2</sub> cinsinden) 500 mg/Nm<sup>3</sup> değerini aşmamalıdır.

Sekizinci grup tesisler olan asit üretim tesisleri kapsamında nitrik asit üretim tesisleri, Azot monoksit (NO) olarak verilen atık gazlardaki azot oksitin (NO<sub>x</sub>) emisyonları Şekil 2.2’de, Eğri 1’den elde edilen sınır konsantrasyon değerlerini aşmamalıdır. Meteorolojik şartlarla soğutma suyu sıcaklığında artış nedenlerinden atık gazlardaki NO<sub>x</sub> emisyonu, yıllık işletme süresinin %5’ini geçmemek kaydıyla Şekil 2.2, Eğri 2’den elde edilen sınır değerlerine ulaşabilir. Yüksek konsantreli (derişik) nitrik asit üretilen tesislerde ise Şekil 2.3’ten elde edilen sınır değerleri kullanılır [6].



Şekil 2.2: Düşük konsantre üretim yapan nitrik asit tesisleri sınır değerleri.

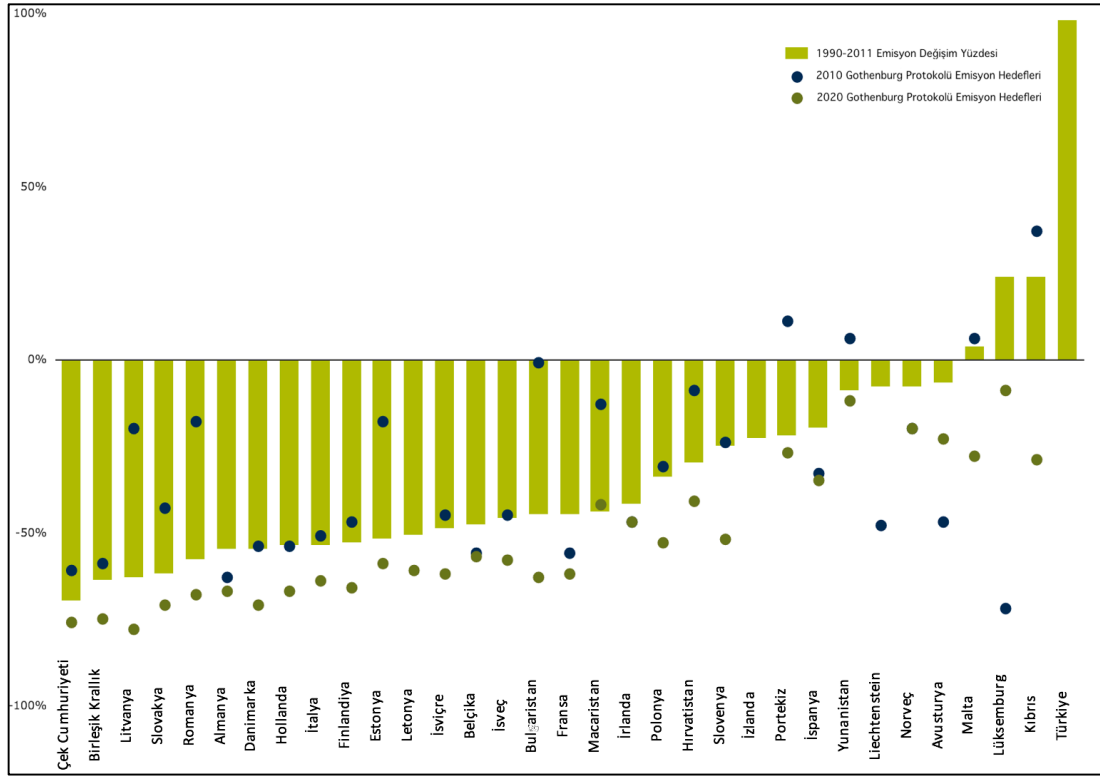


Şekil 2.3: Yüksek konsantrasyonlu nitrik asit üretim tesisleri için sınır değerleri.

On yedinci grup tesisleri olan kimyasal gübre üretim tesislerinde de sekizinci grup tesisleri olan asit üretim tesislerindeki kriterler geçerli olmaktadır [6].

Avrupa ülkeleri arasında ise NO<sub>x</sub> emisyonu azaltılması ile ilgili Gothenburg protokolü imzalanmış, bu protokole 28 Avrupa ülkesi dahil olmuştur. 2010 yılında imzalanan protokol, ülkelerin NO<sub>x</sub> salınımını azaltmaya yönelik hedefleri içermektedir.

Şekil 2.4'te 28 Avrupa ülkesinin NO<sub>x</sub> emisyonu azaltma hedefleri ve hedeflerine göre ulaştıkları emisyon değerleri görülmektedir. Grafikte ülkelerin, 1990 yılı ile 2011 yılları arasındaki emisyon değişimleri yeşil çizgi ile belirtilmektedir. Grafikte ayrıca lacivert nokta ile belirlenen 2010 yılı emisyon azaltma hedefleri de işaretlenmiştir. Grafikte; Fransa, İspanya, Liechtenstein, Avusturya ve Lüksemburg hariç diğer ülkelerin 2010 yılı emisyon azaltma hedeflerine ulaştıkları okunmaktadır. Grafikte ayrıca yeşil nokta ile ülkelerin 2020 hedefleri de görülebilmektedir. Buna göre Macaristanın 2011 yılı itibariyle, 2020 hedefine de ulaştığı okunmaktadır. Grafikte, protokolü kabul eden Malta, Lüksemburg ve Kıbrıs emisyon değerlerini artırırken, protokole imza atmayan İrlanda'nın emisyon değerini azalttığı, Türkiye'nin ise emisyon değerlerinin ise %98 oranında arttığı görülmektedir [4].



Şekil 2.4: 1990- 2011 yılları arasında Gothenburg protokolüne göre belirlenen NOx emisyon değişimleri ve 2020 hedefleri.

Birleşmiş Milletler İstatistik Birimi'nin (United Nations Statistics Division) 2010 yılında hazırladığı verilere göre ise dünyada en yüksek miktarda NOx emisyonunu  $13,940 \times 10^3$  ton NOx emisyonuyla Amerika Birleşik Devletleri gerçekleştirmektedir. Bu değer Amerika'nın 1990 yılındaki emisyon miktarına kıyasla %36 azaltılmış miktardır. İkinci sırada ise emisyon oranını 1990 yılına göre %45 azaltan Rusya Federasyonu vardır ve yıllık  $5,068 \times 10^3$  ton NOx emisyonuna sahiptir. Türkiye ise NOx emisyon miktarında dünyada 8. sırada olup  $1,288 \times 10^3$  ton NOx salmaktadır. Ülkelerin NOx emisyonları için kullanılan veri yılı, ürettiği emisyon miktarı ve 1990 yılına göre emisyon değişme oranları Tablo 2.4'te gösterilmiştir [15].

Tablo 2.4: Ülkelerin NOx emisyon miktarları ve değişimleri.

Ülke	Veri Yılı	1000 ton	% değişim (1990 verilerine göre)
Amerika Birleşik Devletleri	2007	13940	-36,1
Rusya Federasyonu	2007	5068	-45
Japonya	2007	1874	-8

Tablo 2.4: Devam.

Ülke	Veri Yılı	1000 ton	% değişim (1990 verilerine göre)
Meksika	2002	1444	16,3
Birleşik Krallık	2007	1406	-49
Almanya	2007	1380	-52
Fransa	2007	1307	-32
Türkiye	2007	1288	100,2
İspanya	2007	1253	-7,4
İtalya	2007	1067	-47,7
Ukrayna	2007	939	-56,9
Poland	2007	828	-35,3
Romanya	2007	361	-21,4
Yunanistan	2007	357	20,8
Hollanda	2007	279	-48,7

Bu veriler Türkiye'nin NO<sub>x</sub> salınımlarını etkili birincil ve/veya ikincil kontrol yöntemleriyle azaltması veya fosil yakıt kullanımından daha temiz alternatif enerji üretim seçeneklerini dikkate alması gerektiğini göstermektedir.

#### 2.1.4. Mevcut NO<sub>x</sub> Kontrol Teknolojileri

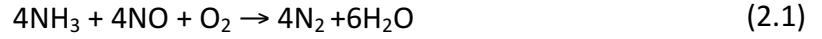
NO<sub>x</sub>'ın kontrolü birincil ve ikincil yöntemlerle sağlanabilir. Birincil yöntemler NO<sub>x</sub>'ın oluşmasını engelleyecek şartların (sisteme sağlanan hava/yakıt oranı, ateşleyicilerini yeri ve açısı, atık gazın resirkülasyonu vb) sağlanmasıdır. Daha az maliyet getireceğinden işletmeler öncelikle birincil yöntemlerle NO<sub>x</sub> konsantrasyonlarını sınır değerlere getirmeyi tercih etmektedirler. Ancak gittikçe sıkılaştıran emisyon standartlarına birincil yöntemlerle ulaşmak gittikçe zorlaştığından yanma sonrası ikincil kontrol teknolojileri de NO<sub>x</sub> kontrol teknolojilerinde önemli bir yer tutmaktadır. NO<sub>x</sub> kontrolünde bugünkü işletmelerin kullandığı iki geleneksel kontrol teknolojisi Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) ve Seçici Katalitik Olmayan İndirgeme (SNCR)'dir. Aşağıda kısaca bu iki teknoloji ile henüz araştırma aşamasında olan alternatif teknolojiler gözden geçirilecektir [16].



### 2.1.4.1. NO<sub>x</sub> Gideriminde Kovansiyonel Kontrol Teknolojileri

NO<sub>x</sub> gideriminde kovansiyonel kontrol teknolojilerden ilki, seçici katalitik indirgenme (SCR) metodudur. Bu metot, NO<sub>x</sub>'in N<sub>2</sub> ve suya indirgenmesini sağlayan, katalistin yanma gazına enjekte edilmesini içeren bir yöntemdir.

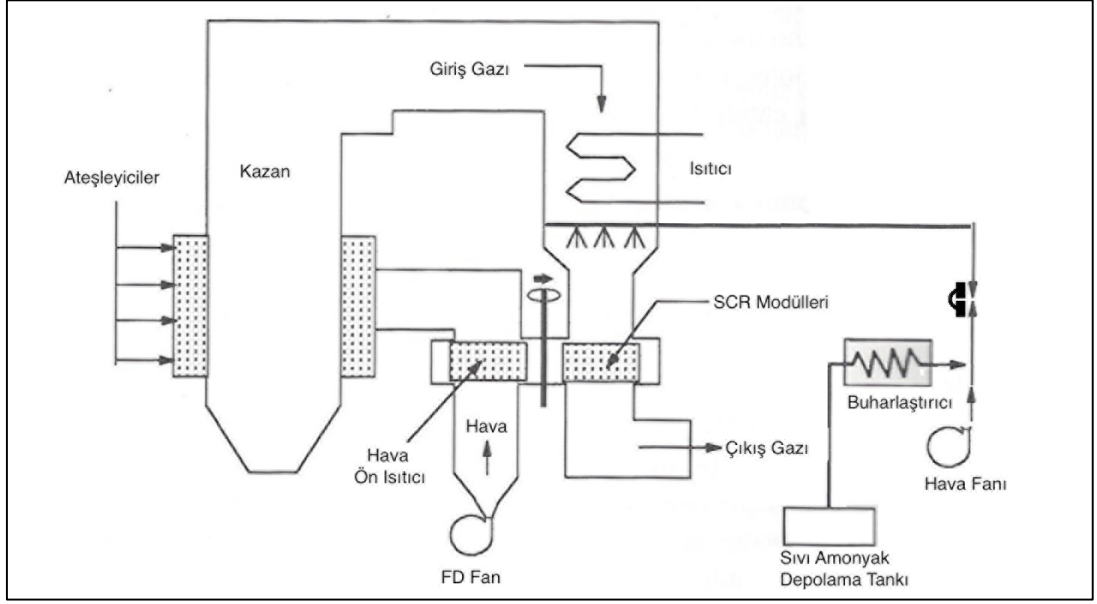
Bu proseste indirgeyici ajan olarak kullanılan amonyak, NO<sub>x</sub> yüklü baca gazını içine enjekte edilir. Burada NO<sub>x</sub>, aktif maddesi değerli bir metal, temel metal oksit ya da bir zeolitten oluşan kataliz içeren reaktör tankında moleküler N<sub>2</sub> ve suya indirgenir. NO<sub>x</sub> in indirgenme reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir:



Potansiyel oksidasyon reaksiyonu ise amonyak içermektedir.



Düşük sıcaklıklarda, SCR reaksiyonları baskındır ve NO<sub>x</sub> indirgenmesi sıcaklığı artırmaktadır. Fakat sıcaklığın daha fazla artması oksidasyonu reaksiyonları NO<sub>x</sub> oluşumunun artmasına neden olmaktadır. Şekil 2.5'te, tipik SCR katalizörü için, sıcaklığa bağlı NO<sub>x</sub> dönüşümü gösterilmiştir. Kullanılan katalizörler platinyum ya da paladyum olmaktadır ve 175°C ile 290°C arasında çalışmaktadır. Titanyum oksit destek maddesi üzerine vanadyum pentaoksit eklenerek hazırlanmış metal oksit katalizörlerde ise bu değer 260°C ile 450°C arasına çıkabilmektedir [17]. SCR proesi Şekil 2.5'te gösterildiği gibidir.



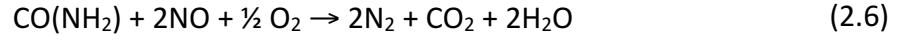
Şekil 2.5: SCR prosesi şematik gösterimi.

Bir diğer konvansiyonel metot ise, seçici katalitik olmayan indirgenme (SNCR) metodudur. Şekil 2.6'da gösterilen bu proseste, üre ya da amonyak bazlı kimyasallar  $\text{NO}_x$ 'ın moleküler nitrojene dönüşmesi için indirgeme ajanı olarak kullanılır. Fakat bu metotta reaksiyon yüksek sıcaklıkta,  $930\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  arasında gerçekleşmektedir. Enjeksiyon noktası, Şekil 2.6'da görüldüğü üzere, genelde yakıtın yakıldığı kısmın içine ya da yakma fırınından çıktığı yerededir. İlk reaksiyon ise şu şekildedir:

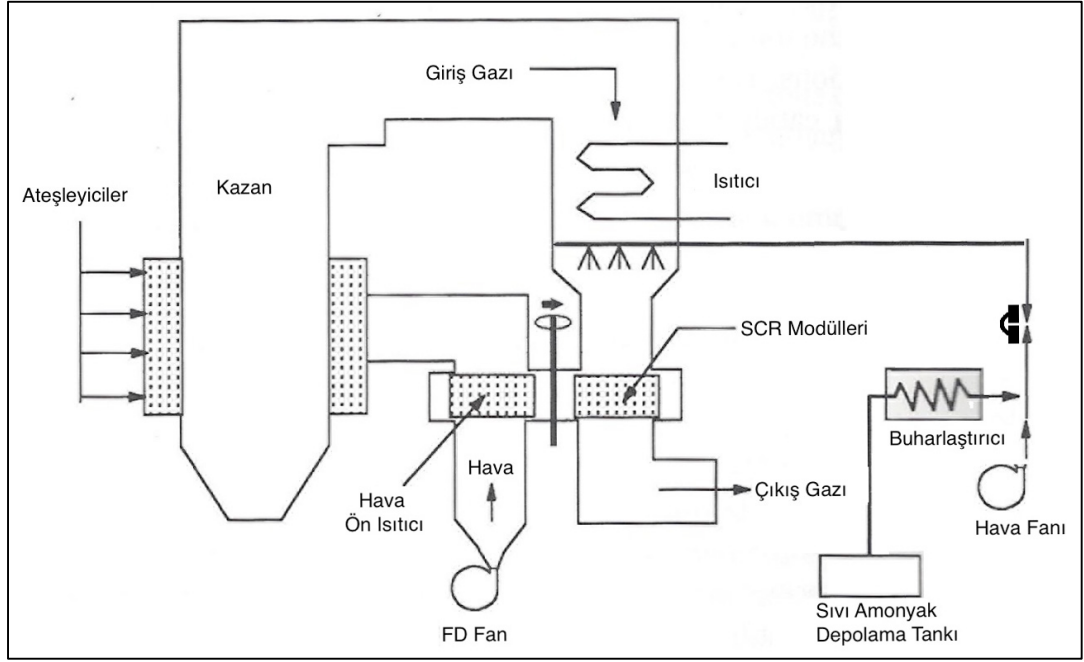


Aşağıda belirtildiği gibi amonyak içeren denklemlerde amonyak, (2.5) denkleminin optimum sıcaklık aralığında enjekte edilmek zorundadır. Eğer sıcaklık  $930\text{ }^\circ\text{C}$  -  $1090\text{ }^\circ\text{C}$  aralığını aşarsa bu denklemler baskın hale gelir ve  $\text{NO}_x$ 'ın daha az indirgenmesine neden olur. Eğer sıcaklık bu aralığın altına düşerse, aşırı amonyak slippage oluşur ve amonyum sülfat oluşumu ile sonuçlanır [17].

Üre bazlı SNCR sistemlerinde, çözülmüş üre ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) yakıtın yakıldığı kısmın üst bölümünün içine bir ya da daha fazla noktadan enjekte edilmektedir. Burada mutlak reaksiyon mekanizması bilinmemekle birlikte, toplam reaksiyon şu şekildedir:



Denklemdede görüldüğü üzere bir mol üre iki mol NO ile reaksiyona girmektedir. Fakat yapılan deneylerde, enjekte edilen ürenin stokometrik katsayısı 1.0'dan büyük olması gerektiğini göstermektedir. Aşırı üre; nitrojen, amonyak ve karbon dioksite indirgenmeye sebep olmaktadır [17].



Şekil 2.6: Üre bazlı NSCR prosesi şematik gösterimi.

#### 2.1.4.2. NO<sub>x</sub> Gideriminde Alternatif Kontrol Teknolojileri

Henüz araştırma aşamasında olan birçok ikincil NO<sub>x</sub> giderim teknolojisi bulunmaktadır. Ancak bunlar henüz yaygın kullanıma sahip değildir. Söz konusu bu yenilikçi kontrol teknolojilerini fizikokimyasal ve biyolojik tabanlı olarak sınıflandırmak mümkündür.

Fizikokimyasal metotlardan ilki adsorbsiyon yöntemidir. NO<sub>x</sub>'in adsorblanması için kullanılan aktif karbon kullanımı eskiden çalışılan bir uygulamadır. Aktif karbon, diğer maddelerle kıyaslandığında yüksek adsorbsiyon oranına ve kapasitesine sahiptir. Fakat rejenerasyon ve baca gazında bulunan oksijenin yanma ve patlama riski gibi durumlar bu yöntem için dezavantaj teşkil etmektedir. Manganese oksit ve alkali ferrik oksit de teknik olarak potansiyel olabileceği fakat sorbent aşınması en

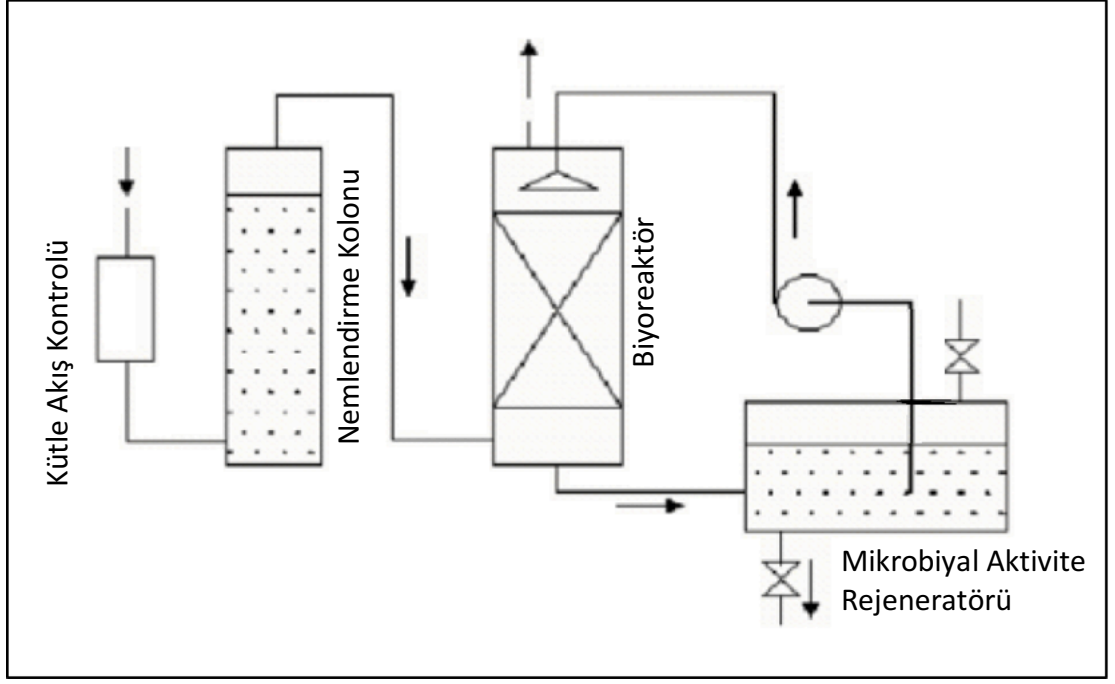
büyük teknolojik engel olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem sabit yanma kaynaklarında NO<sub>x</sub> için kısıtlı bir indirgenme imkanı sağlamaktadır. Fakat NO<sub>x</sub>'ın sınırlı reaktivitesi ve gazın atık miktarı, toplam gaz arıtımı prosesi üzerinde yapılan çeşitli kısıtlamalarla uygulanabilir bir seviyede tutulabilmektedir [18].

Bir diğer fizikokimyasal metot yıkamadır. Bu yöntemde, 1100 °C ile 1300 °C arasında ısıtılmış, içerisine amonyak enjekte edilmiş kireç taşı içeren bir fırın içerisinde bulunan kireç taşı NO<sub>x</sub>'ı emmektedir. Bu yöntemde kullanılmayan amonyak çıkış gazı sonraki reaksiyonların gerçekleşmesi için kuru yıkayıcıya beslenir. Sorbent rejenerasyon ve amonyak ayrıca sistemin etkinliğini arttırmak için kullanılabilir [19].

### **2.1.4.3. Biyolojik NO<sub>x</sub> Kontrol Teknolojileri**

Biyolojik NO<sub>x</sub> giderim teknolojileri son dönemlerde araştırma aşamasında çalışılan yöntemler olup biyofiltre veya biyoreaktörler içinde denitrifikasyon veya nitrifikasyon prosesi ile NO<sub>x</sub>ların azota ya da nitrate dönüştürülmesini amaçlamaktadır.

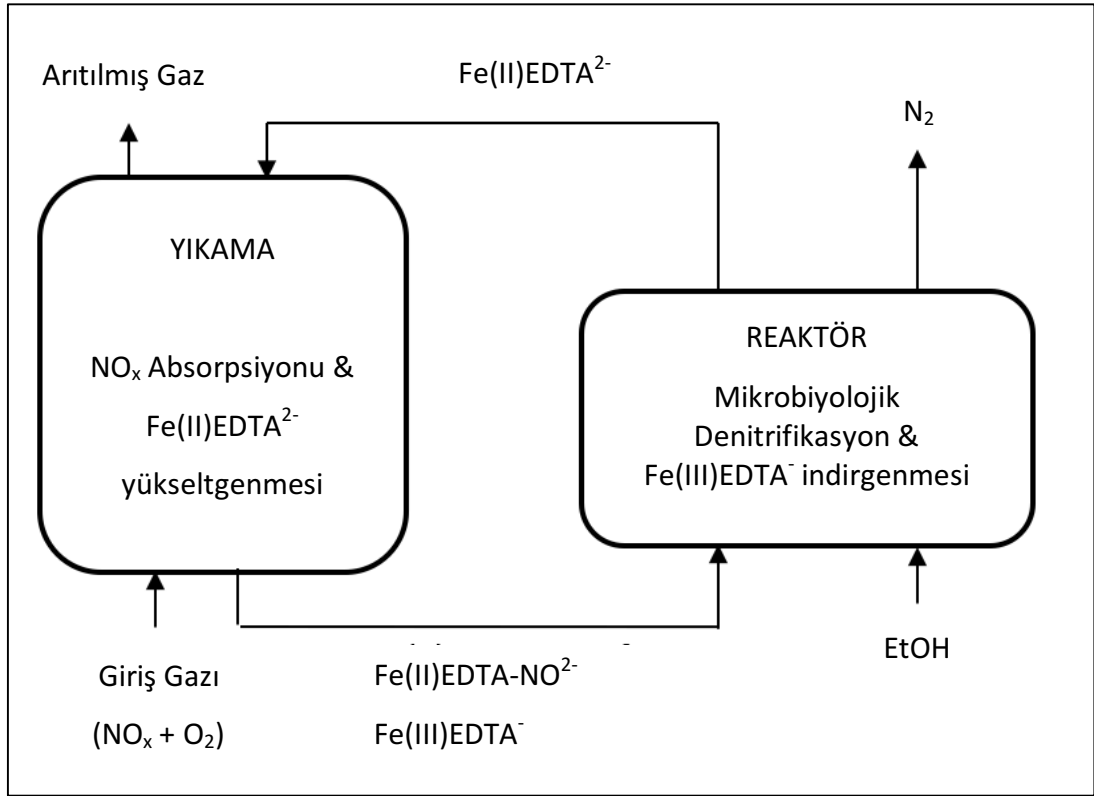
Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi bir düzeneğe sahip olan biyofiltrasyon sistemi, nemlendirme kolonu, biyoreaktör ve mikrobial rejeneratörden oluşmaktadır. Biyofiltre, 50 cm uzunluğunda ve 8 cm yarı çapında cam borudan yapılmıştır. Aerobik denitrifikasyon bakterisi ve nitrifikasyon bakterisi ile aşılınmış 4-6mm çapında seramik toplar kullanılmıştır. Gazlar, biyoreaktöre girmeden önce nemlendirme kolonundan geçmekte ve nemliliği ayarlanmaktadır. Daha sonra sentetik gaz akımı alt kısımdan biyofiltreye girmekte ve üst kısımdan çıkmaktadır. Pompa, biyoreaktörün üzerinden besin ve nem sağlamak için kullanılmıştır. Sızıntı suyu, yeni besinlerle tazelenen mikrobiyal aktivite rejeneratörü içerisinde toplanmış ve reaktöre geri besleme yapılmıştır. Rejeneratör üzerinde oksidasyon-redaksiyon potansiyeli ve çözünmüş oksijen gibi su kalitesini gösteren çok fonksiyonlu bir gösterge bulunmaktadır.



Şekil 2.7: Biyofiltrasyon prosesi akış şeması.

Laboratuvar ölçekli üretilen biyofiltrasyon sistemi, 120 gün çalıştırılmış ve yüksek oksijen konsantrasyonu altında  $\text{NO}_x$  giderim verimi %80 olarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışma sonucu NO konsantrasyonu (400-600 ppmv) ve  $\text{O}_2$  konsantrasyonu (%0-20) olan bir baca gazının bir biyoreaktör tasarımıyla daha yüksek bir oranda giderim veriminin sağlanabileceği anlaşılmıştır. Nemlendiriciyle karşılaştırıldığında, biyofiltre içerisine yerleştirilen mikrobiyal rejeneratör, nitrat ve nitrit varlığında alternatif oksik-anoksik koşullar uygulanarak ayrobik denitrifikasyon bakteri aktivitesini artırabilmektedir [20].

BioDe $\text{NO}_x$  prosesi, entegre bir fizikokimyasal metotlar bütünü olarak, NO gazının kütle transferini artırarak gerçekleştirilen uygulanan metota verilen addır. Bu yöntemde kimyasal ve biyolojik teknolojilerin entegrasyonu söz konusu olup, NO gazının Fe(II)EDTA-2 çözeltilinde absorpsiyon işlemine ardından yıkama çözeltilisinin bir biyoreaktör içerisinde biyolojik rejenerasyon işlemine tabi olmasıyla gerçekleştirilmektedir. Şekil 2.8'te BioDe $\text{NO}_x$  Prosesinin akış şeması gösterilmiştir [21].

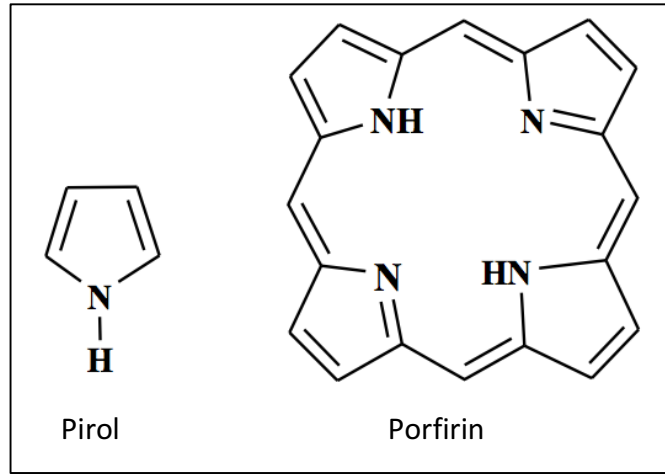


Şekil 2.8: BioDeNOx prosesi akış şeması.

## 2.2. Porfirinler

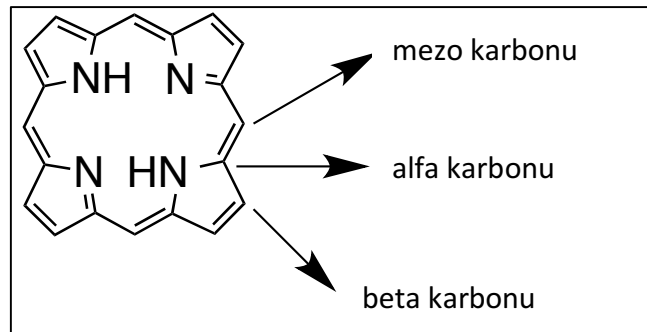
### 2.2.1. Porfirinlerin Genel Tanıtımı

Porfirinler, dört meten köprüsü ile bağlanan pirol halkarından oluşan yoğun renkli doymamış makro halkalı aromatiklerdir [22]. Porfirin halka sisteminin temel maddesi pirol halkasıdır. Porfirinler tetrapirrol makro halkalardır ve konjuge 18-pi elektron sistemine sahiplerdir [23]. Pirol ve porfirin yapısı Şekil 2.9'da gösterildiği gibidir.



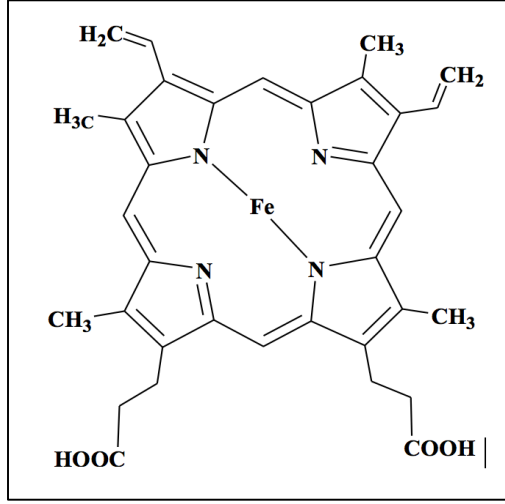
Şekil 2.9: Piról ve porfirinin yapısı.

Substitüe olayı piról yapısının beta ( $\beta$ ) karbonlarında ya da piról yapısının alfa ( $\alpha$ ) karbonlarının arasındaki meten köprülerindeki 4 mezo pozisyonunda olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Porfirinin temelini oluşturan piról halkalarını bağlayan meten karbonu üzerinde süstitüe olmuş gruplar ( alkil, fenil vb.) bulunuyorsa, bu porfirinler mezo-süstitüe porfirinler olarak adlandırılır. Dört mezo-karbonuna bağlı olan gruplar aynı ise bunlara simetrik; farklı ise asimetrik porfirinler denir. Bu karbonlar şekil 2.10'da gösterilmiştir [24].



Şekil 2.10: Porfirinde bulunan karbon çeşitleri.

Porfirinde bulunan piról halkalarının N atomlarına Mg, Fe, Cu, Zn, Co gibi metallerin bağlanmasıyla metalloporfirinler oluşur. Yaygın olarak bulunan ve bilinen biyolojik metalloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Kana kırmızı rengini veren hemoglobinin yapısında bulunan heme, önemli bir demir-porfirin bileşiğidir. Bu bileşik Şekil 2.11'de gösterildiği gibidir. Bitkilere yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir [24].



Şekil 2.11: Hemoglobindeki heme yapısı.

### 2.2.2. Porfirinlerin Tarihçesi

Dünyada birçok bitki ve hayvan türünün bulunması porfirin olarak adlandırılan bir bileşik sınıfının sayesinde. Fotosentez ve solunum hayatın devamı için önemli proseslerdir. Fotosentez için gerekli olan kloroplast ve solunum için kırmızı kan hücrelerinde bulunan hemoglobin porfirin bileşimini içermektedir [25].

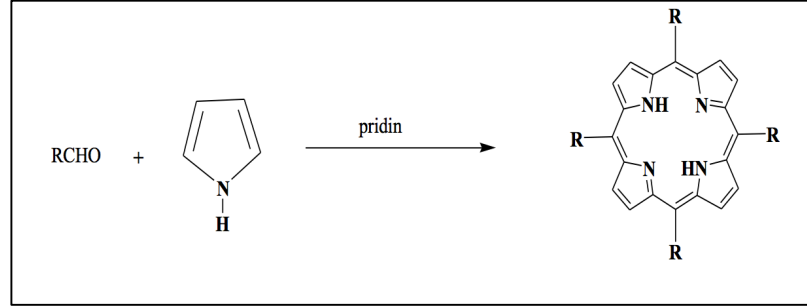
1864 yılında hemoglobine ismini veren Hoppe Seyler 1871 yılında kandan porfirini ayırmış ve porfirinin bir pirol türevi olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda 1879 yılında klorofil ve heme arasındaki yapı benzerliğini bulmuştur. 1918 yılında Milroy tarafından ilk genel porfirin sentezi tanımlanmıştır. 1926 yılında Hans Fischer tarafından octamethylporphyrin sentezlenmiş ve Hans Fischer porfirin çalışmasıyla 1930 yılında Nobel ödülünü kazanmıştır. Hans Fischer 1934 yılında tarafından Orth Die Chemie des Pyrrols adlı kitabı yayınlamıştır. 1939 yılında ise Rothemund tarafından mezo tetrafenil porfirin sentezini gerçekleştirilmiştir. 1940 yılına gelindiğinde demir porfirin bileşiklerinin yapısal ve biyolojik özellikleri iyi bir şekilde anlaşılmıştır [26], [27].

### 2.2.3. Porfirinlerin Sentez Yöntemleri

Porfirinin yapısı 1929 yılında Fischer tarafından onaylandıktan sonra porfirin sentezi için çeşitli yöntemler araştırılmaya başlanmıştır. Porfirin sentezi ilk defa 1936 yılında Rothemund tarafından ağzı kapalı bir tüpte azot atmosferi altında pirol ile

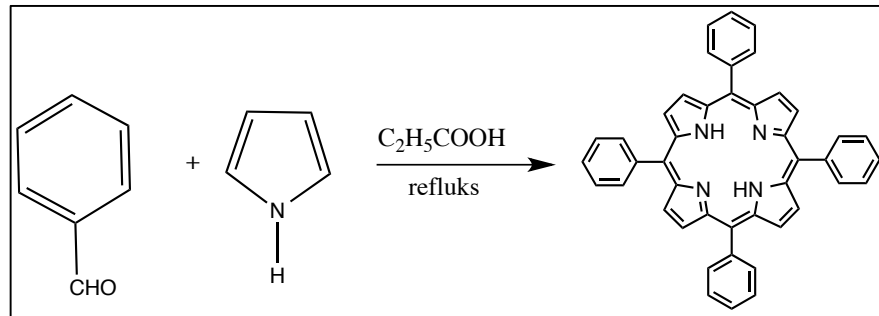


aldehit metanol-pridin çözeltilisinde 90-95 °C de 30 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir [28]. Şekil 2.12'de gösterilen bu yöntem uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kullanılmıştır.



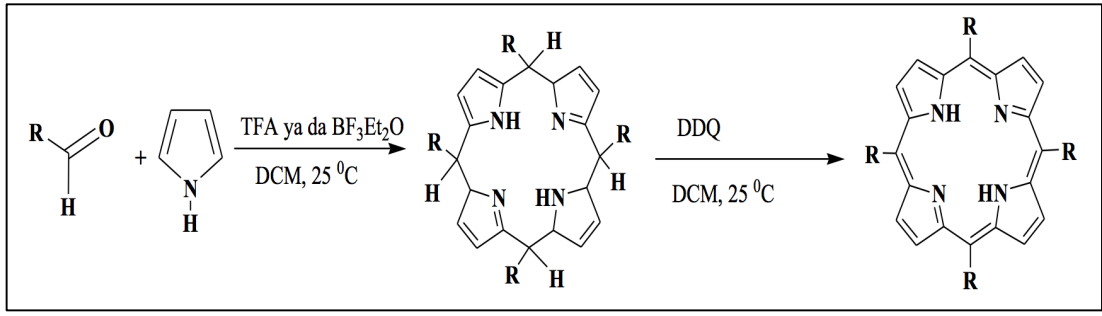
Şekil 2.12: Rothemund tarafından gerçekleştirilen porfirin sentezi.

1967 yılında Adler et al. tarafından yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Şekil 2.13'de gösterilen bu yöntemde pirol ve benzaldehit 30 dakika refluks halindeki propiyonik asit ile reaksiyona sokularak yaklaşık %20 verim elde edilmiştir [29].



Şekil 2.13: Adler tarafından gerçekleştirilen porfirin sentezi.

1987 yılında Lindsey ve arkadaşları yeni bir yöntem geliştirdi. Şekil 2.14'de gösterilen bu yöntemde aril aldehitler ile pirol bor triflorüretat veya trifloroasetik asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak porfirinojen elde edilir. Ardından reaksiyon ortamına 2,3-dikloro-5,6-disiyanobenzokinon veya 2,3,5,6-tetraklorobenzokinon gibi bir oksidant ilava edilerek porfirinojen porfirine dönüştürülür. Bu yöntemde verim %30-40 arasında değişmektedir. Lindsey'nin yönteminde reaksiyon şartları daha yumuşak ve verimi daha yüksektir. Propionik asitle yapılan diğer sentez yöntemlerinde bazı maddeler bozulurken, Lindsey'in yönteminin şartlarında reaktif maddeler bozulmamaktadır [30].



Şekil 2.14: Lindsey tarafından geliştirilen porfirin sentezi.

En bilinen porfirin sentezi yöntemleri Tablo 2.5'te karşılaştırılmıştır [31].

Tablo 2.5: En bilinen porfirin sentez yöntemlerinin karşılaştırılması.

	Rothemund	Adler	Lindsey
Çözücü	Piridin	Propiyonik asit Asetik asit	DCM
Sıcaklık	220 °C	141 °C 120 °C	40 °C Refluks
Katalizör	-	-	TFA BF <sub>3</sub> eterat BF <sub>3</sub> eterat/etanol
Oksidant	-	O <sub>2</sub>	DDQ veya p-kloroanilin
Reaksiyon Konsantrasyonu	3.6 mol/dm <sup>3</sup>	0.3-1.0 mol/dm <sup>3</sup>	0.001-0.1 mol/dm <sup>3</sup>
Reaksiyon Süresi	48h	0.5 - 1.0h	1h
Prosedür	Tek basamak	Tek basamak	İki basamak
Verim	< % 10	% 20	% 40

1935 yılında Rothemund yönteminden başlayarak 2007'de Caveleiro yöntemine kadar uzanan tarihsel süreçte porfirin sentezinin gelişimi ise Tablo 2.6'da gösterilmiştir [28]-[35].

Tablo 2.6: Yıllara göre porfirin sentez gelişimi.

Rothemund	1935	$\text{RCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow{\text{pridin}} \text{R}_4\text{Porphyrin}$	%1-9
Adler	1967	$\text{ArCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow[\text{reflux}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} \text{Ar}_4\text{Porphyrin}$	%20
Lindsey	1987	$\text{ArCH}_2\text{O} + \text{pyrrole} \xrightarrow[2. \text{ DDQ}]{1. \text{ TFA veya } \text{BF}_3\text{EtO}_2, \text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{Ar}_4\text{Porphyrin}$	%30-40
LLama	1995	$\text{ArCH}_2\text{O} + \text{pyrrole} \xrightarrow[\text{CH}_2\text{Cl}_2]{\text{VOCl}_3 \text{ veya } \text{TiCl}_4} \text{Ar}_4\text{Porphyrin}$	%40-65
Mirafzal	1999	$\text{ArCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow[\text{MnCl}_2, \text{ reflux, hava}]{2,4,6 \text{ triklorofenol}} \text{Mn-Ar}_4\text{Porphyrin}$	%20-70
Schargi	2003	$\text{ArCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow[2. \text{ O}_2]{1. \text{ PCl}_5 \text{ veya } \text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}} \text{Ar}_4\text{Porphyrin}$	%30-65
Krausz	2006	$\text{ArCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow[2. \text{ 1h, 200 C}]{1. \text{ activated charcoal}} \text{Ar}_4\text{Porphyrin}$	%40
Cavaleiro	2007	$\text{PhCHO} + \text{pyrrole} \xrightarrow[\text{5 dakika}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{MW (650 W; 200 }^\circ\text{C - 3 bar)}} \text{Ph}_4\text{Porphyrin}$	%35

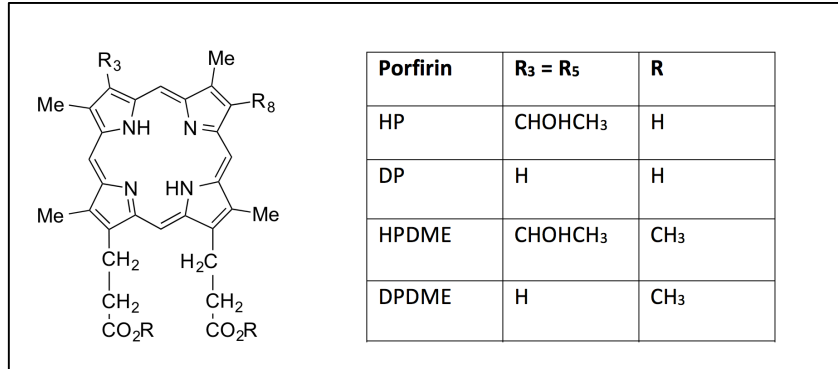
## 2.2.4. Fonksiyonlandırılmış Porfirinlerin Kullanım Alanları

Başlangıç maddesi olarak fonksiyonlandırılmış aldehitler kullanılarak sentezlenen porfirinlere farklı sübstiteler ve metaller takılarak sentezlenebilir. Bu şekilde fonksiyonlandırılmış porfirinler ise farklı amaçlar için kullanılabilir.

Porfirinlerin kullanım alanları porfirinin yapısına uygulanan üç farklı işleme göre çeşitlenmektedir. Bunlardan ilki, porfirin yapısının merkezinde bulunan metallerin türüne göre farklı kullanım alanları oluşturulmasıdır. İkincisi ise porfirin yapısının uç kısımlarına farklı sübstiteler eklenerek oluşturulan yapılar olurken üçüncü kullanım alanı ise hem merkezdeki metal, hem de uçlardaki sübstiteler değiştirilerek elde edilen alanlardır.

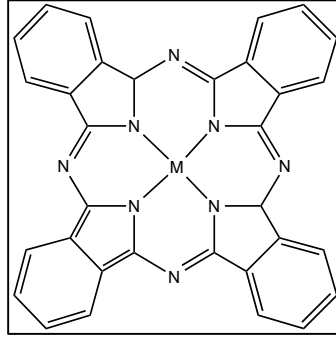
Sentetik yaklaşımlarla farklı sabsitute'lar eklenerek oluşturulan porfirinler, eklenen sübstitüe'lara göre katalist, elektron transferi, model biyolojik sistemler ve foto dinamik terapi gibi farklı alanlarda kullanılabilmektedir [1].

Şekil 2.15'te yapısı görülen, yapısının uçlarında farklı sübstiteler bağlanarak oluşturulmuş hematoporfirin türevi, kanser tedavisinde foto dinamik duyarlaştırıcı uygulamalarında en çok bilinen uygulamalardan bir tanesidir.



Şekil 2.15: Hematoporfirin.

Şekil 2.16'da yapısı görülen fitalosiyeninler elektromanyetik spektrometrenin kırmızı bölgesinde yüksek absorpsiyon sağlayıp foto reaktif olarak davranırlar. Merkez atomuna Pilatinyum (II) bağlanmış fitalosiyeninler yüksek antitümör özellik gösterdiklerinden tümör tedavisinde kullanılmaktadır. Merkez atomu olarak Paladyum (II) kullanılan fitalosiyeninler ise klinik PDT çalışmalarında kullanılmaktadır [36].

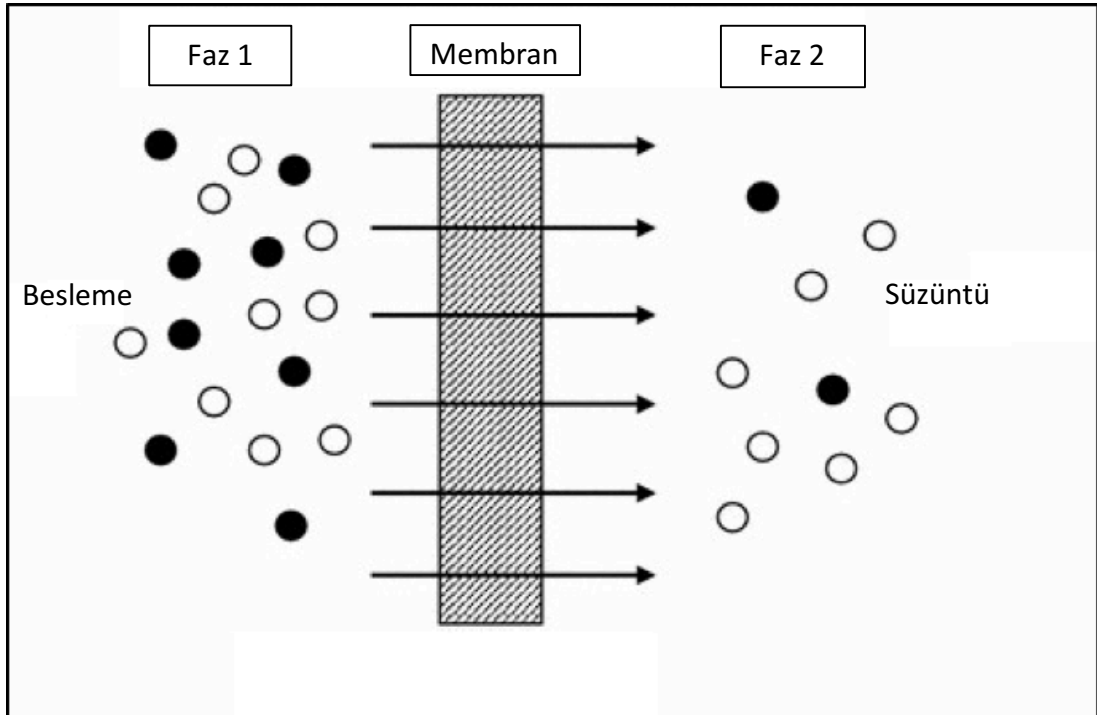


Şekil 2.16: Ftalosiyenin.

## 2.3. Membranlar

### 2.3.1. Membranların Tanımı ve Kısa Tarihi

Membranlar, Şekil 2.17’de gösterildiği gibi, bazı bileşenleri geçirmeyip bazı bileşenlerin geçmesine izin veren iki faz arasında yarı geçirgen seçici bariyerlerdir [17].



Şekil 2.17: Membran çalışma prensibi.

Membranlar, Tablo 2.7’de görüldüğü üzere, konsantrasyon, basınç, sıcaklık ya da elektrik potansiyel farkı gibi bir sürücü gücün etkisiyle ayırma işlemi gerçekleştirirler [37].

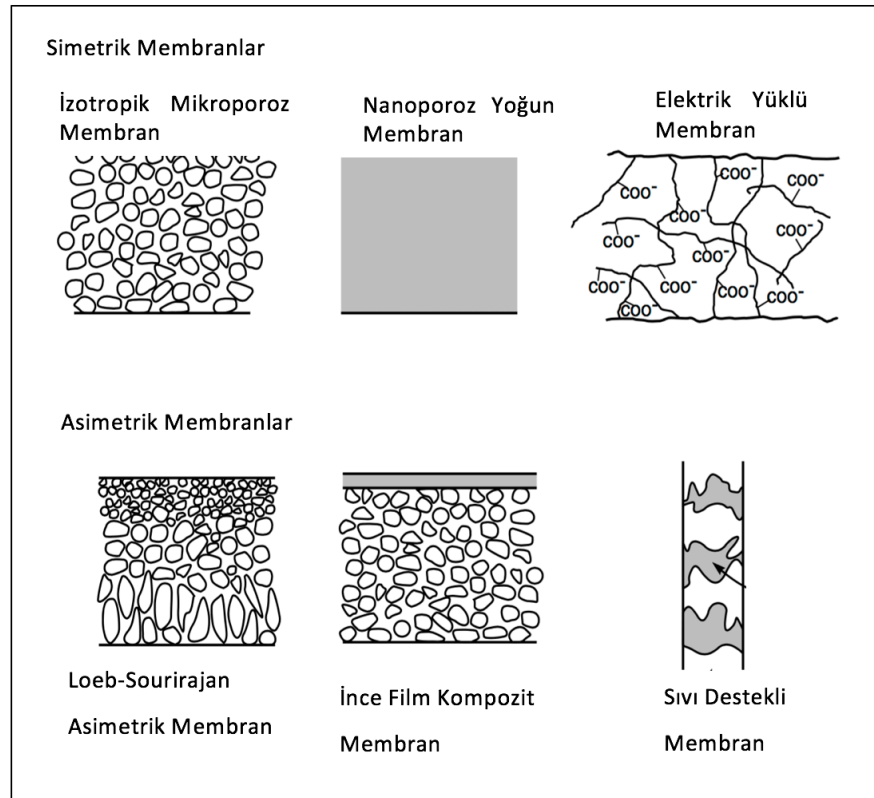
Tablo 2.7: Membran Proseslerin Sürücü Kuvvetlere Göre Sıralanması.

Basınç Farkına Göre	Konsantrasyon Farkına Göre	Sıcaklık Farkına Göre	Elektrik Potansiyel Farkına Göre
Mikrofiltrasyon (MF)	Pervoparasyon	Sıcaklığa Dayalı Osmoz	Elektrodiyaliz
Ultrafiltrasyon (UF)	Gaz Ayrımı	Osmoz Membran	-
Nanofiltrasyon (NF)	Diyaliz	Distilasyon	-
Ters Osmoz (RO)	Sıvı Membranlar	-	-

Sistemik membran çalışmalarının temeli 18. yüzyıla dayanmaktadır. Örneğin, bir diyagramla suyun geçişini tanımlamak için kullanılan “ozmos” kelimesi ilk defa 1748 yılında Abbé Nolet tarafından icat edilmiştir. İlk membran deneyleri domuz, sığır ve balık gibi hayvanların idrar keselerinden elde edilen yapılarla gerçekleştirilmiştir. 20. yüzyılın başlarında ise farklı gözenek çaplarında nitroselülöz membranlar üretilmiştir. 1960 yılından sonra da modern membran biliminin yapıtaşları geliştirilmiş ve laboratuvar çalışmaları ve küçük ölçekte endüstriyel uygulamalar yapılmaya başlanmıştır. 1960 ile 1980 yılları arasında çok büyük mesafe alan membran teknolojilerinde, yüzey polimerizasyonu, çok katmanlı komposit dökümü ve kaplaması gibi birçok membran üretim prosesi geliştirilip yüksek performanslı membranlar üretilmeye başlanmıştır. Bu tarihlerde 0.1 mikrometre veya daha küçük boyutta seçici tabakalar içeren membranlar bir çok firma tarafından üretilmeye başlanmış ve 1980 yılından sonra mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodiyaliz prosesleri dünyanın bir çok yerinde kullanılmaya başlanmıştır [38].

### 2.3.2. Membran Türleri

Membranlar Şekil 2.18’de gösterildiği üzere, temelde simetrik ve asimetric membranlar olarak ikiye ayrilabilir. Simetrik membranlar; isotropik mikro-poroz membranlar, gözeneksiz (dense) membranlar ve elektrik yüklü membranlar olarak üçe ayrilir. Anisotropik membranlar ise, Loeb-Sourirajan tipi asimetric membranlar, ince film kompozit membranlar ve destekli sıvı membranlar olmak üzere üçe ayrilir [38].



Şekil 2.18: Membran türleri.

Simetrik mikro gözenekli membranlar yapısal olarak geleneksel filtrelere benzemekte, rijit, rastgele dağılmış birbirine bağlı gözeneklere sahiptir. Gözenekler son derece küçük, gözenek çapları 0.01 ilâ 10 µm arasında değişmektedir. Bu çaptan büyük olan partikülleri tutmak için kullanılır.

Gözeneksiz membranlar, basınç, konsantrasyon ya da elektrik yükü farkı gibi bir sürücü güç altında difüzyon sağlayan yoğun bir filme sahip membranlardır. Membranların geçirgenliği, membran malzemesinin seçiciliği ve çözünürlüğü ile

değişmektedir. Birçok gaz ayırma, pervaporasyon ve ters ozmos membranlar ayırma işlemi için yoğun membran kullanılmaktadır.

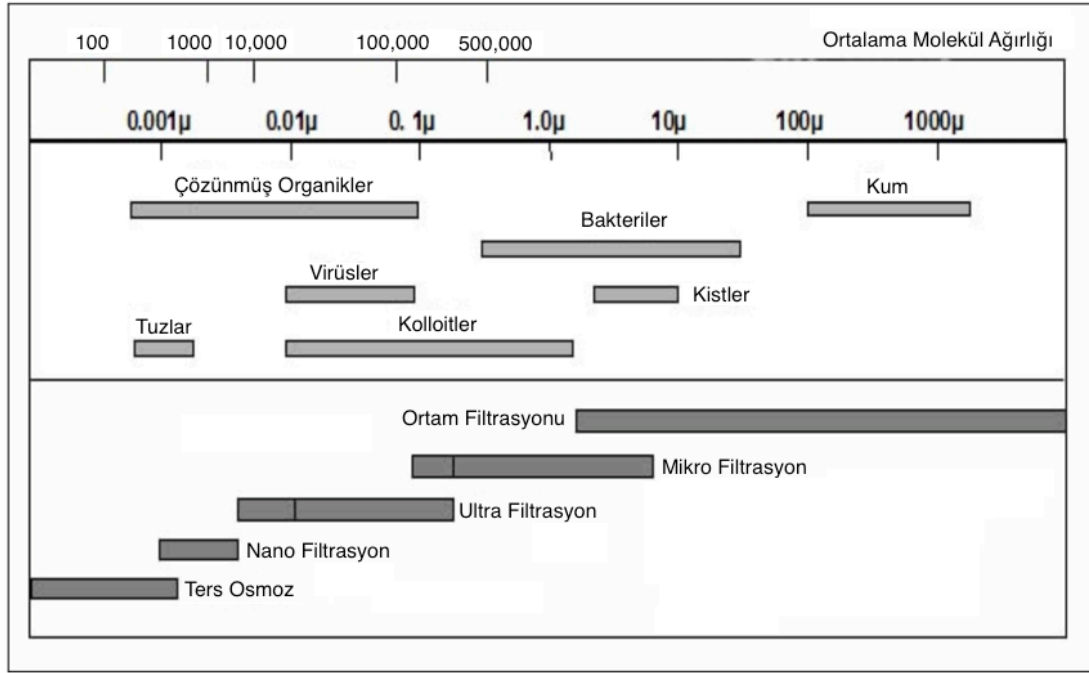
Elektirik yüklü membranlar ise genellikle mikroporoz yapıdadırlar. Pozitif ya da negatif yüklü iyonların gözenek çeperlerinde taşınmasını sağlarlar. Negatif yüklü iyon içeren membranlara katyon-değiştirici membran denilirken, pozitif yüklü iyonlar içeren membranlara anyon-değiştirici membran denilmektedir. Yüklü membranlarda ayırma işlemi, membrana sabitlenmiş olan iyonla aynı yüklü iyonların birbirini itmesiyle gerçekleşmektedir. Ayırma verimi ise, çözelti içerisindeki iyon konsantrasyonu ve yüküne göre değişmektedir.

Asimetrik membranlar, transfer oranının, membran kalınlığıyla ters orantılı olduğu membran tipidir. Asimetrik membranlar son derece ince bir aktif yüzeyin, ondan daha ince bir destek tabakayla birleştirilmesiyle oluşmuş gözenekli yapıya sahip membranlardır. Bu tür membranlarda, aktif yüzey ve destek tabaka, ayrı ayrı üretilebildiği gibi, aynı anda da üretilerek oluşturulabilir. Kompozit membranlarda tabakalar genelde farklı polimerlerden yapılmaktadır. Ayırma özellikleri ve verimi membranın yüzey aktif tabakanın mekanik destek gibi iç yapısının fonksiyonlarına göre değişmektedir.

Seramik membranlar mikro gözenekli membranların özel bir sınıfı ve termal dayanıklılık gerektiren ultrafiltrasyon ve mikrofiltrasyon uygulamalarında kullanılır. Yoğun metal membranlar genellikle paladyum membranlar olup, gaz karışımında hidrojeni ayırmak için kullanılır. Ayrıca sıvı filmlerle desteklenmiş membranlar taşıyıcı kolaylaştırılmış transfer proseslerinde kullanılır [38].

Endüstride en çok kullanılan membran uygulamaları ise sürücü gücü basınç farkı olan olan sistemlerdir [39]. Basınç farkına dayanan ayırma yöntemlerinde, membranların gözenek çaplarına bağlı olarak değişen mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters ozmos (RO) sistemleri mevcuttur. Bu sistemlerde farklı gözenek çaplarına göre farklı maddeler tutulabilmektedir. Filtrasyon işlemine tabi tutulan maddelerin tutulma durumu Şekil 2.19'da gösterildiği gibidir.





Şekil 2.19: Membranların molekül ağırlıklarına göre alıkoyma.

### 2.3.3. Membran Modifikasyonu ve Kullanım Alanları

Membranların tıpta, ilaç sektöründe, biyoteknoloji alanında, gıda teknolojilerinde ve çevre teknolojileri başta olmak üzere farklı mühendislik alanlarında birçok kullanım alanı mevcuttur. Bu tez kapsamında membran modifikasyonu gerçekleştirildiği için, modifiye edilmiş membranların değişen özelliklerine ve buna bağlı kullanım alanlarına değinilmiştir.

Fosfotungstik ve silikotungstik asit katkılı nafto-silika kompozit membranlar yüksek sıcaklıkta (145°C) doğrudan metanol yakıt hücreleri uygulamalarında incelenmiş ve yüksek akım yoğunluklarında daha elektrokimyasal özellik gösterdiği sonucuna varılmıştır [40].

Faz ters çevirme (phase-inversion) yöntemiyle hazırlanmış  $Al_2O_3$ -PVDF nanokompozit tübular UF membran, yağlı atık su arıtımında kullanılmış ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) alıkonmasının %90, toplam organik karbon (TOK) alıkonmasının ise %98'den fazla olduğu görülmüş ve askıda katı maddenin 1mg/L'nin altına düştüğü görülmüştür [41].

Hidrofilik PVDF mikro filtrasyon membran üzerine lakkaz immobilizasyon işlemi ile atık sudaki üre giderimi gerçekleştirilmiştir. 2-HF, çözünmeyen ürün

içerisine lakkaz katalize edilerek oksidasyon reaksiyonu ile membran filtrasyon ile transfer edilmiştir [42].

İnce film kompozit (TFC) poliamid ters ozmos membran yüzeyine hidrofilik poli etilen glikol (PEG) zincirleri aşılansmış ve membran tıkanmasını azaltacak bir özellik kazandırılmıştır [43].

Hidrofiliği ve hidrofobik adsorbsiyondan kaynaklanan membran kirlenmesini azaltmak için 2 hidroksi-etil metakrilat (HEMA) ile graft polimerizasyonu yapıldıktan sonra yüzeye ozon treatment ile 0.2 µm polipropilen (PP) uygulanmıştır. Ters akımlı operasyonlarla çalışan anaerobik membran biyoreaktörlerde (MBR) membran geçirgenliği arttığı görülmüştür [44].

Bis(3-amino-4hidroksifenil) sülfonla bis(4-florofenil) sülfonunun polikondensasyonla sentezlenmiş PES membran içerisinde amino grupları bağlayıcı olarak kullanılmış ve tersinir eklemeli-parçalanmalı (reversible addition-fragmentation polimerizasyonun (RAFT)) zincir transfer ajanı sabitleştirilmiştir. Elde edilen makro zincir transfer maddesi, sırasıyla, hidrofilik monomerler N-izopropil akrilamino (NIPAAm) ve N, N-dimetilamino-2-etil metakrilat (DMAEMA) polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmıştır. Sentezlenmiş amfifilik kopolomierler PES membranların filtrasyon performansını ve hidrofiliğini artırdığı tesbit edilmiştir [45].

Membranlar ayrıca çeşitli gaz transfer uygulamalarında da kullanılmışlardır. İçi boşluklu lif membranlar kullanılarak atık sudaki uçucu organik bileşiklerin havayla sıyırılması ve arıtılması işlemi gerçekleştirilmiştir [46]-[49].

İçi boşluklu lif membranlar bir biyoreaktör içerisinde NO<sub>x</sub> giderimi için kullanılmıştır. Bu sistemde membran içerisinden NO gazı geçirilerek arıtma işlemine tabi tutulmuş ve herhangi bir modifikasyon yapılmamış olan membranlarda %70 oranında giderim verimi elde edilmiştir [50], [51].

### 3. MOLEKÜL TASARIMI VE ÇALIŞMA STRATEJİLERİ

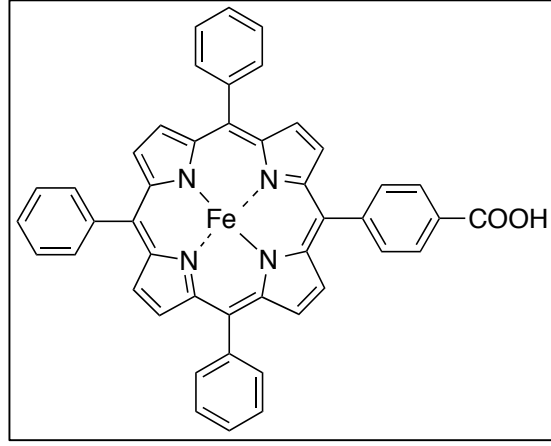
Bu tezde amaçlanan, NO bağlama özelliği kazandırılmış bir membran geliştirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda sentezlenecek olan porfirinin hangi sübstitütlere sahip olacağı ve hangi metalle fonksiyonlandırılacağı soruları ortaya çıkmıştır. Ayrıca bir sonraki aşamada bu metalo-porfirin için hangi membran kullanılacağı ve bu membranın hangi fonksiyonlandırılmaya tabi tutulacağı sorusuna cevap aranmıştır.

#### 3.1. Porfirin Tasarımı

Metallerin NO ile kompleks yaptığı bilinen gerçeğine dayanarak, metal tutma özelliği bulunan porfirinlerin kullanılmasına karar verilmiştir. Literatürde bir metalle modifiye edilmiş porfirinlerin NO bağlama amaçlı kullanıldığı görülmektedir. Demirin diğer metallerle kıyasla doğal çevre ortamlarında da bulunan ve tehlikeli olmayan bir metal olması nedeniyle kullanılacak metaloporfirin “demir porfirin” olarak seçilmiştir.

Demir porfirinin bir membran yüzeyine kimyasal olarak bağ yapabilmesi için, porfirinin bir radikal gruba sahip olması gerekmektedir. Porfirin için seçilen radikal gruba göre bağlanacak membranın yüzeyinde de uygun fonksiyonel grubun aktif hale getirilmesi ve bir bağlayıcı ajanın varlığı şarttır. Bu nedenle başarılı bir yüzey modifikasyonu yapabilmek için membran ile porfirin arasında bağ oluşturabilecek radikal grubun iyi seçilmesi ve membranın bu gruba uygun aktiveştirmeyi sağlayacak en uygun yöntemin belirlenmesini gerektirmektedir.

Membran yüzeyine demir porfirin kaplama projesinin son aşamasında asıl olarak kullanılacak olan porfirin Şekil 3.1’de görülen mono karboksi tetra fenil demir porfirindir.

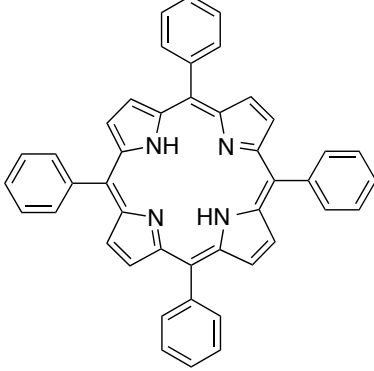
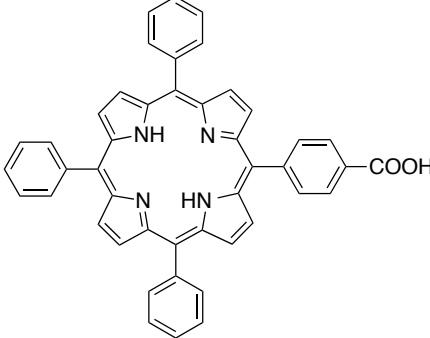
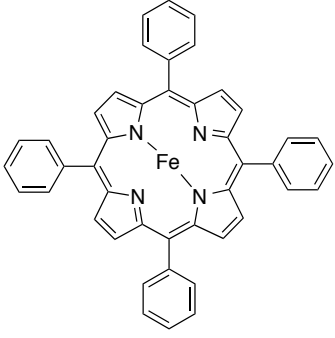
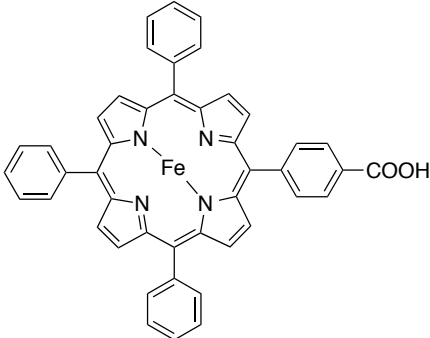


Şekil 3.1: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin (4) yapısı.

Bu porfirin, kullanılacak olan son madde olsa da, membran yüzeyinin kaplanması ve bu kaplama işleminin optimizasyon çalışmaları yapılırken demirli bir porfirine ihtiyaç olmadığından kaplama deneylerini gerçekleştirmek üzere demirle modifiye edilmemiş, mono karboksil grulu tetra fenil porfirin (asimetrik porpirin) sentezlenmiş ve kaplama deneyleri ve bunun optimizasyon çalışmaları bu sentezlenen porfirinle gerçekleştirilmiştir. Aynı şekilde, demirin azot monoksitle kompleksleştirme deneylerini gerçekleştirirken; sıvı faz içerisinde, karboksil grubu içermeyen demir bağlı tetra fenil porfirin kullanılması yeterli olduğu için tetra fenil porfirin (simetrik porfirin) sentezlenmiş ve daha sonra tetra fenil porfirinin demirleme çalışması yürütülerek tetra fenil demir porfirin sentezlenmiştir.

Sentezlenen bütün porfirinlerin adı, formülü, molekül ağırlığı ve molekül yapısı Tablo 3.1'de bir tablo halinde gösterilmiş ve ardından kullanım amaçları özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Sentezlenen Porfirinlerin Molekül Ağırlıkları ve Sentez Reaksiyonları.

Porfirin Adı	Formülü	Molekül Ağırlığı (gr/mol)	Molekül Yapısı
Tetra Fenil Porfirin	$C_{44}H_{30}N_4$	614.75	
Mono Karboksil Tetra Fenil Porfirin	$C_{45}H_{30}N_4O_2$	658.76	
Tetra Fenil Demir Porfirin	$C_{44}H_{28}FeN_4$	668.5	
Mono Karboksil Tetra Fenil Demir Porfirin	$C_{45}H_{28}FeN_4O_2$	712.59	

- Tetra Fenil Porfirin: İlk reaksiyonda ortaya çıkan tetra fenil porfirin demirleme reaksiyonuna tabi tutulmak için saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur.
- Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin: Yapısında bulunan karboksil grubu ile membran yüzeyinde bulunan  $\text{NH}_2$  radikaliyle kimyasal bağ yapmak üzere sentezlenmiştir.
- Tetra Fenil Demir Porfirin: Demir metali içeren ve içerisinde karboksil grubu olmadığı için membran yüzeyine bağlanamayacak olan porfirin ile sıvı fazda azot tutma deneyleri yapmak üzere sentezlenmiştir.
- Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin: Hem yapısında bulunan  $-\text{COOH}$  sübstitütü ile membran yüzeyine bağlanabilen hem de merkezinde bulunan demir atomuyla azot tutmasını sağlayabilmek amacıyla sentezlenmiştir.

### 3.2. Membran Seçimi ve Tasarımı

Kullanılacak olan membranın, gaz arıtımı çalışmalarında kullanılan mikro gözenekli polimerik malzemelerden seçilmesi planlanmıştır. Bu membranın porfirin ile yapacağı konjugasyonun belirlenmesi için de porfirin membran arasında bir amid grubunun konjugasyon aracı olması düşünülmüş ve yüzeyine amin grupları bağlanabilen bir membran seçimi gerçekleştirilmiştir.

Porfirinin membranla kovalent bağ yapabilmesi için, membran yüzeyine bağlı  $\text{NH}_2$  ile porfirin yapısında bulunan bir  $-\text{COOH}$  radikalinin olması öngörülmüştür. Buna göre “mono karboksi tetra fenil demir porfirin” sentezlenip, membran yüzeyindeki aminlere porfirinlerin birer bağ ile tutturularak denenmesine karar verilmiştir. Bu amaçla yüzeyde amin grupları aktiveleştirilebilen poliamid (PA) membran ve poli vinil diflorid (PVDF) membran kullanılmasına karar verilmiştir.

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Porfirin Sentezi ve Saflaştırılması

Porfirin sentezinde kullanılan deney dzenekleri sentezlenen bütun porfirin türlerinde ve demirleme çalışmalarında aynı olup Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Porfirin sentezi deney düzeneği.

Düzenek; kriko üzerine yerleştirilmiş olan ısıtıcı üzerine bir adet yağ banyosu koyarak bir ısıtma sistemi hazırlanmıştır. Reaksiyonun gerçekleşeceği 500 mL'lik balon, ısıtıcı üzerindeki yağ banyosu içine yerleşecek şekilde konumlandırılmıştır. Balon üzerine bir adet 30 cm boyunda düz soğutucu takılıp, reaksiyon sırasında gerçekleşecek olan ısıtmadan kaynaklı madde buharlaşmasını yoğunlaştırarak sistem elde edilmiştir. İçerisinde karıştırma işlemini gerçekleştirmek için büyük boy magnet (balık) konulmuştur. Reaksiyon sonlandırma işlemi ise, ısıtıcının kapatılması, balon içerisindeki oda sıcaklığına gelinceye kadar beklenilmesi ve sonrasında soğutucu sistemin balondan ayrılması şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon sonlarında elde edilen ürünlerin tamamı Şekil 4.2'de gösterildiği üzere önce asit giderimi işlemine tabi tutulmuş, sonra distile sudan geçirilmiş ve süzülüp kurutulduktan sonra saflaştırma işlemine tabi tutmak üzere hazırlanan kek içerisinde kolon sistemleri kullanılarak ayrılmıştır.

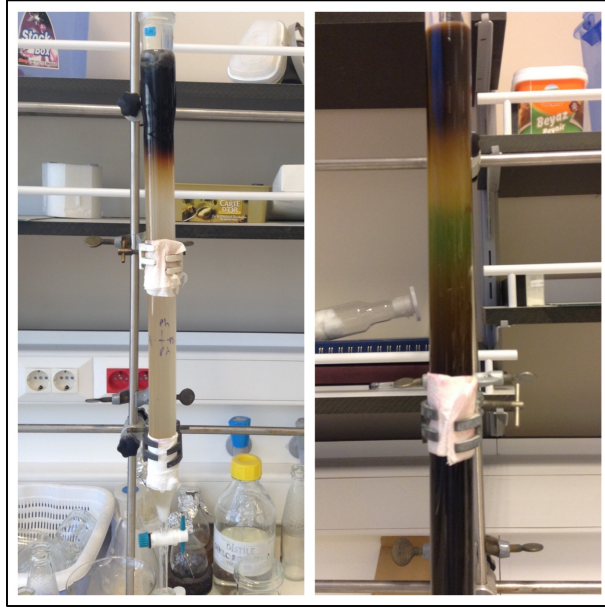


Şekil 4.2: Asit giderimi deney düzeneği.



Kek hazırlama işlemi, reaksiyon sonunda elde edilen miligram seviyelerindeki ürünlerin, homojen bir şekilde belli bir hacme yayılması ve böylelikle daha kolay ayırma işlemine tabi tutulması için yapılan bir uygulamadır. Kek hazırlanması için reaksiyon sonunda elde edilen ürünler üzerine 500 mL'lik bir balon içerisinde 200 gr silika ve 200 mL DCM (dikloro metan) eklenilmiştir. Oluşan karışım evaporatörde 45 derecede karıştırılmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlemi, ürünlerin çözücü ve silika içerisinde homojen olarak dağılmasını sağlamak için 250 bps'de kısa bir süre karıştırılmıştır. Daha sonra DCM'nin, silika taneciklerinin arasından patlama yapmaması için karıştırma hızı 50 bps'ye düşürülmüştür. Kek hazırlama işlemi balon içindeki çözücünün tamamen buharlaşıp, ürünlerin silika ile birlikte kuru toz kıvamına gelinceye dek devam ettirilmiştir.

Hazırlanan kek kolonlara alınmıştır. Bunun için, 60 cm yüksekliğinde ve 5 cm çapındaki cam kolon içerisine önce musluğuna silika kaçmasını engelleyecek miktarda pamuk konulmuş daha sonra kolonun %80'inin dolduracak şekilde çözücü silika karışımı eklenmiştir. Kolon içerisinde hava boşluğu oluşmaması için hazırlanan çözücü silika karışımının homojen olmasına dikkat edilmiş, buna rağmen oluşan hava kabarcıkları olduğunda kolonun dış çeperine, hava kabarcıklarının yukarıya doğru hareket ettirilip çözücü silika karışımını terk edecek güçte darbe uygulanmasıyla kolondan çıkartılmıştır. Silikanın çözücü içerisinde tamamen dengeye ulaşacağı süre kadar kolon musluğu açık bırakılmış ve çözücünün kolondan akması sağlanmıştır. Bu süre içerisinde çözücü seviyesinin silika seviyesinin altına inmemesine dikkat edilmiş, çözücü seviyesi aşağı indikçe kolon üzerinden çözücü takviyesi yapılmış, bu işlem silika seviyesi dengeye ulaşınca dek devam ettirilmiştir. Silika dengeye geldikten sonra hazırlanmış olan kek, kolon üzerine eklenmiş ve kekin tamamı eklendikten sonra, kekin, üzerine ekleyeceğimiz çözücüye karışmaması için kolon içerisine kekin yukarı hareketini engelleyecek miktarda pamuk konulmuştur. Kolon sistemleri Şekil 4.3'te görülmektedir. Şekil 4.3-a'da kolona madde yüklenildiği an, Şekil 4.3-b'de kolon içerisinde maddelerin birbirinden ayrılma safhası görülmektedir. Kolon sistemlerinde kullanılan çözücüler her bir madde saflaştırma işleminde ayrı ayrı belirtilmiştir.

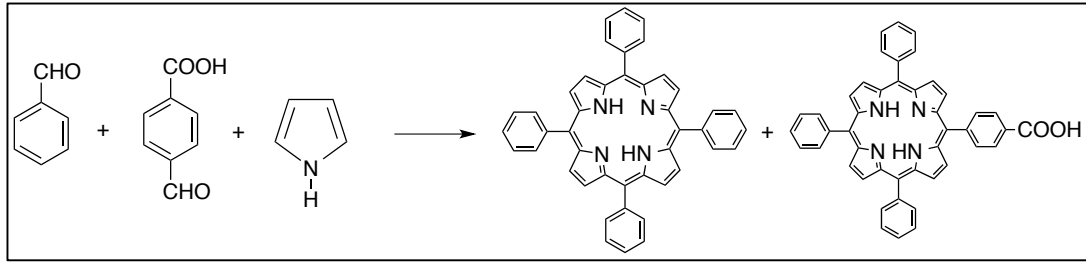


Şekil 4.3: a) Kolona madde yüklendiği an b) kolondan madde ayrılma safhası.

#### 4.1.1. Tetra Fenil Porfirin (1) ve Karboksi Tetra Fenil Porfirin (2) Sentezi

Şekil 4.4'deki sentez işlemini gerçekleştirmek üzere, balon içerisine propionik asit (200 mL) koyup, ısıtıcı ile 200°C'de ısıtılmıştır. Asit kaynamaya başlayınca kadar bu işleme devam edilmiş daha sonra ısıtıcı, kriko yardımıyla aşağı indirilmiş ve ısıtma işlemine ara verilerek balon içerisine 4 karboksi benzeldahit (6.66 mmol, 1 gram), reaksiyonun gerçekleşmesi için 10 katı benzeldahit (66.6 mmol, 6.767 mL) ve pirol (80 mmol, 5.6 mL) eklenmiştir. Reaktif maddeleri asit içerisine eklendikten sonra; ısıtıcı, balonun içerisindeki çözeltinin tamamını kapsayacak şekilde tekrar yukarı çıkartılıp ısıtma işlemine devam edilmiş ve bir saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Bir saatlik sürenin sonunda balon üzerine takılan düz soğutucu çıkartılmış ve yatay soğutucu takılarak balon üzerine vakum uygulanmış ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyonun sonlandırılma işleminden sonra asit giderme işlemini gerçekleştirmek üzere balonu 500 mL'ye kadar suyla doldurulmuş ve reaksiyon ürünlerinin çökmesi için beklemeye bırakılmıştır. Ürünlerin çökme işleminden sonra çözelti süzgeç kağıdı ile süzümüştür. Süzme işleminden sonra süzgeç kağıdı üzerinde kalan kısmı DCM ile çözülmüş ve elde edilen çözelti buharlaştırıcı ile distilasyon işlemine tabi tutulmuş ve çözücüsünden tamamen

ayrılarak katı fazda, tetra fenil porfirin, karboksi tetra fenil porfirin ve ana ürünler dışındaki safsızlıklar elde edilmiştir. Şekil 4.4'te, reaktifler ve ürünler gösterilmiştir.



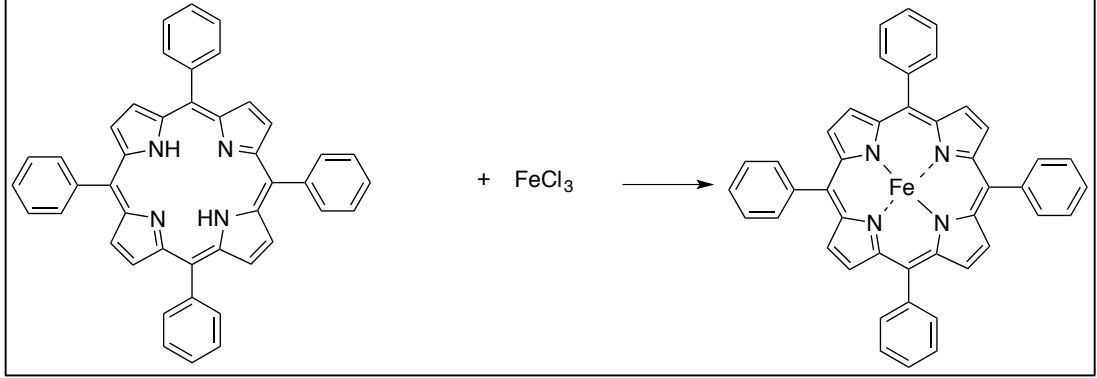
Şekil 4.4: Tetra fenil porfirin(1) ve karboksi tetra fenil porfirin (2) sentezi.

Reaksiyon sonunda elde edilen ürünler polarite farkından yararlanılarak birbirlerinden yukarıda anlatıldığı üzere kolon sistemleriyle ayrılmıştır. Kolon sistemi silikaya sadece hekzan konularak oluşturulmuştur. Ardından kolon üzerine 1000 mL'lik bir damlatma hunisi konulmuş ve içerisine 100 mL hekzan ekleyerek kolon sistemi ayırmaya hazır bir şekilde çalıştırılmıştır. Sistem bu haliyle polar olduğu için ürünleri birbirinden ayırabilmek için kolona eklenen çözücü sistemini kademe kademe bipolar hale getirilmiştir. Bunun için önce kolona 500 mL 10 hekzan / 1 DCM eklenmiştir. Daha sonra 500 mL 2 hekzan / 1 DCM karışımı ve sırasıyla, kolon çıkışından toplanan maddelerin TLC kontrolü yapıp, gelen maddenin gelmesi bitinceye kadar olan miktarca, 1 hekzan / 1 DCM, 1 hekzan / 2 DCM ve sadece DCM eklenmiştir. Kolon DCM ile çalıştırdıktan sonra 500 DCM / 1 etanol, 100 DCM / 1 etanol, 50 DCM / 1 etanol ve 20 DCM / 1 etanol ile kolona besleme yapılmıştır. Bu süreçlerde kolondan toplanan çözelti evaporatör ile çözücüsünden ayrılıp kolona yüklenen çözücü karışımlarında tekrar kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiler 200'er mL'lik kaplara toplanmış, toplanan her çözelti kolona yüklenen madde referans kabul edilerek 10 DCM / 1 Etanol içeren çözücü ile hazırlanmış TLC ile analiz edilmiştir. Kolondan gelen çözeltiler yapılan bu analize göre sınıflandırılmış ve kolona yüklenen maddelerin ayrı ayrı eldesi ve saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.2. Tetra Fenil Demir Porfirin (3) Sentezi

Tetra fenil porfirin (1) (5.86 mmol, 3.6 gram) ile 1.5 katı demir klorür (8.79 mmol, 1.11 gram), DMF (5 mL) eklenerek reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon

düzeneği önceki reaksiyondan farklı olarak Fe-O-Fe bağı oluşmaması için argon gazı altında yürütülmüştür. Reaksiyon sıcaklığı 135°C ve reaksiyon süresi 6 saat olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon denklemi Şekil 4.5'te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.5: Fe-tetra fenil porfirin (3) sentezi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra balon içerisindeki madde bir önceki reaksiyonda olduğu gibi asit giderimi yapıldıktan sonra, önce süzme işlemine tabi tutulmuş; ilk başta su ile süzölmüş ve kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra DCM ile süzme işlemi tekrar edilip reaksiyon sonundaki ürünler bir balona toplanmıştır. Buradan alınan bir numune ile TLC kontrolü yapılmış fakat demirleme yapılmış ürünün olup olmadığı TLC üzerinde emin olunması ve demirleme şartlarının optimize edilmesi için simetrik maddede demirleme reaksiyonu yapılmasına karar verilmiştir. Bunun için simetrik maddeden 1 gr çözölüp kek hazırlanmış ve bu maddeyi temizlemek için yeni bir hekzan kolonu hazırlanmıştır. Kolon 1 Hekzan / 1 DCM ile yürütölmeye başlanmıştır. Daha sonra toplanan numunelerin TLC'leri kontrol edilerek polaritesi artırılmış ve kolondan simetrik madde gelmesi bitinceye dek numune toplanma işi devam ettirilmiştir.

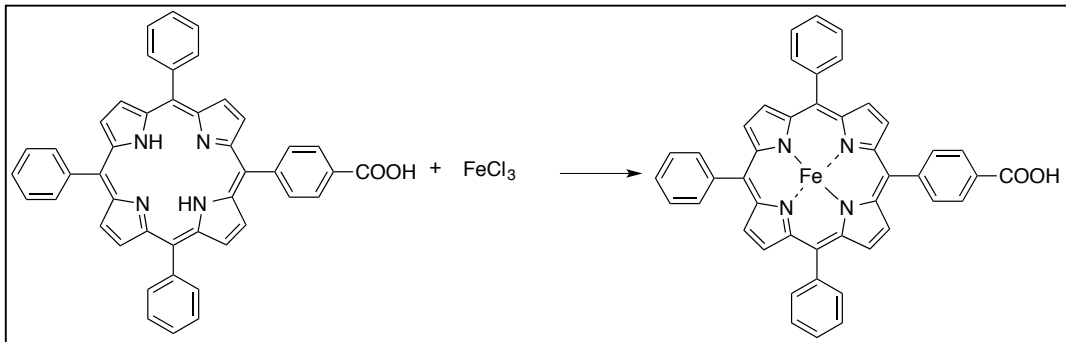
Simetrik madde elde edildikten sonra tetra fenil porfirin ile FeCl<sub>3</sub>, N, N-dimetilformamid (50 mL) içerisinde 6 saat refluks edilerek reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonunda balon içerisine doymuş NaCl ekleyip yarım saat karıştırılmış ve daha sonra süzgeç kağıdıyla süzme işlemi distile suyla gerçekleştirilmiştir. Demirlenmiş porfirin, süzölüp kurutulduktan sonra kek hazırlanmış ve kolon sistemine yüklenmiştir. Kolon sistemi 4 Hekzan / 1 DCM ile başlanıp, 2 Hekzan / 1 DCM, 1 Hekzan / 1 DCM, 1 Hekzan / 2 DCM, 1 Hekzan / 4

DCM, DCM ile devam ettirilip 500 DCM / 1 EtOH, 100 DCM / 1 EtOH, 10 DCM / 1 EtOH ile ayırma işlemine tabi tutulmuş ve gelen maddeler TLC kontrolleri yapılarak fraksiyonlara ayrılmıştır. Elde edilen fraksiyonların tekrar TLC kontrolü yapılmış ve TLC üzerinde görülen safsızlıklardan arındırmak için plakla ayırma yöntemine gidilmiştir. Plaklara ekilen demirlenmiş porfirin, öncelikle 100 mL DCM ile, daha sonra 100 DCM / 1 EtOH ve 50 DCM / 1 EtOH ile yürütülmüş ve plak üzerinde ayrılan safsızlıkların giderim işlemi gerçekleştirilmiştir.

#### 4.1.3. Mono Karboksi Tetra Fenil Demir Porfirin (4) Sentezi

Karboksi tetra fenil porfirin (2) 0.47 mmol, 310 mg) ile 1.5 katı demir klorür (0.11 gram) ile 500 mL'lik bir balonun içerisinde reaksiyona tabi tutulmuştur.

Reaksiyon işleyişi ve düzenneği Fe-Tetra Fenil Porfirin (3) sentezi ile aynıdır. Reaksiyon Şekil. 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: Karboksi tetra fenil porfirin sentezi.

## 4.2. Membran Yüzeyinin Modifikasyonu

Hazırlanan asimetrik porfirin (2), membran yüzeyinde oluşturulan NH<sub>2</sub> radikalleri ile kimyasal bağ yapılarak membran modifiye işlemi gerçekleştirilmiştir.

Modifikasyon işlemi için gerekli çözücü seçimi yapılırken hem membran üzerinde aşınma, çözülme ya da büzülme gibi bir etkide bulunmaması hem de kaplama yapılacak olan porfirin türünü çözebilmesi kriterleri göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 4.1'de farklı çözücülerin, farklı membran ve porfirin türleri üzerinde etkisi gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Çözücülerin membran ve porfirin türleri üzerindeki etkisi.

ÇÖZÜCÜ	PA MEMBRAN	PVDF MEMBRAN	MONO KARBOKSİLLİ PORFİRİN	MONO KARBOKSİLLİ DEMİR PORFİRİN	SONUÇ
DCM/ETOH: 1/9	Membrana görünür olumsuz bir etkide bulunmadı.	Membrana görünür olumsuz bir etkide bulunmadı.	İyi çözüldü.	Çözünürlük düşük oldu.	PA membranda mono karboksilli porfirin kaplamada DCM/EtOH kullanılmasına karar verildi.
KLOROFOM	Membran destek tabakasını çıkarttı.	Membrana görünür olumsuz bir etkide bulunmadı.	İyi çözüldü.	İyi çözüldü.	PVDF membranda mono karboksilli demir porfirin kaplamada KLOROFORM kullanılmasına karar verildi.

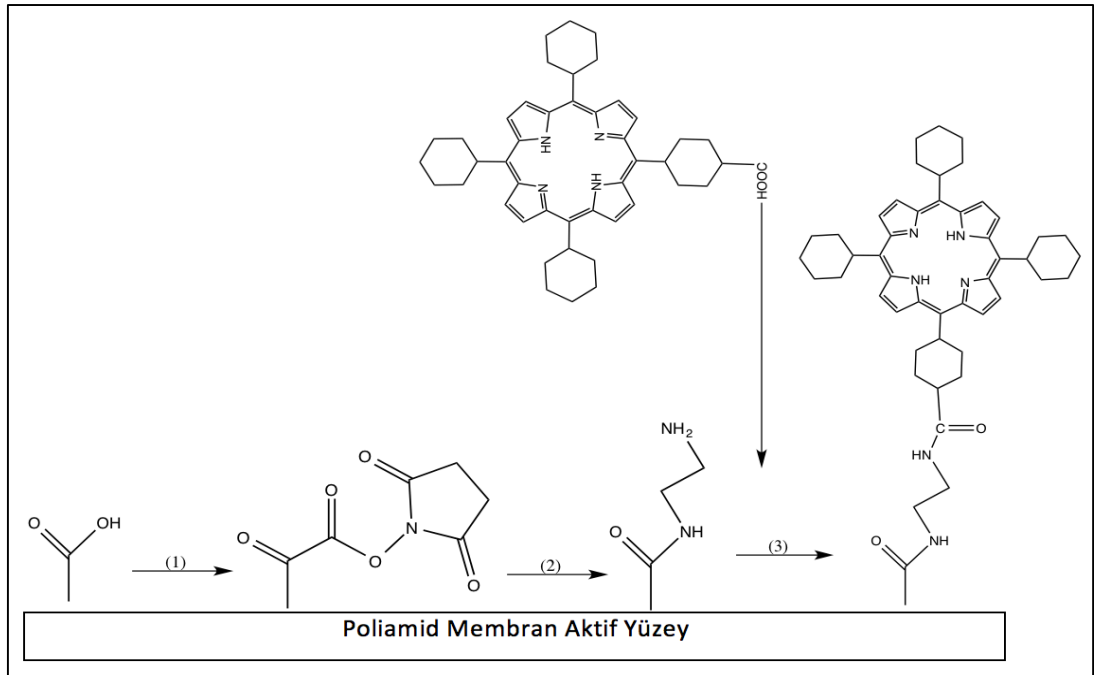
#### 4.2.1. Polyamid Membran Yüzeyinin Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin ile Modifikasyonu

Polyamid membran yüzeyinin mono karboksi tetra fenil porfirin ile modifikasyon işlemi için, öncelikle membran yüzeyinde, porfirin yapısında bulunan -COOH radikalinin kimyasal bağ yapacağı  $H_2N$  grupları oluşturmak üzere membran yüzeyi aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Bu işlemin gerçekleştirilmesi için öncelikli olarak polyamid membran, kenar uzunluğu 3 cm olan kare şeklinde kesilmiştir. Kesilen membran cam beher içerisine alınarak üzerine 3M HCl eklenmiş ve 3 saat boyunca karıştırıcı cihaz içerisinde 100 rpm'de karıştırılma işlemine tabi tutulmuştur. 3 saatlik süre sonunda membran, pens yardımıyla çözücü içerisinden alınıp saf suyla yıkanmış, beher içerisindeki çözücü boşaltılıp, içerisine 0.01 M EDC (etil karbo-diimit) ve 0.02 M n-hidroksi süksinimit (NHS) eklenmiş ve tekrar aynı cihaz içerisinde 2 saat boyunca aynı hızda karıştırılmaya tabi tutulmuştur (Şekil 4.7, (1)). Bu karıştırma işlemi de bitirilip tekrar

yıkama işlemi yapıldıktan sonra 0.01 EDC eklenmiş ve 2 saat de bu şekilde karıştırılmıştır (Şekil 4.7, (2)).

Yüzey aktifleştirme işlemi sona erdikten sonra beher içerisine 0.01 M EDC + 0.02 M NHS ile birlikte 1 mg/mL karboksi tetra fenil porfirin eklenmiş ve 15 saat karıştırılmaya tabi tutulmuştur. 15 saatlik bir karıştırma işleminden sonra membran çözelti içerisinden bir pens yardımıyla alınmış ve asetonitril ile yıkanarak polyamid membran yüzeyinin karboksi tetra fenil porfirin ile fonksiyonlandırma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7: Poliamid membran yüzey fonksiyonlandırma prosesi.

Yüzeyde aktif H<sub>2</sub>N grupları oluşturulduktan sonra karboksil grup içeren asimetrik porfirin (2), 3 numaralı proseste gösterildiği gibi yüzeyde bulunan H<sub>2</sub>N'in bir hidrojeni ile porfirinde bulunan -COOH substitute'nun -OH grubuyla bağ yaptırılmış ve membran yüzeyine kimyasal olarak porfirin bağlama işlemi gerçekleştirilmiştir.

## 4.2.2. Polyamid Membranın Karakterizasyonu

Polyamid membran yüzeyine porfirin kaplama deneyi sonucunda karakter analizi için membran üzerinde UV, IR ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve AFM (Atomik Kuvvet Mikroskopi) görüntüleri alınmıştır.

### 4.2.2.1. UV Ölçümleri

Membran yüzeyine  $2 \times 10^{-6}$ 'dan  $10 \times 10^{-6}$   $\mu\text{M}$ 'a kadar değişen konsantrasyonlarda porfirin kaplama işlemi gerçekleştirilip kaplama sonunda elde edilen membranlar DCM içerisinde çözülmüş ve GBC-Cintra 20 UV Visible Spektrometre ile 200-800 nm aralığında ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçümde membrandan kaynaklanan bir ölçüm hatası olmaması için öncelikli olarak yüzeyine porfirin kaplanmamış boş porfirinin UV'sine bakılmış, daha sonra farklı konsantrasyonlardaki porfirin kaplı membranların ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.2.2. IR Ölçümleri

Farklı konsantrasyonlarda porfirin çözeltisine maruz bırakılan PA membranlar Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometre ile IR ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiştir. Membranlar IR cihazı üzerindeki lamba üzerine katı olarak konularak ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.2.3. Temas Açısı

Farklı konsantrasyonlarda porfirin kaplanan 1cm x 1cm membranlar Terralab, Attension marka temas açısı ölçüm cihazı ile membran yüzey temas açıları ölçülmüştür. Ölçüm işlemi her bir membran yüzeyine 20  $\mu\text{L}$  damla damlatılarak gerçekleştirilmiş ve damlatma işlemi gerçekleşir gerçekleşmez süre başlatılmış ve 5 saniye sürdürülen ölçüm işleminde damlatma işleminin ilk 1 saniyesi ile son 1 saniyesindeki yüksek salınımlı ölçümler iptal edilip kalan 3 saniyenin ortalaması alınarak hesap edilmiştir.



#### 4.2.2.4. AFM Ölçümleri

Nanoscope III AFM spektrometresi ile farklı konsantrasyonlarda porfirine maruz bırakılarak kaplanan membranların ölçüm işlemleri gerçekleştirilmiştir. İşlem sonucu yüzey görüntüsü çıkartılmış, roufness miktarı sonuçları elde edilmiştir.

#### 4.2.3. PVDF Membran Yüzeyinin Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin ile Modifikasyonu

PVDF membran yüzeyinde NH radikalleri oluşturmak üzere PVDF membran yüzey aktifleştirme işlemi için plazma yöntemi kullanılmıştır. Plazma yönteminin akış şeması Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Plazma işlemini gerçekleştirmek üzere izlenen basamaklar şu şekildedir:

Kenar uzunluğu 1 cm olarak kesilen kare şeklindeki PVDF membranlar öncelikle yüzeyi temizlemek için etanol ile yıkanmış ve daha sonra oda sıcaklığında 1 saat kurutulmuştur. Daha sonra desikatörde 1 saat kurutulup, kuru ağırlıkları ölçülmüştür.

Plazma yapmaya hazır hale gelen membranlar Gala Instrumente marka Plasma Prep 2 model plazma cihazıyla, 5 L/dakika akışlı argon gazı altında, 20 kHz'de 3 dakika plazmaya maruz bırakılmıştır.

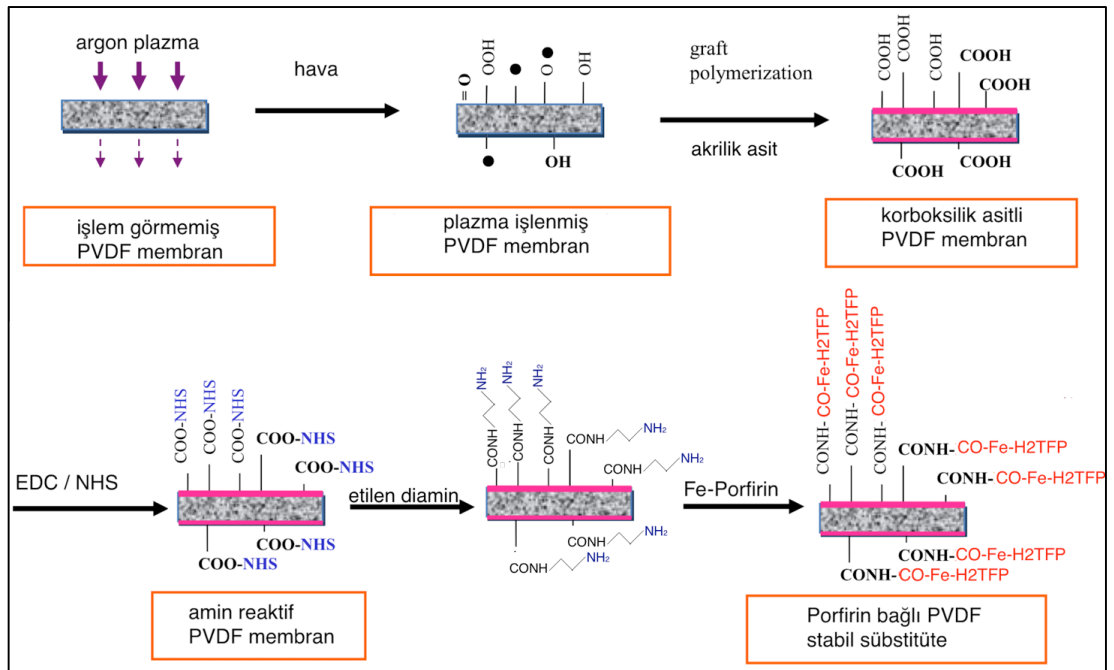
Plazma işleminin ardından membranlar, graft kopolimerizasyon oluşmadan önce yüzeyde peroksit ve hidroperoksit oluşmasını sağlamak üzere 35°C'de 20 dakika havaya maruz bırakılmıştır.

Bu işlemin ardından membranlar hacimce %20 akrilik asit içeren tüplerde çözelti içerisinde çözünmemiş oksijenden arındırılmıştır. Graft kopolimerizasyon işlemi bu tüplerin 70°C'de 1 saat ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Isıtma işleminin ardından membranlar nazikçe deiyonize suyla yıkanmış ve 1 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından tekrar tartım işlemi gerçekleştirilmiştir.

Yüzey aktifleştirilen membrana demir porfirin bağlama prosederü, PA membranda da olduğu gibi, 4 mM EDC (N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride) ve 10 mM NHS (N-Hydroxysuccinimide) içeren çözelti içerisine daldırılıp 15 dakika bekletilmiştir.

Membranlar akabinde deiyonize su ve 0.1M etilendiamin ile yıkanmış ve tekrar deiyonize sui le yıkanıp desikatör içerisinde 1 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutulan membranlar, tetra (4-karboksi fenil) demir porfirin ile kaplanmak üzere kloroform çözücüsüyle hazırlanmış 1 mL, 10 mikromolar EDC ve 20 mikromolar NHS ile tetra (4-karboksi fenil) demir porfirin çözeltisine maruz bırakılmış ve bir gece inkübe edilmiştir. Karıştırma işleminin ardından kimyasal olarak bağlanmamış porfirinlerin yüzeyden ayrılması için kendi çözücüsü olan kloroformla yıkanmış ve kurutulmuştur [52], [53].



Şekil 4.8: Plazma yöntemiyle PVDF membrana demir porfirin (4) kaplama prosesi akış şeması.

#### 4.2.4. PVDF Membranın Karakterizasyonu

Poliamid membran karakterizasyonundan elde edilen tecrübeyle demir porfirin kaplanmış PVDF membranda temas açısı ölçümleri dışında taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleri belirlenmiş ve EDS analizi ile elementel içerik belirlenmiştir. Temas açısı ölçümleri PA için yapıldığı şekilde gerçekleştirildiğinden aşağıda SEM ve EDS analizlerinin detayları verilmiştir.

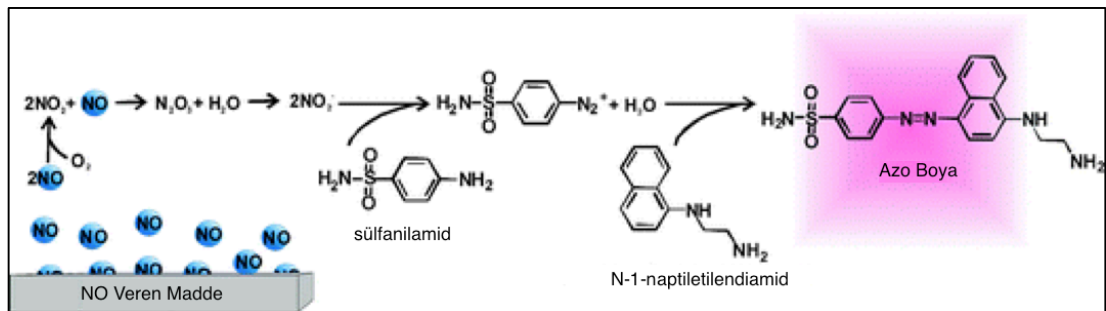
#### 4.2.4.1. SEM-EDS

Mono karboksi tetra fenil demir porfirinle kaplı 1 cm x 1 cm boyutlarındaki PVDF membran ile 1 cm x 1 cm boyutlarındaki kaplama yapılmamış PVDF membranlar, Philips XL 30S – FEG model SEM cihazıyla görüntüleri alınmış, EDAX AMETEK ölçüm cihazıyla membran yüzey kompozisyon analizi yapılmıştır. Analizler numuneler altınla kaplandıktan sonra 10 kV gerilim altında gerçekleştirilmiştir.

### 4.3. Sıvı Fazda Demir Porfirin - Azot Oksit Kompleksleştirme Deneyi

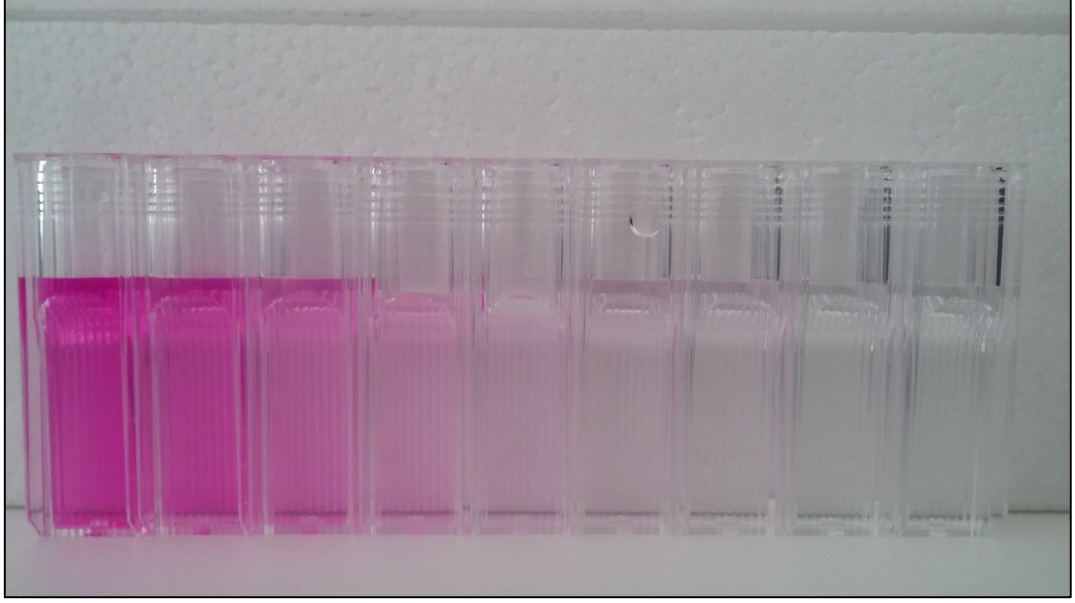
#### 4.3.1. Griess Testi

Sıvı fazda demir porfirinin NO ile kompleks yapma potansiyelini değerlendirmek üzere 5 mL'lik cam şişelere distile su doldurulmuş ve içerisine 1 mg/mL demir porfirin eklenmiştir. İçerisine demir porfirin eklenen şişelerdeki su içerisinden saf NO gazı ile doyurulmuştur. Su fazından alınan numune ile Griess testi (REF) gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da gösterilen Griess testi yöntemiyle NO ölçümünü gerçekleştirmek üzere öncelikli olarak bir kalibrasyon eğrisi çıkartılmış, elde edilen numunelerin UV ölçümleri gerçekleştirilmiş ve sıvı fazdaki NO miktarındaki azalışının tayini sağlanarak demirin bağladığı azot miktarının hesaplanması planlanmıştır.



Şekil 4.9: Griess testi çalışma prensibi.

Şekil 4.10'da nitrit konsantrasyonu 0'dan 50 µM'a kadar değişen miktarlarda kalibrasyon için hazırlanan numuneler görülmektedir.



Şekil 4.10: Griss testi kalibrasyon numuneleri.

#### 4.3.2. EPR Ölçümü

Tetra Fenil Demir Porfirin madesi saf katı halde ve kloroform içerisinde çözdürülerek, X-Band Microwave, Bruker marka EMX EPR Spektrometreyle analiz edilmiştir.

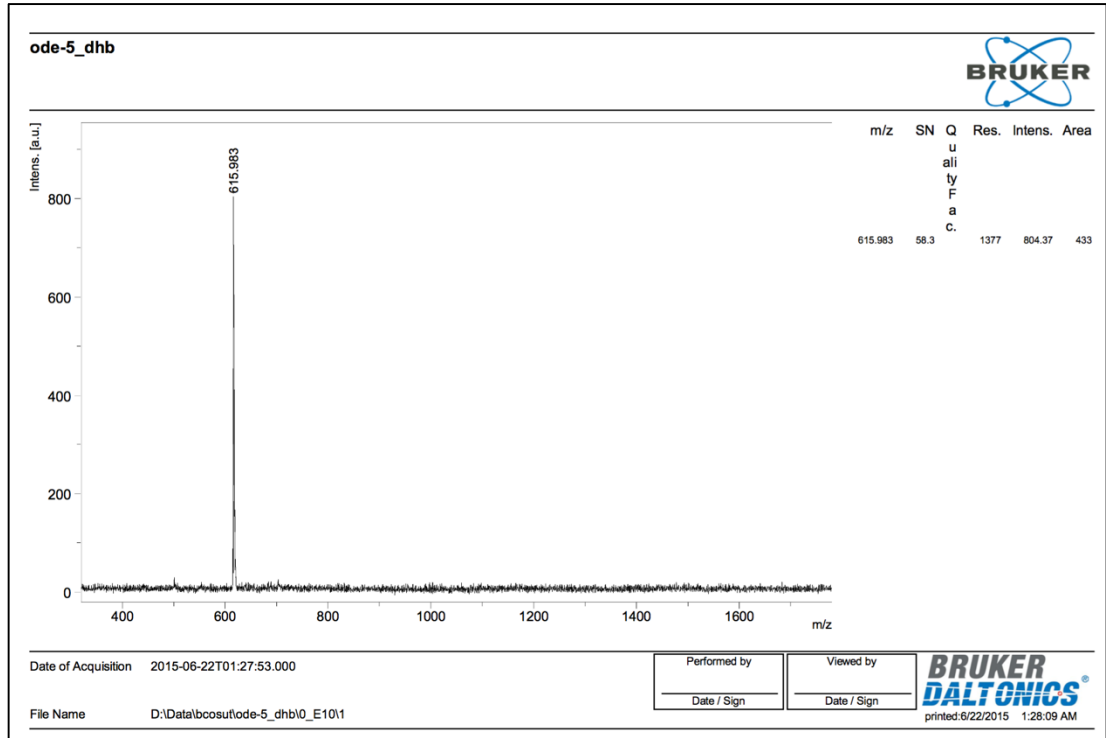
## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Sentezlenen Porfirinler

#### 5.1.1. Tetra Fenil Porfirin (1) ve Karboksi Tetra Fenil Porfirin (2) Sentezi

Sentez reaksiyonu sonucunda (1) numaralı simetrik porfirin hafif topaklı toz halinde ve koyu mor renge elde edilmiştir.

Kütle ölçümü yapılan simetrik porfirin (1) Şekil 5.1'de görüldüğü üzere 615.983 m/z'de tek bir pik vermiş ve saf bir şekilde elde edilmiştir.



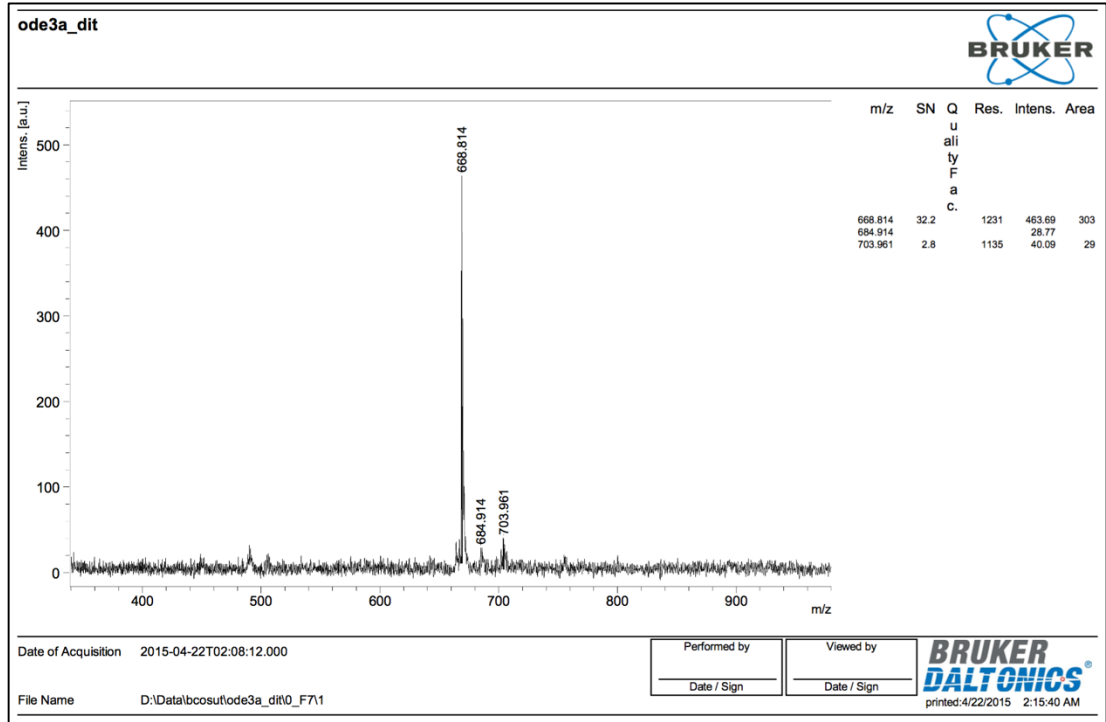
Şekil 5.1: Tetra fenil porfirin kütle analiz raporu.

Sentez reaksiyonu sonucunda (2) numaralı asimetrik porfirin toz halinde ve koyu mor renge elde edilmiştir.

Kütle ölçümü yapılan asimetrik porfirin (2) 658.76 m/z'de tek bir pik vermiş ve saf bir şekilde elde edilmiştir.

### 5.1.2. Tetra Fenil Demir Porfirin (3) Sentezi

Simetrik porfirin (1) demirleme reaksiyonu sonucu elde edilen koyu mor ve parlak bir renkte ve demirsiz haliyle kıyaslandığında daha sert bir katı halinde elde edilmiştir. Kütle ölçümü Şekil 5.2’de gösterilen simetrik demir porfirin (3), 668.814’te pik vermiş ve 50 intens’in altında da iki pik oluşmuş bir saflıkta elde edilmiştir.



Şekil 5.2: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin kütle analiz raporu.

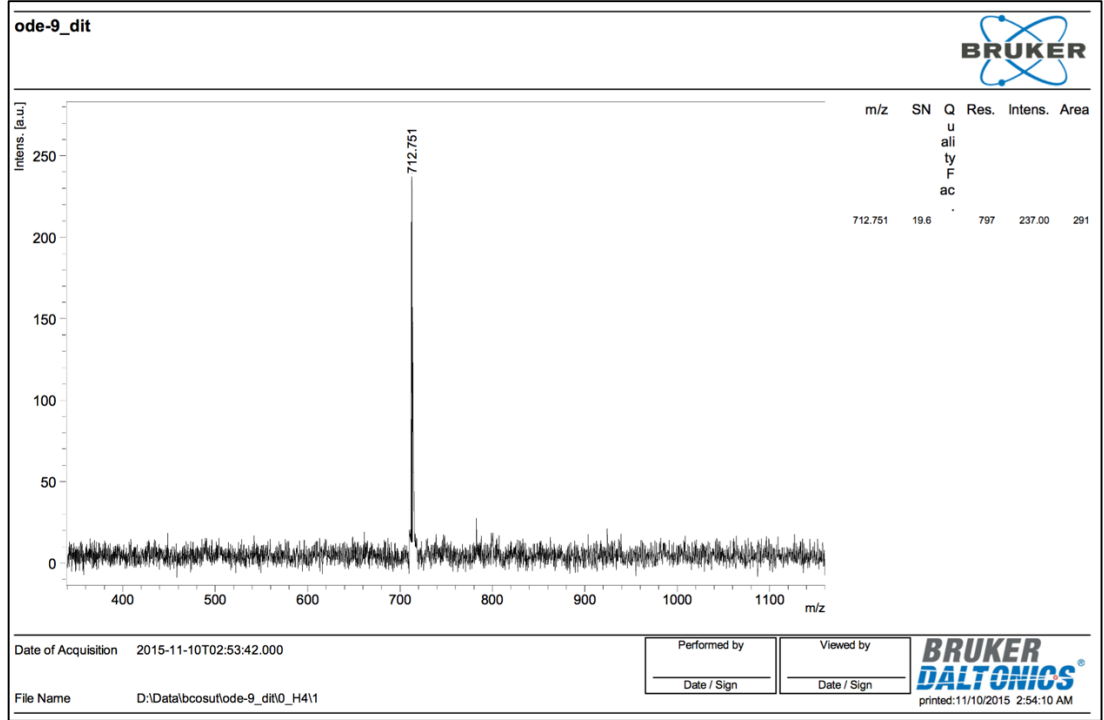
Tetra fenil demir porfirin için reaktifler, ürünler ve reaksiyon verimi Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1: Tetra fenil demir porfirin reaksiyon verimi.

	Tetra Fenil Porfirin (1)	FeCl <sub>3</sub>	Tetra Fenil Demir Porfirin (3)	Verim
M <sub>A</sub> (g/mol)	614.74	162.35	668.5	%89.4
n (mmol)	5.86	0.684	5.24	
m (mg)	3600	1110	3500	

### 5.1.3. Mono Karboksi Tetra Fenil Demir Porfirin

Asimetrik porfirin (2) demirleme reaksiyonu %100 verimle gerçekleşmiş ve herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmamıştır. Reaksiyon ürünü, Şekil 5.3'te görüldüğü üzere kütle ölçümünde 712.751'de bir tane pik vermiş ve saf bir şekilde elde edildiği görülmüştür.



Şekil 5.3: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin kütle analiz raporu.

Mono karboksi tetra fenil demir porfirin için reaktifler, ürünler ve reaksiyon verimi Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

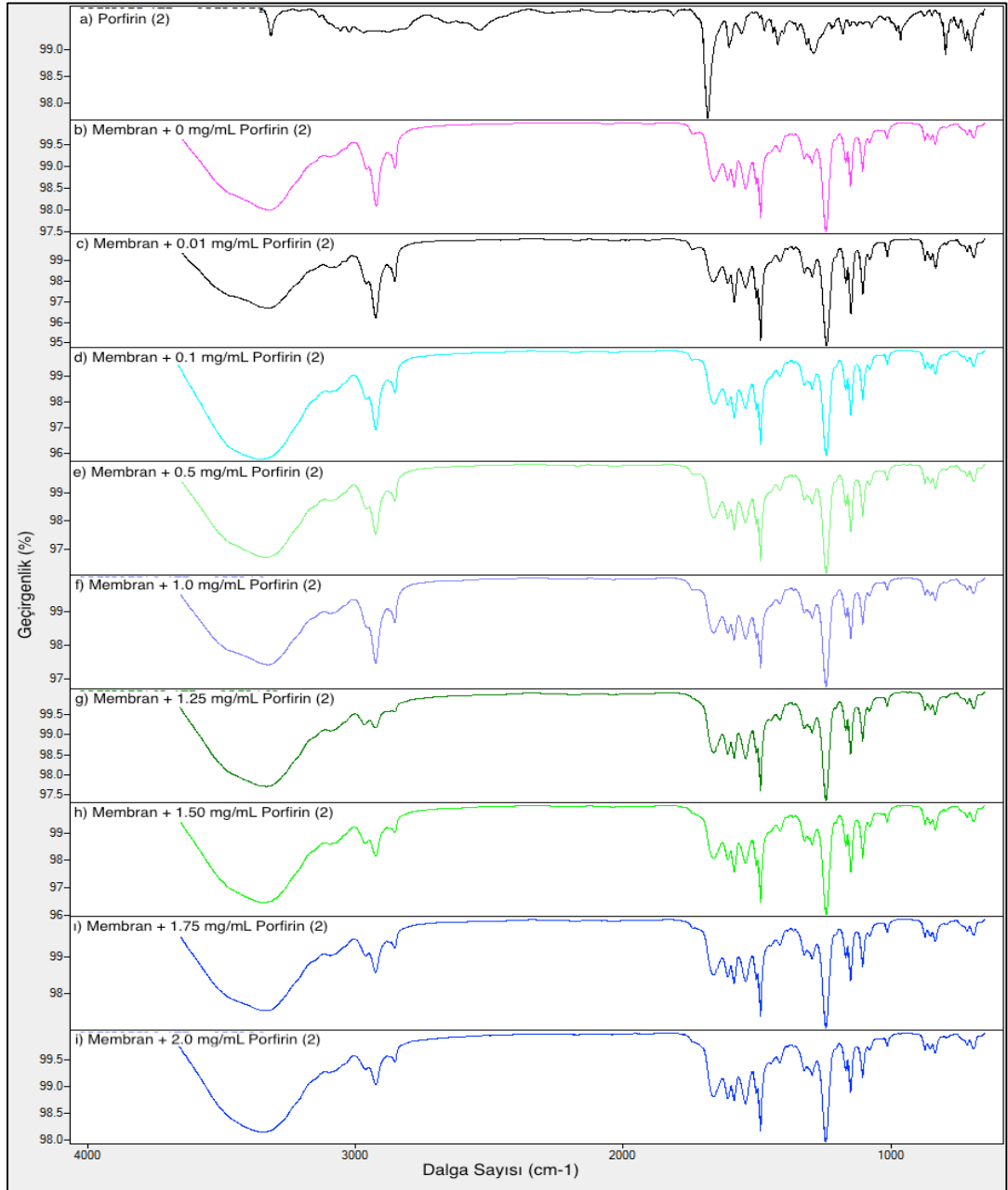
Tablo 5.2: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin reaksiyon verimi.

	Mono Karboksi Tetra Fenil Porfirin (2)	FeCl <sub>3</sub>	Mono Karboksi Tetra Fenil Demir Porfirin (4)	Verim
M <sub>A</sub> (g/mol)	658.76	162.35	712.59	%100
n (mmol)	0.258	0.4	0.258	
m (mg)	170	65	183	

## 5.2. Porfirin Katkılı PA Membran Karakterizasyonu

### 5.2.1. IR Ölçümleri

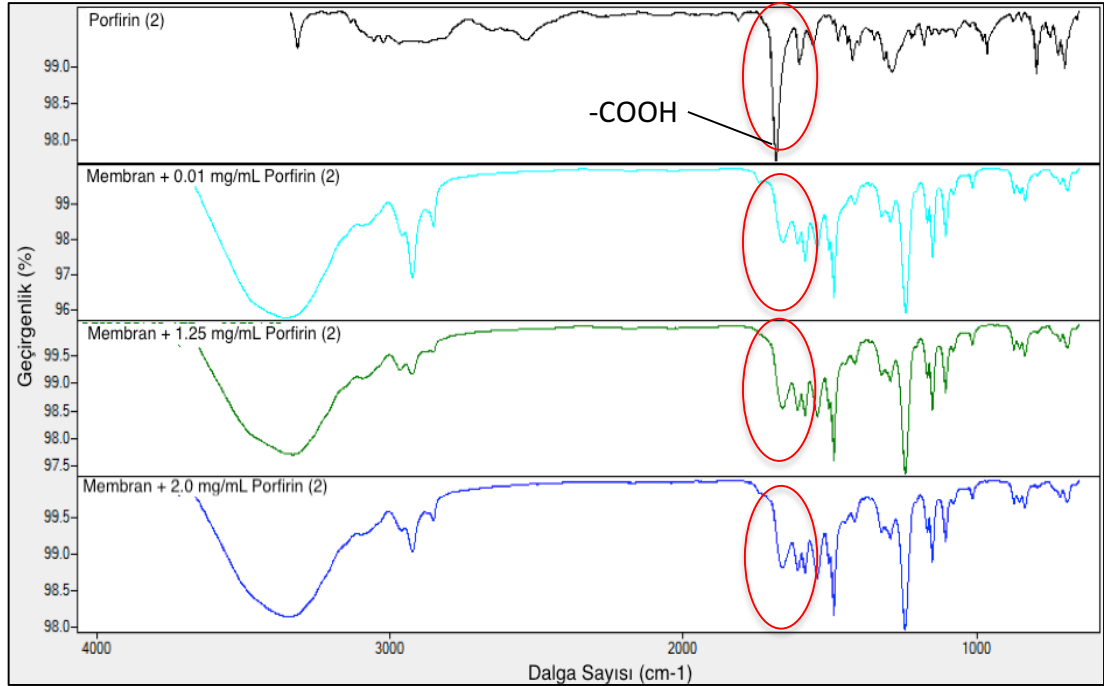
Şekil 5.1'de mono karboksi tetra fenil porfirin ile üzerinde belirtilen farklı konsantrasyonlarda porfirin çözeltisine maruz bırakılmış mebranların IR ölçümleri gerçekleştirilmiş ve dalga boyları aynı grafik üzerinde birleştirilerek gösterilmiştir.



Şekil 5.4: (a-i) 0 mg/mL ile 2 mg/mL arasında artan konsantrasyonlarda asimetrik porfirine (2) maruz bırakılan PA Membranların IR dağılımları.



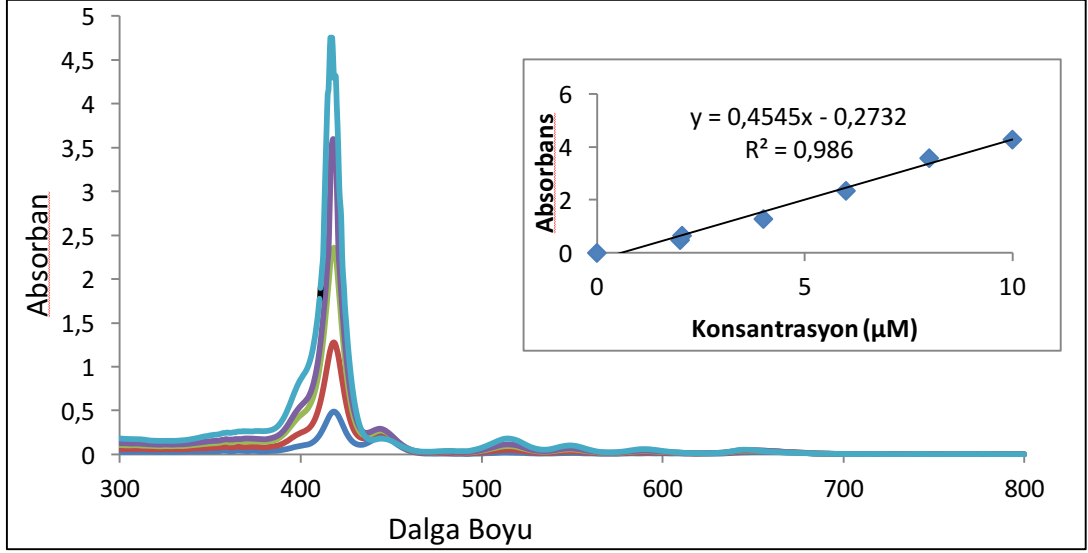
Şekil 5.5'te ise yukarıdan aşağıya sırasıyla: Mono karboksi tetra fenil porfirin (a), 0.1 mg/mL Mono karboksi tetra fenil porfirin + membran (d), 1.25 mg/mL Mono karboksi tetra fenil porfirin (g) + membran ve 2.0 mg/mL Mono karboksi tetra fenil porfirin + membran (i) görülmektedir. Grafikte okunduğu üzere 1715 nm dalga boyunda porfirinde bulunan karakteristik -COOH piki farklı konsantrasyonlarda porfirin bağlanmış membranların IR grafiklerinde görülmemektedir. -COOH pikinin membrana bağlı IR analizi üzerinde görünmemesi, porfirinle membranın kimyasal bağ yaptığını göstermektedir. IR ölçümleri, asimetric porfirinin (2) kaplanma miktarı ile ilgili bilgi vermek için yeterli olmazken, kaplama işleminin gerçekleşip gerçekleşmediğini göstermek adına doğru bir ölçüm yöntemidir.



Şekil 5.5: Kaplama yapılmamış PA membran ile 3 farklı konsantrasyonda porfirine maruz bırakılmış PA membranların IR dağılımları.

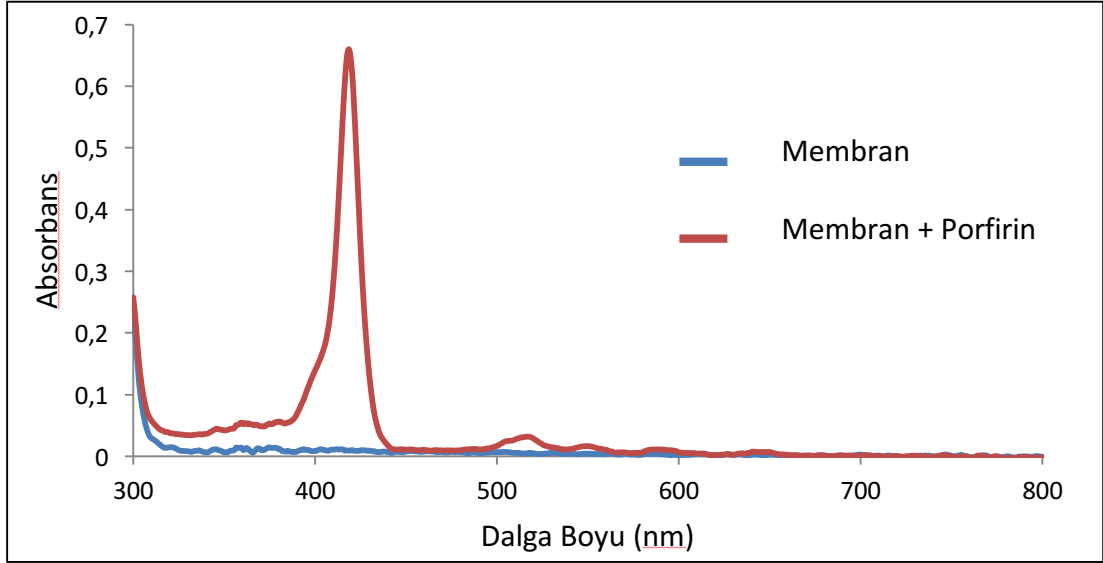
### 5.2.2. UV Ölçümleri

Öncelikli olarak mono karboksi tetra fenil porfirin (2) için bir kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Şekil 5.6'da 300nm ile 800nm arasında taranan UV sonuçları görülmektedir. Porfirin (2) 418.5 nm'de pik vermektedir.



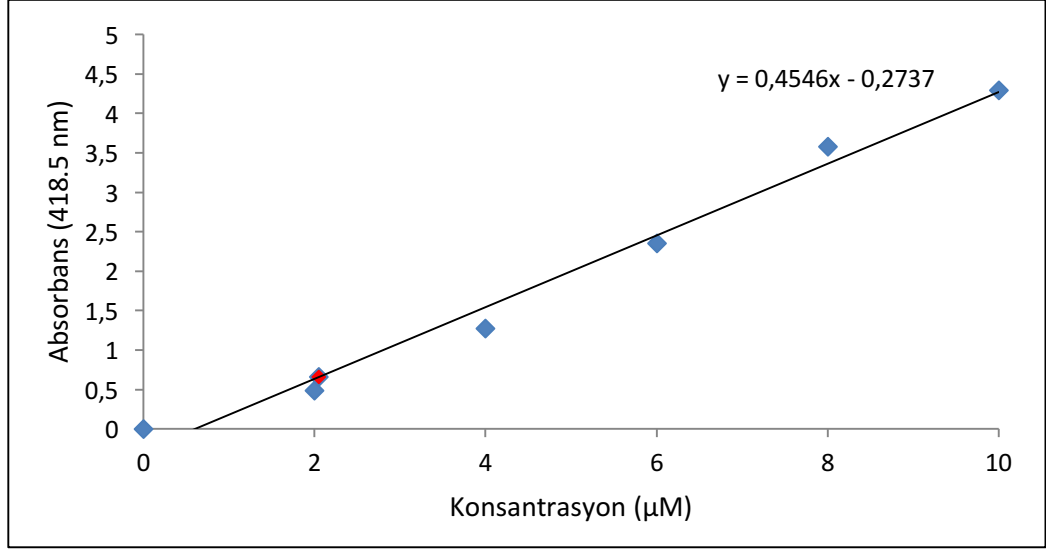
Şekil 5.6: Mono karboksi tetra fenil porfirin (2) için UV kalibrasyon dağılımı.

Membrandan kaynaklanan bir ölçüm hatası olmaması için yapılan boş membran ve porfirin kaplı membranın UV ölçümü ise Şekil 5.7’de görüldüğü gibidir.



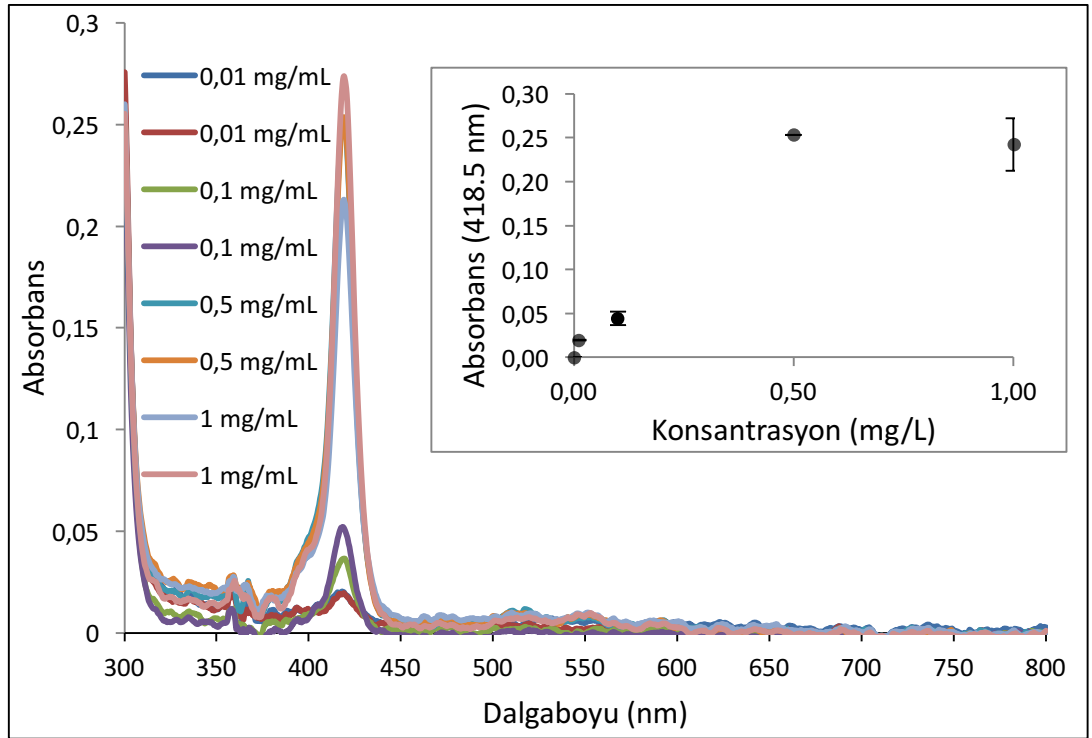
Şekil 5.7: Membran ve porfirin kaplanmış membranın UV spektrometresi.

Şekil 5.8’de ise porfirin kaplı membranın UV ölçümünün hazırlanan konsantrasyonlar arasına gelerek porfirinin (2) PA membranda kaplama işleminin gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 5.8: Asimetrik Porfirinle (2) modifiye edilmiş PA membranının, kalibrasyon eğrisi üzerindeki gösterimi.

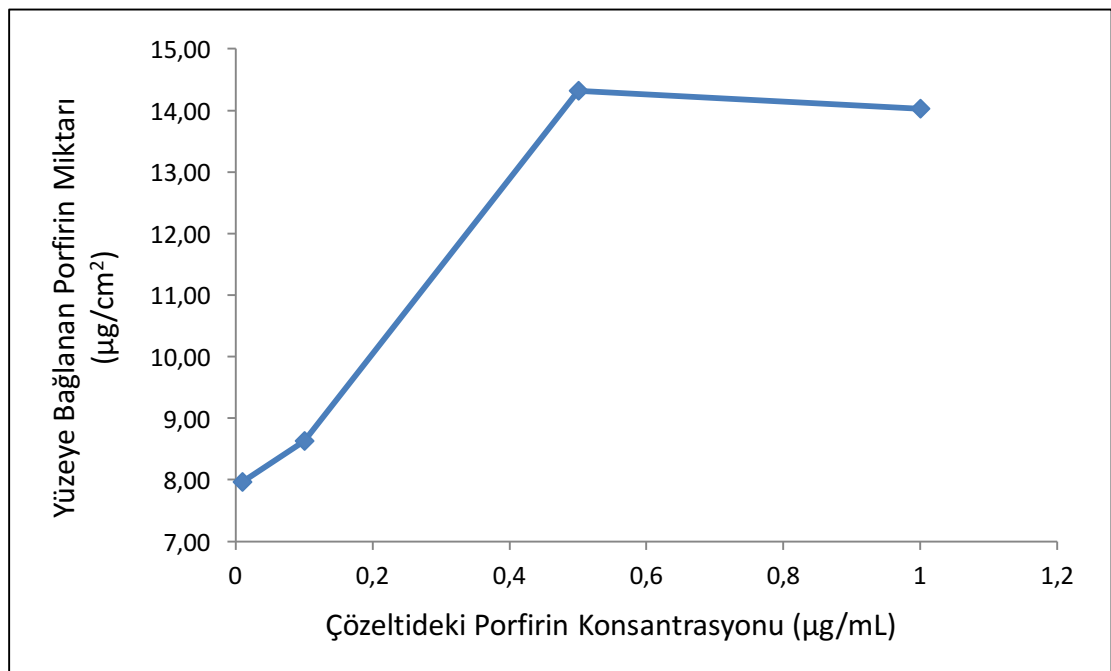
Şekil 5.9'da ise, farklı konsantrasyonlarda porfirine (2) maruz bırakılan poliamid membranlar DCM içerisinde tamamen çözdürülerek UV spektrumları alınmıştır. 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip membranların çözdürülmesi için 5 ml DCM kullanılmıştır.



Şekil 5.9: 0.01 mg/mL ile 1 mg/mL konsantrasyonlarında porfirin çözeltilisine maruz bırakılmış PA membranların UV dağılımı.

Yüzeğe bağlanan porfirin miktarının maruz bırakılan çözelti konsantrasyonuna oranı ise Şekil 5.10'da görüldüğü gibidir. Grafiğe göre 0.5 µg/mL çözelti ile kaplanan membranlarda kaplama işlemi maksimum seviyeye çıktığı anlaşılmaktadır. Bu konsantrasyon miktarında ise yüzeğe kaplanan porfirin miktarı 14.3 µg/cm<sup>2</sup> olarak tayin edilmiştir.

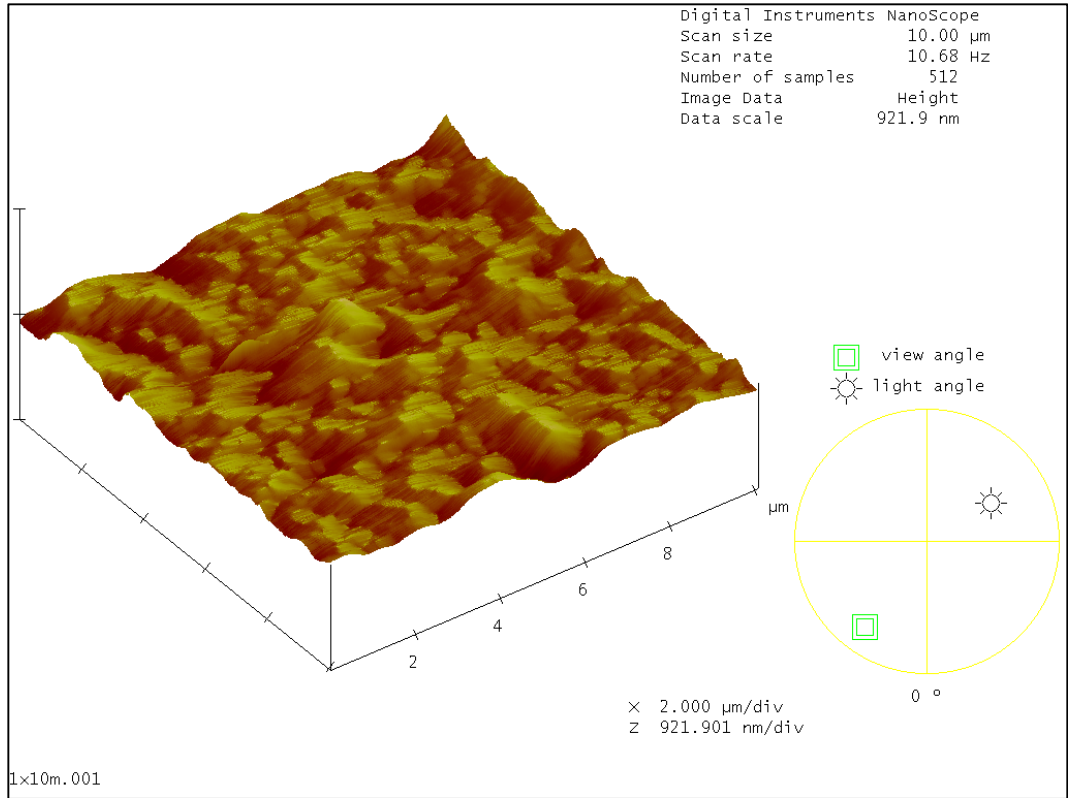
Elde edilen bu sonuç, 50 cm uzunluğundaki 700 mL hacme sahip bir HFBR içerisinde, 1mm dış çapa sahip, 40 cm uzunluğunda 50 adet içi boşluklu lif PA membran yüzeyinde yaklaşık 0.9 mg porfirin kaplanacağı hesaplanmıştır.



Şekil 5.10: Farklı porfirin (2) konsantrasyonlarında kaplanan membranlardaki kaplanmış porfirin miktarı.

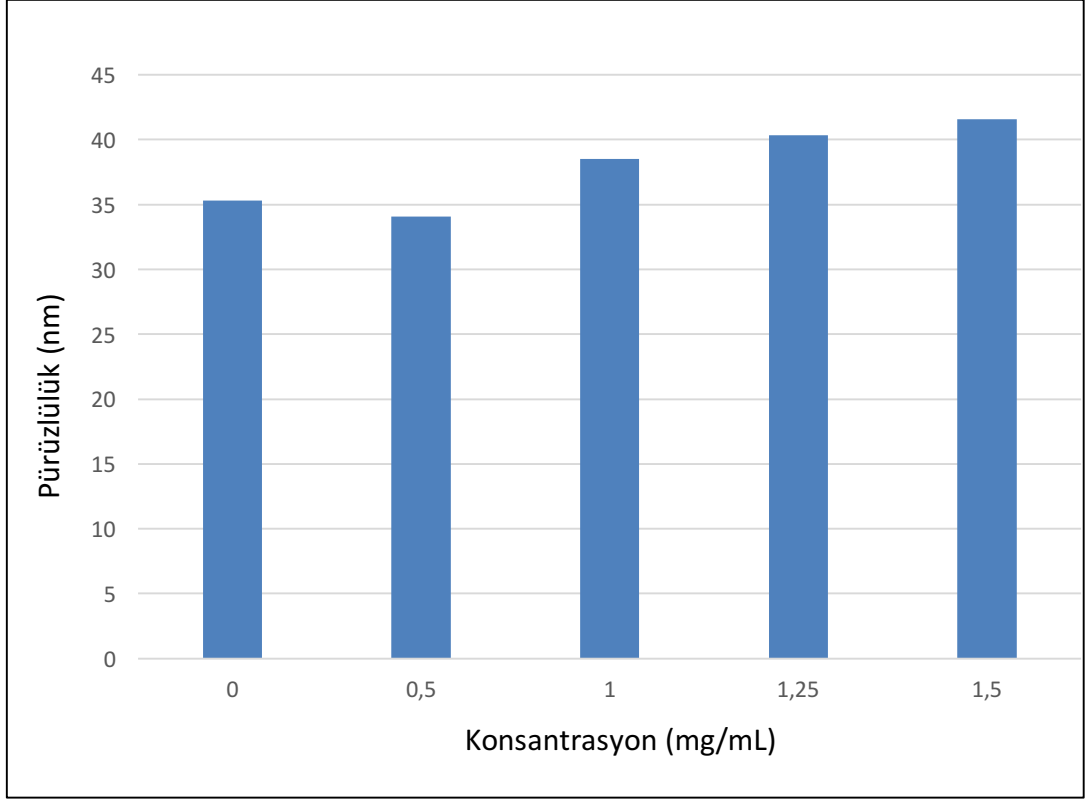
### 5.2.3. AFM Ölçümleri

AFM ölçümleri, boş PA membranda ve 0.5, 1, 1.25 ve 1.5 mg/mL konsantrasyonlarında porfirin çözeltisine maruz bırakılan PA membranlarda gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11'de 1 mg/mL porfirin çözeltisinde kaplama yapılmış PA membranın AFM görüntüsü görülmektedir.



Şekil 5.11: 1 mg/mL porfirin çözeltisinde kaplama yapılmış PA membranın AFM görüntüsü.

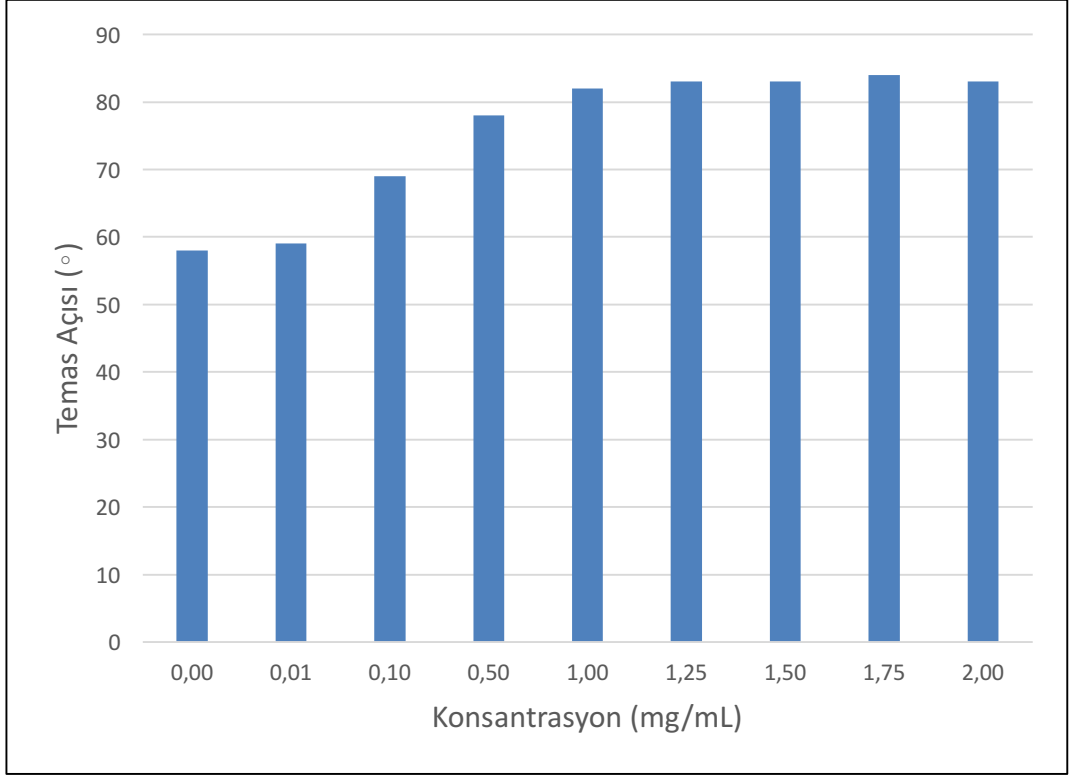
AFM sonuçlarına göre elde edilen, konsantrasyon miktarına bağlı pürüzlülük miktarları ise Şekil 5.12’de gösterildiği gibi, boş membranın pürüzlülüğü 35 nm iken 0.5 porfirin kaplanan membran yüzeyinde pürüzlülük 34 nm’ye düşmektedir. Burada kaplanan porfirinin membrandaki boşlukları doldurduğu ve bu yüzden pürüzlülüğün bir miktar düşürdüğü tahmin edilmiştir. Porfirin miktarı arttıkça da yüzeydeki pürüzlülük miktarının 1 mg/mL’de 38.51’e, 1.25 mg/mL’de 40.36’ya ve 1.5 mgmg/mL’de ise 41.6’ya yükseldiği görülmüştür.



Şekil 5.12: PA membranların pürüzlülük miktarları.

#### 5.2.4. Temas Açısı Ölçümleri

Boş PA membran ile, 0.01'den, 2mg/mL'ye kadar konsantrasyonlarda porfirine maruz bırakılan membranların temas açıları ölçülmüş ve porfirinle kaplama işlemi sonucunda temas açılarının ve hidrofobik özelliğın arttığı görülmüştür. Şekil 5.13'te temas açıları ölçüm sonuçları görülmektedir. Ayrıca 1 mg/mL konsantrasyonundaki porfirin ile maruz kalan membrandan sonra temas açısının değişmediği tespit edilmiştir. Bu değerden sonra yüzeyde kapama miktarının Mono Karboksi Demir Porfirinli PVDF Membran Karakterizasyonu için yol göstereci olduğu çıkarımında bulunulmuştur.



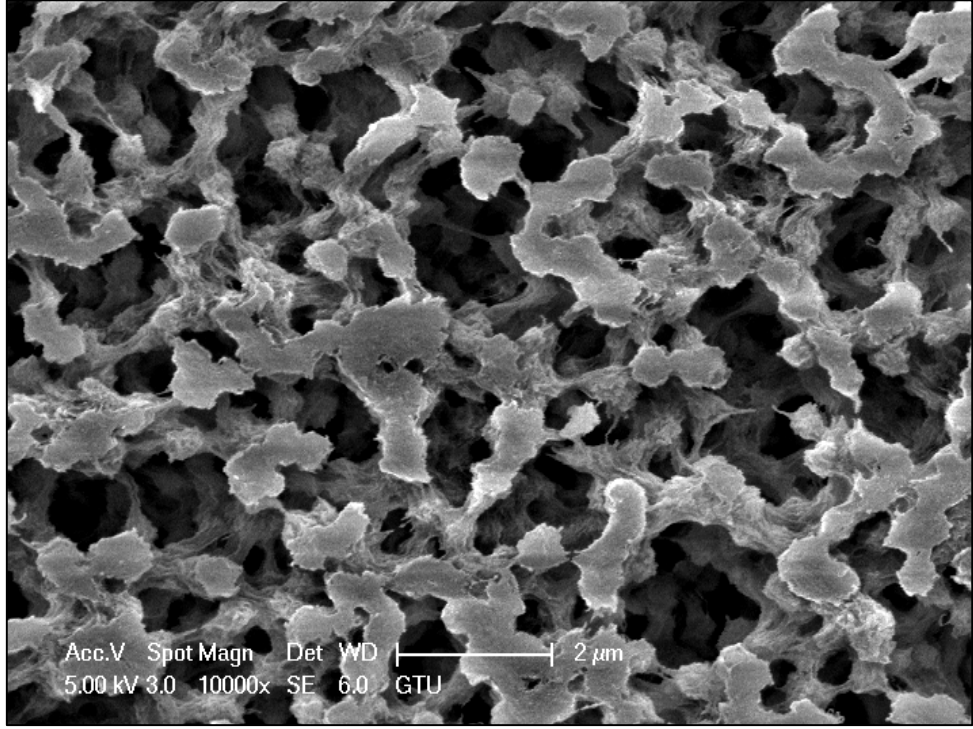
Şekil 5.13: 0'dan 2 mg/mL'ye kadar farklı konsantrasyonlarda porfirine (2) maruz bırakılan PA membranların temas açıları.

### 5.3. Mono Karboksi Demir Porfirinli PVDF Membran Karakterizasyonu

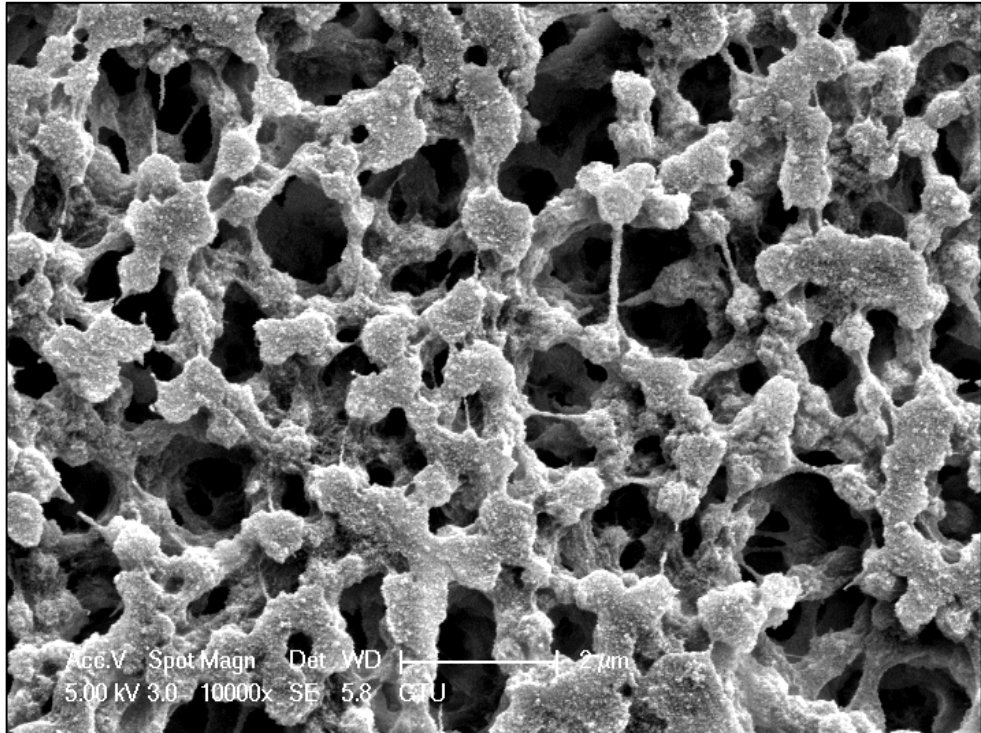
#### 5.3.1. SEM-EDS

Herhangi bir kaplama işlemine tabi tutulmamış boş PVDF membranın SEM görüntüsü Şekil 5.14'te görülürken, mono karboksi tetra fenil demir porfirin ile kaplanmış PVDF membranın 10 kv'da elde edilen SEM görüntüsü, Şekil 5.15'de görüldüğü gibidir.

SEM görüntüleri üzerinde membranın gözeneklerini oluşturan yapılar üzerine tutunan porfirinler görülmekte ve kaplama işleminin gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Kaplama işlemi sonucu porfirinlerin membran yüzeyine tutunduğu, membran gözeneklerinin kapanmadığı ve homojen bir dağılımın olduğu görülmektedir.



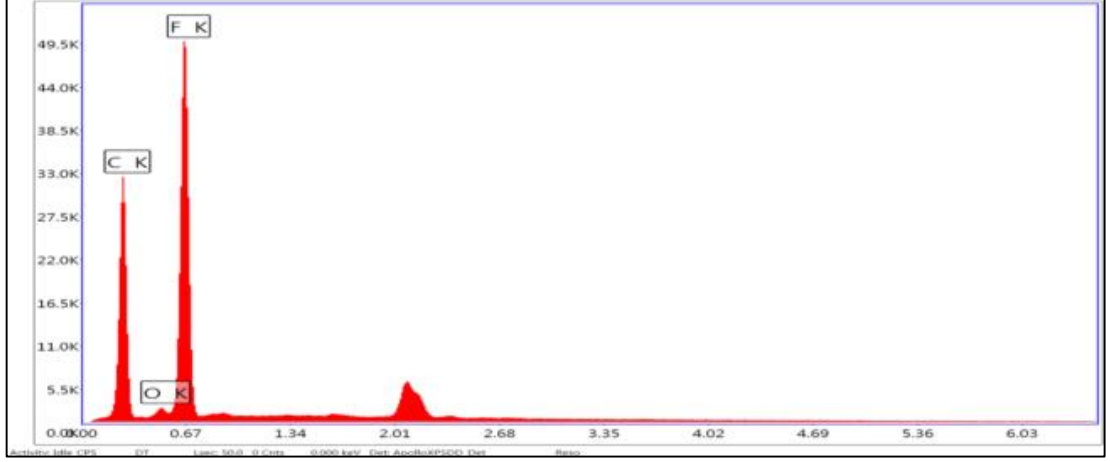
Şekil 5.14: Herhangi bir yüzey kaplama işlemine tabi tutulmamış PVDF membran SEM görüntüsü.



Şekil 5.15: Mono karboksi tetra fenil demir porfirin ile kaplanmış PVDF membran SEM görüntüsü.



Şekil 5.16'da herhangi bir kaplama prosedürüne tabi tutulmamış PVDF membranın EDS analiziyle elde edilen atomik dağılımı görülmektedir. PVDF membranın yapısında bulunan karbon, oksijen ve flor pikleri görülmektedir.



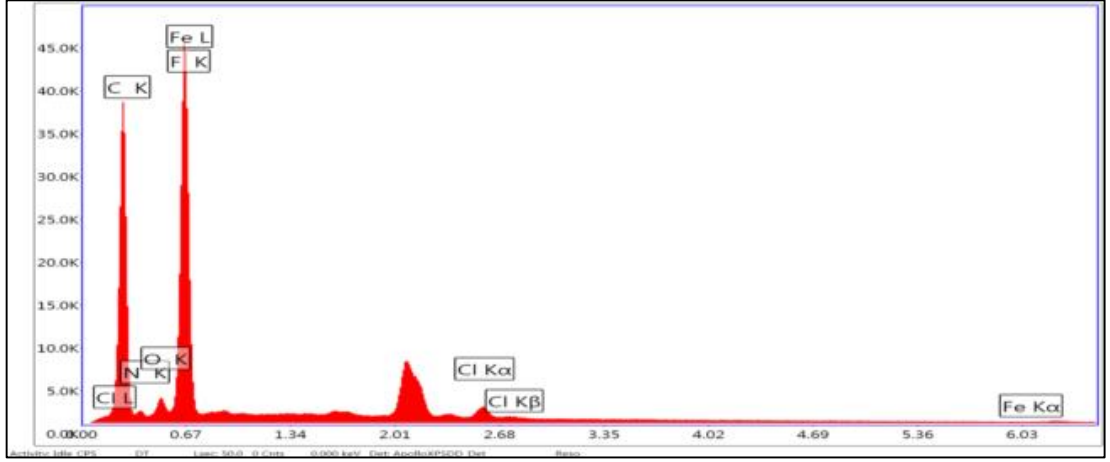
Şekil 5.16: PVDF membranın morfolojisi.

Tablo 5.3'te aynı PVDF membranın elementel içeriği ve buna bağlı ağırlıkça ve atomik olarak yüzdeleri görülmektedir.

Tablo 5.3: PVDF membranın elementel içeriği.

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	49.39	60.47
O	2.38	2.19
F	48.23	37.34

Şekil 5.17'de ise demir porfirinle kaplanmış PVDF membranın EDS analiziyle elde edilen atomik dağılımı görülmektedir. Dağılım üzerinde demir piki oldukça net bir şekilde görülürken demirlemeden kaynaklanan klor pikleri de görülmüştür.



Şekil 5.17: Demir porfirin bağlı PVDF membranın elementel içeriği.

Tablo 5.4'te de aynı PVDF membranın elementel içeriği ve buna bağlı ağırlıkça ve atomik olarak yüzdeleri görülmektedir.

Tablo 5.4: Demir porfirin kaplı PVDF membranın elementel içeriği.

Element	% Ağırlık	% Atomik
C	49.84	62.84
N	4.95	5.35
O	3.27	3.1
F	32.27	25.72
Fe	7.28	1.97
Cl	2.39	1.02

Bu verilere dayanarak demir porfirinle kaplanmış olan bir membranın ağırlıkça %7.28'i, atomik olarak da %1.97'si demir olmaktadır. Buradan yüzeyde tutulan miktar belirlenebilirken, membranın tamamında kaplanan toplam demir miktarı ölçülememektedir.

PVDF membranı çözen uygun bir çözücü bulunamadığından toplam miktara gidilememiştir. Çeşitli asit karışımlarıyla derdest edilerek miktar analizi yapılabilir.

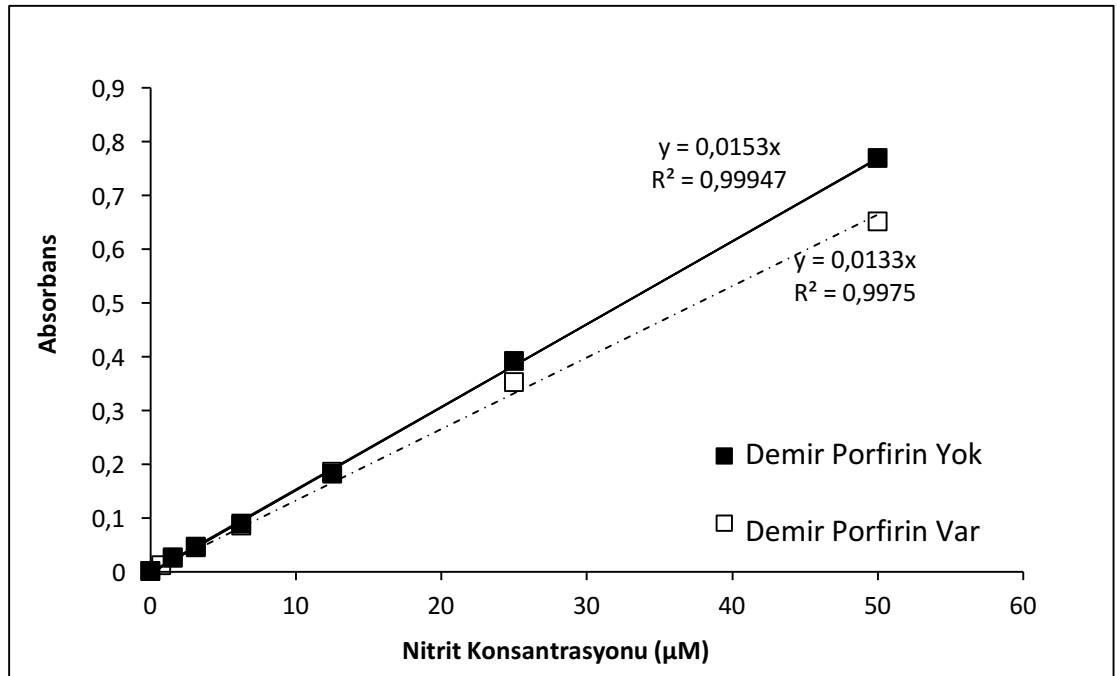
### 5.3.2. Temas Açısı

Kullanılan PVDF membranın bir yüzeyi parlak iken, diğer yüzeyi mat ve pürüzlüdür ve membranın destek tabakası da bulunmamaktadır. Demir porfirinle modifiye edilmiş membranlarda kaplama işlemi membranın her iki yüzeyinde olmuş fakat yoğun miktarda kaplama işlemi mat yüzeyde gerçekleşmiştir. Pürüzlü yüzeyin temas açısı  $123^\circ$  sahip olduğu ölçülmüştür. Demir porfirinle modifiye edilmiş bu membran yüzeyinin temas açısı da  $127^\circ$ 'ye yükselmiştir.

## 5.4. Sıvı Fazda Demir Porfirinle NO Kompleksleştirme

### 5.4.1. Griess Testi

Griess testi ile dolaylı yoldan sıvı içerisindeki NO miktarını belirleyebilmek için farklı konsantrasyonlarda nitrit içeren çözeltiler 1 mg/ml demir-porfirin varlığında ve yokluğunda ayrı ayrı ölçülmüş ve kalibrasyon eğrileri Şekil 5.14'te çıkartılmıştır.



Şekil 5.18: Demir porfirin konsantrasyonuna bağlı nitrit konsantrasyonu.

NO gazı ile doyurularak kalibrasyon eğrileri elde edildikten sonra demir porfirin içeren sıvı numuneler NO gazıyla doyurulmuş ve sıvı fazdan bir numune

alınarak Griess testine tabi tutulmuştur. Ancak test sonucu herhangi bir değer okunamamıştır. Bu test ile dolaylı yoldan NO konsantrasyonunun okunamamasının, sıvı içerisindeki çözünmüş NO'nun nitrite oksitlenmesi için gerekli süre ve oksijenin sağlanamamış olmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

#### **5.4.2. EPR**

NO tutma kapasitesini ölçmek üzere gerçekleştirilen EPR analizlerinde önce demirli porfirin sonrasında ise demir ile NO'nun oluşturduğu nitrozil kompleksinin varlığı belirlenmek istenmiştir. Ancak ölçüm cihazında demir porfirin bağlanmış membrandaki demir piki görülememiştir. Miktarın belirleme limitinin altında kalması nedeniyle nitrik oksit bağlama kapasitesi sonucu elde edilememiştir. Daha yüksek miktarlarla yapılacak olan deneylerin gerçekleştirilmesi ya da ölçüm aralığı daha geniş olan bir cihazda demir miktarına bağlı kapasite ölçüm işlemi sonucu alınabilecektir.

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mono karboksilli demir tetra fenil porfirin sentezlenmiş ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Mono karboksilli tetra fenil porfirinin saflaştırma süreci iki ay sürerken, yüksek verimde gerçekleşen demirleme reaksiyonları saflaştırmaya ihtiyaç duymamakta ya da bir kaç gün süren ayırma işlemiyle ürün saf olarak elde edilebilmektedir. Laboratuvar ölçekli sentez işlemlerinde, 500 mL'lik bir balon içerisinde tek bir reaksiyon sonucunda 200 mg mono karboksilli tetra fenil demir porfirin elde edilebilmekte, daha yüksek miktarlarda ürün elde edilebilmesi için balon içerisinde madde miktarını artırmak yerine farklı balonlarda paralel reaksiyonların gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

PA membranın yüzey aktivasyonu asitle muamele edilerek PVDF membran içinse plazma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen porfirin düz tabaka şeklindeki PA ve PVDF membran yüzeylerine kaplanmıştır. Kaplama işleminde çözücü seçimi oldukça önemlidir. Çözücü seçiminde, çözücünün porfirini çözebilmesi ve membrana zarar vermemesi kriter olarak belirlenmiştir. Çözücüler, tetra fenil demir porfirin, mono karboksi tetra fenil porfirin ve mono karboksi tetra fenil demir porfirine göre değişiklik göstermektedir. Buna göre mono karboksi tetra fenil porfirini PA membrana kaplarken DCM/EtOH 1:9 çözücü karışımı kullanılmış, mono karboksi tetra fenil demir porfirin PVDF membrana kaplanırken kloroform kullanılmıştır.

Elde edilen modifiye PA membranların IR ölçümlerinde mono karboksi tetra fenil porfirinin kimyasal olarak bağ yaptığı görülmüştür. AFM ölçümleri sonucu pürüzlülüğün %20 oranında arttığı ölçülmüş ve temas açısının 60°'den 80°'ye çıkarak hidrofobikliğin yaklaşık %30 oranında arttığı görülmüştür. PA membran yüzeyine ne kadar porfirin bağlandığı UV spektrofotometrik ölçümler ile gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucu elde edilen veriler birleştirildiğinde PA membran için 14 µg/cm<sup>2</sup> monokarboksi tetra fenil porfirin bağlanmaktadır.

Mono karboksi tetra fenil demir porfirinle kaplanmış PVDF membranın SEM görüntüsüyle demir porfirinin membran yüzeyine homojen bir şekilde ve membran gözeneklerini tıkamadan bağlandığı görülmektedir. Ayrıca 10 kV gerilim altında

gerçekleştirilen EDS analizi ile PVDF membranın ağırlıkça %7.3'ün demir olduğu görülmüştür. PVDF membran için uygun çözücü bulunamadığından UV spektrofotometresi ölçümü ile birim alan başına kaplanan porfirin miktarı belirlenememiştir. Ancak örneğin ICP'de demir içeriğini ölçmek üzere ön işlemlerle sıvı faza geçirilerek okunması ve demir miktarından bağlanan porfirin miktarına gidilmesi uygun derdest yöntemiyle gerçekleştirilebilir.

Tez çalışmasında, NO'nun sentezlenen metaloporfirindeki demirle kompleks oluşturma potansiyeli ve buna bağlı olarak tutulabilecek NO miktarı uygulanan yöntemlerle belirlenememiştir. Sıvı fazda NO miktarını belirlemede mono karboksilli demir porfirinin çözünmemesi ve/veya çözücü varlığı ölçüm sonucunu etkilemektedir. Yüzeğe bağlanan maksimum NO miktarının nicelendirilmesi doğru bir NO giderim sistemi tasarlamak açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle,

membranın yüzeyindeki demir porfirinin NO tutma kapasitesi kaplanmış ve kaplanmamış membranın farklı NO içeren gaz karışımlarına maruz bırakılarak kütle transfer kinetiğine bakılarak değerlendirilmesi düşünülebilir. Bu karışımlarda demirle kompleks yapan diğer inorganik gazların da, CO ve O<sub>2</sub> gibi, tutulabilirliği ve NO ile rekabetinin araştırılması önemlidir.

Demir porfirin kaplanmış membranların NO'yu denitrifikasyon yöntemiyle N<sub>2</sub>'ye çevirecek HFM reaktör malzemesi olarak kullanılması planlanmıştır. Mono karboksilli asimetric demir porfirin dışında tetra karboksilli simetric demir porfirinlerin de sentezlenerek kaplanması düşünülebilir. Bu şekilde yüzey karakteristiğinin değişip değişmediği ve biyolojik amaçlı kullanımlarda bu tür bir morfolojinin mikroorganizmaya avantaj sunup sunmadığı değerlendirilebilir.

NO'nun demirle kompleks oluşturup oluşturmadığı mevcut EPR cihazında anlaşılammıştır. Ancak daha hassas analizi yapabilen EPR cihazları mevcut olup, NO konsantrasyonuna maruz bırakılmış tabaka membran şeritleri bu cihazda ölçümü NO'nun katı yüzeyde tutulduğunun kanıtlayabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Vicente M da G. H., Smith K. M., (2014), "Syntheses and Functionalizations of Porphyrin Macrocycles", *Current Organic Synthesis*, 11 (1), 3-28.
- [2] Knobben W., Crego-Calama M., Brongersma S. H., (2012), "Comparison of nitric oxide binding to different pure and mixed protoporphyrin IX monolayers", *Sensors and Actuators B*, 166-167, 349-356.
- [3] Srivastava R. K., Neuffer W., Grano D., Khan S., Staudt J. E., Jozewicz W., (2005), "Controlling NO<sub>x</sub> Emission from Industrial Sources", *Environmental Progress*, 24 (2), 181-197.
- [4] EEA, (2014), "Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>) Emissions", APE 002, European Environment Agency.
- [5] Miyazaki K., Eskes H. J., Sudo K., (2012), "Global NO<sub>x</sub> Emission Estimates Derived from an Assimilation of OMI Tropospheric NO<sub>2</sub> Columns", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2263-2288.
- [6] ResGaz 1, (2009), Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, 3 Temmuz 2009 tarih ve 27277 sayılı Resmi Gazete.
- [7] Curtin T., Grassian V. H., (2005), "Selective Catalytic Reduction of NO". In: V.H. Grassian, Editors, "Environmental Catalysis", CRC Press.
- [8] Peace H., Owen B., Raper D. W., (2004), "Identifying the Contribution of Different Urban Highway Air Pollution Sources", *Science of The Total Environment*, 334-335, 347-357.
- [9] Seinfeld H. J., Pandis N. S., (2006), "Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change", 2nd Edition, Wiley.
- [10] EPA, (1999), "Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), Why and How They are Controlled", 456/F- 99-006R, Environmental Protection Agency.
- [11] Olivier J. G. J., Bouwman A. F., Von der Hoek K. W., Berdowski J. J. M., (1998), "Global Air Emission Inventories for Anthropogenic Sources of NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O in 1990", *Environmental Pollution*, 102 (1S), 135-148.
- [12] Lamsal L. N., Martin R. V., Padmanabhan A., van Donkelaar A., Zhang Q., Sioris C. E., Chance K., Kurosu T. P., Newchurch M. J., (2011), "Application of satellite observations for timely updates to global anthropogenic NO<sub>x</sub> emission inventories", *Geophysical Research Letters*, 38 (L05810), 1-5.

- [13] Miyazaki K., Eskes H. J., Sudo K., (2012), "Global NO<sub>x</sub> emission estimates derived from an assimilation of OMI tropospheric NO<sub>2</sub> columns", *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (5), 2263-2288.
- [14] EPA, (1998), "Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>), How nitrogen oxides affect the way we live and breathe", 456/F- 98-005, Environmental Protection Agency.
- [15] Web 1, (2016) [http://unstats.un.org/unsd/environment/air\\_nox\\_emissions.htm](http://unstats.un.org/unsd/environment/air_nox_emissions.htm), (Erişim Tarihi: 01/01/2016).
- [16] Jin Y., Veiga M. C., Kennes C., (2005), "Bioprocesses for the removal of nitrogen oxides from polluted air", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80 (5), 483–494.
- [17] Davis M. L., Masten S. J., (2014), "Principles of Environmental Engineering and Science", 3rd Edition, McGraw-Hill.
- [18] Mahzoul H., Brillhac J.F., Gilot P., (1999), "Experimental and mechanistic study of NO<sub>x</sub> adsorption over NO<sub>x</sub> trap catalysts", *Catalysis*, 20 (1), 47–55.
- [19] Amrhein G. T., Vecchi S. J., Rackley J. M., (1993), "Furnace ammonia and limestone injection with dry scrubbing for improved simultaneous SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> removal", U.S. Patent 5176088 A.
- [20] Jiang R., Huang S., Yang J., (2008), "Biological Removal Of Nox From Simulated Flue Gas In Aerobic Biofilter", *Global NEST Journal*, 10 (2), 241-248.
- [21] Kumaraswamy R., Dongen U. V., Kuenen J. G., (2005), "Characterization of Microbial Communities Removing Nitrogen Oxides from Flue Gas: the BioDeNO<sub>x</sub> Process", *Applied and Environmental Microbiology*, 71 (10), 6345-6352.
- [22] Milgrom L. R., (1997), "The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds", 1st Edition, Oxford University Press.
- [23] Locos O. B., (2006) "Synthesis and investigations of novel alkenylporphyrins and bis(porphyrins)", Doctoral Thesis, Queensland University of Technology.
- [24] Temizel E., (2011), "Hidrofilik ve Hidrofobik Gruplar Bağlı Porfirinlerin Sentezlenmesi ve Lipozom İçerisine Yerleştirilmesi" Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi.
- [25] Sommer J. B., (2010), "Synthesis And Photophysical Characterization Of  $\pi$ -Extended Platinum Porphyrins For Application In High Efficiency Near-Ir Light Emitting Diodes", Doctoral Thesis, University of Florida.



- [26] Sheldon R. A., (1994), "Metalloporphyrins in Catalytic Oxidations", 1st Edition, CRC Press.
- [27] Dolphin D., (1978), "The Porphyrins V1: Structure and Synthesis, Part A", 1st Edition, Academic Press.
- [28] Rothmund, P. J. (1936), "A New Porphyrin Synthesis. The Synthesis of Porphin" *Journal of The American Chemical Society*, 58, 625–627.
- [29] Adler A. D., Longo F. R., Finarelli J. D., Goldmacher J., Assour J., Korkakoff L., (1967), "A Simplified Synthesis for meso-Tetraphenylporphin", *Journal of Organic Chemistry*, 32, 476.
- [30] Lindsey J. S., Schreiman I. C., Hsu H. C., Keaney P. C., Marguerettaz A. M., (1987), "Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins under Equilibrium Conditions", *Journal of Organic Chemistry*, 52, 827-836.
- [31] De Paula R., Faustino M. A. F., Pinto D. C. G. A., Neves M. G. P. M. S., Cavaleiro J. A. S., (2008), "Kinetic Study of meso-Tetraphenylporphyrin Synthesis Under Microwave Irradiation", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 45, 453-459.
- [32] Gradillas A., Campo C. D., Sinisterra J. V., Llama F. E., (1995), "Novel synthesis of 5,10,15,20-tetraarylporphyrins using high-valent transition metal salts", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 20, 2611-2613.
- [33] Mirafzal A. G., Bosse H. M., Summer J. M., (1999), "An efficient method for the synthesis of manganese(III)meso-tetraarylporphyrins", *Tetrahedron Letters*, 40 (4), 623-626.
- [34] Shargi H., Nejad A. R., (2003), "Phosphorus Pentachloride (PCl<sub>5</sub>) Mediated Synthesis of Tetraarylporphyrins", *Helvetica Chimica Acta*, 86 (2), 408-414.
- [35] Vignaud Y., Granet R., Krausz P., (2006), "An expeditious, solvent-free synthesis of meso-arylporphyrins using activated charcoal as a catalyst", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 10 (7), 937-941.
- [36] Chandra R., Tiwari M., Kaur P., Sharma M., Jain R., Dass S., (2000), "Metalloporphyrins—Applications and clinical significance", *Indian Journal of Clinical Biochemistry*, 15 (Suppl 1), 183–199.
- [37] Mulder M., (1996), "Basic Principles of Membrane Technology", 1st Edition, Springer Science & Business Media.
- [38] Baker R. W., (2004) "Membrane Technology and Applications", 2nd Edition, Wiley.

- [39] Kaykıoğlu G., (2010), "Anaerobik ön arıtma sonrası membran teknolojisi ile tekstil atıksularının geri kazanımının araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [40] Staiti P., Arico A. S., Baglio V., Lufrano F., Passalacqua E., Antonucci V., (2001), "Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells", *Solid State Ionics*, 145, 101-107.
- [41] Yan L., Hong S., Li M. L., Li Y. S., (2009), "Application of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research", *Separation and Purification Technology*, 66 (2), 347-352.
- [42] Jolivalt C., Brenon S., Caminade E., Mouglin C., Pontie M., (2000), "Immobilization of laccase from *Trametes versicolor* on a modified PVDF microfiltration membrane: characterization of the grafted support and application in removing a phenylurea pesticide in wastewater", *Journal of Membrane Science*, 180 (1), 103-113.
- [43] Kang G., Liu M., Lin B., Cao Y., Yuan Q., (2007), "A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol)", *Polymer*, 48 (5), 1165-1170.
- [44] Sainbayar A., Kim J. S., Jung W. J., Lee Y. S., Lee C. H., (2010), "Application of surface modified polypropylene membranes to an anaerobic membrane bioreactor", *Environmental Technology*, 22 (9), 1035-1042.
- [45] Yia Z., Zhua L., Chenga L., Zhua B., Xu Y., (2012), "A readily modified polyethersulfone with amino-substituted groups: Its amphiphilic copolymer synthesis and membrane application", *Polymer*, 53 (2), 350-358.
- [46] Castro K., Zander A. K., (1995), "Membrane Air Stripping Effects of Pretreatment", *Journal of American Water Works Association*, 87 (8), 53.
- [47] Aziz C. E., Fitch M. W., Linquist L. K., Pressman J. G., Georgiou G., Speitel G. E., (1995), "Methanotrophic biodegradation of trichloroethylene in a hollow fiber membrane bioreactor", *Environmental Science and Technology*, 29 (10), 2574-2583.
- [48] Dos Santos L. M., Livingston A. G., (1995), "Membrane-Attached for VOC wastewater treatment. II: Effect of biofilm thickness on performance", *Biotechnology and Bioengineering*, 47 (1), 90-95.
- [49] Pavasant P., Dos Santos L. M., Pistikopoulos E. N., Livingston A. G., (1996), "Prediction of optimal biofilm thickness for membrane-attached biofilms growing in an extractive membrane bioreactor", *Biotechnology and Bioengineering*, 52 (3), 373-386.

- [50] Keskiner Y., Ergas S. J., (2001), "Control of Ammonia and NO<sub>x</sub> Emissions Using a Nitrifying Membrane Bioreactor", Proceedings of 94th Annual Meeting and Exhibition of Air and Waste Management Association, 244-245, Orlando, FL, USA, 24-28 June.
- [51] Min K. N., Ergas S. J., Harrison J. M., (2002), "Hollow-Fiber Membrane Bioreactor for Nitric Oxide Removal", Environmental Engineering Science, 19, 575-583.
- [52] Liang S., Kang Y., Tiraferri A., Giannelis E. P., Huang X., Elimelech M., (2013), "Highly hydrophilic polyvinylidene fluoride (PVDF) ultrafiltration membranes via postfabrication grafting of surface-tailored silica nanoparticles", ACS Applied Materials and Interfaces, 5 (14), 6694-6703.
- [53] Akashi N., Kuroda S., (2015), "Preparation and characterization of Protein A-immobilized PVDF and PES membranes", eXPRESS Polymer Letters, 9 (1), 2-13.

## ÖZGEÇMİŞ

Osman Cahit DEMİRCİ, 1987 yılında Amasya'da doğdu. 2002-2005 yılları arasında Konya Meram Fen Lisesi'nde lise eğitimini aldı. Ardından 2005-2011 yılları arasında İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitim gördü. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Eğitimine başladı.