

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

**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK
GERÇEK NUMUNELERDEN BAZI FLAVONOİD
TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİME YILMAZ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

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



**POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK
GERÇEK NUMUNELERDEN BAZI FLAVONOİD
TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ALİME YILMAZ

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

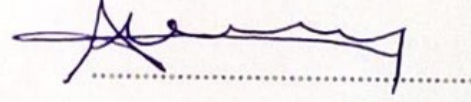
KABUL VE ONAY SAYFASI

ALİME YILMAZ tarafından hazırlanan “Polimer içerikli membranlar kullanılarak gerçek numunelerden bazı flavonoid türevlerinin taşınımı ve geri kazanımı” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 07.07.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

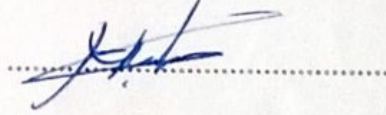
Danışman
Doç.Dr. Necip ATAR



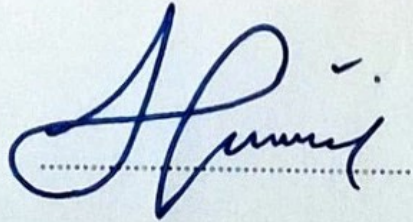
Üye
Prof. Dr. Hamza Korkmaz ALPOĞUZ
Pamukkale Üniversitesi



Üye
Doç. Dr. Mehmet Lütfi YOLA
İskenderun Teknik Üniversitesi



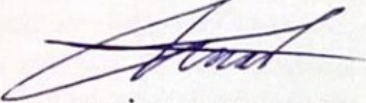
Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26/07/2017 tarih ve ..29/14.. sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

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



ALİME YILMAZ

ÖZET

POLİMER İÇERİKLİ MEMBRANLAR KULLANILARAK GERÇEK NUMUNELERDEN BAZI FLAVONOİD TÜREVLERİNİN TAŞINIMI VE GERİ KAZANIMI

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ALİME YILMAZ**

**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:DOÇ.DR. NECİP ATAR)**

DENİZLİ, TEMMUZ - 2017

Bu çalışmada, bir flavonoid türevi olan kuersetinin gerçek numunelerden; pekmez ve şalgamdan polimer içerikli membranlar kullanılarak taşınımı gerçekleştirilmiştir. Taşınım işleminin verimli ve etkili olabilmesi için, sentetik kuersetinin taşınımı yapılarak optimum polimer içerikli membranlar sentezlenmiştir. Polimer içerikli membranlarda, aliquidat 336 taşıyıcıyla, sentetik kuersetin asidik donör fazdan, pH 5 tampon çözeltisinin bulunduğu akseptör faza verimli bir şekilde transportu % 62 verimle gerçekleştirilmiştir. Polimer içerikli membranlarda, polimer destek maddesi olarak selüloz tri asetat (CTA), plastikleştirici olarak da 2-NPOE kullanılmıştır. Sentezlenen membranlar Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir.

Polimer içerikli membran kullanılarak sentetik kuersetin taşınım deneylerinde; membranın taşıyıcı konsantrasyonu, plastikleştirici türü ve konsantrasyonu, akseptör fazın pH'sı, donör fazın asit türü, donör fazın kuersetin konsantrasyonu taşıma verimine etkileri incelenmiştir. Tüm deneyler 10 gün süreyle her gün numune alınarak sürdürülmüştür. Deney verileri sonucunda sentetik kuersetin taşınımı için elde edilen optimum membran, gerçek numunelerden kuersetin taşınımı için kullanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELEER: Polimer içerikli membran, flavonoid, kuersetin

ABSTRACT

TRANSPORT AND RECOVERY OF SOME FLAVONOID DERIVATIVES FROM ACTUAL SAMPLES BY USING A POLYMER INCLUSION

MEMBRANES

MSC THESIS

ALİME YILMAZ

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

CHEMICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:ASSOC. PROF. NECİP ATAR)

DENİZLİ, JULY 2017

In this study, transportation of quercetin- which is a flavonoid derivative- was carried out by using polymer inclusion membranes from real samples; grape molasses and turnip. In order to obtain efficient and effective transport process, optimum polymer inclusion membranes were synthesized by transportation of synthetic quercetin. In polymer inclusion membranes, transportation of synthetic quercetin was done with aliquat 336 transporter, from acidic donor phase to acceptor phase with a pH 5 buffer solution with % 62 yield. Cellulose tri acetate (CTA) were used as polymer support material while 2-NPOE was used as a plasticizer material as well. Synthesized membranes were characterized by Atomic Force Microscope (AFM) & Scanning Electron Microscope (SEM).

Transportation of synthetic quercetin experiments by using polymer inclusion membrane, pH of acceptor phase, acid type and quercetin concentration for donor phase effects on transportation yield were investigated throughout this study. All of the experiments were carried out for ten days, by taking samples, every single day. Optimum membrane, which was obtained from the experimental outcomes of transportation of sythetic quercetin, was used for transportation of quercetin from real samples.

KEYWORDS: Polymer inclusion membrane, flavonoid, quercetin

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	2
1.2 Literatür Özetleri	3
2. KURAMSAL TEMELLER	6
2.1 Membranlar	6
2.1.1 Membranların Sınıflandırılması.....	7
2.1.2 Sıvı Membranlar	9
2.1.2.1 Sıvı Membranların Sınıflandırılması	10
2.1.2.1.1 Yığın Sıvı Membranlar (BLM).....	11
2.1.2.1.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar	13
2.1.2.1.3 Destekli (İmmobilize) Sıvı Membranlar	14
2.2 Polimer İçerikli Membranlar	16
2.2.1 Temel Polimerler	18
2.2.2 Taşıyıcılar	18
2.2.2.1 Temel Taşıyıcılar	19
2.2.2.2 Asidik ve Şelat Taşıyıcılar	19
2.2.2.3 Nötral ve Çözücü Taşıyıcılar	20
2.2.2.4 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar	21
2.2.3 Plastikleştiriciler	22
2.3 Membranlarda Taşınım Olayları	24
2.3.1 Polimer İçerikli Membranlarda Difüzyon.....	25
2.4 Flavonoidler.....	27
3. YÖNTEM	33
3.1 Taşınım Deneylerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.2 Kullanılan Cihazlar.....	33
3.3 Donör faz Kuersetin Çözeltilisinin Hazırlanması.....	34
3.4 Akseptör Faz Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması	34
3.5 Polimer İçerikli Membranların Sentezi	34
3.6 Kuersetin Taşınım Deneyleri.....	34
3.7 Elde Edilen Numunelerin Analizi	35
4. BULGULAR	37
4.1 Sentetik Kuersetin Taşınım Ön Denemeleri.....	37
4.2 Taşıyıcı Madde Miktarı Etkisi.....	39
4.3 Plastikleştirici Madde Türünün Etkisi	42
4.4 Plastikleştirici Madde Miktarı Etkisi.....	44
4.5 Donör Faz (Besleme) Asit Türü	46
4.6 Akseptör Faz (Alıcı) pH Etkisi.....	47
4.7 Donör Faz (Besleme) Kuersetin Derişiminin Etkisi.....	49

4.8	Membran Kararlılığı (Stabilite).....	51
4.9	Gerçek Numunelerden Flavonoid Taşınım Deneyleri.....	52
4.10	PIM'lerin Yüzey Karakterizasyonu.....	53
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	57
6.	KAYNAKLAR.....	59
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1: Membran sisteminin şematik olarak gösterimi.....	6
Şekil 2. 2: Asimetrik ve simetrik membranların enine kesitleri	8
Şekil 2. 3: Sıvı membranların sınıflandırılması.....	11
Şekil 2. 4: Yığın sıvı membranların şematik olarak gösterimi	12
Şekil 2. 5: Yığın sıvı membran taşıma sistemlerinde kullanılan hücre tipleri..	12
Şekil 2. 6: Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi	13
Şekil 2. 7: Destekli sıvı membran sisteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2. 8: Deney çalışmalarımızda sentezlenen PIM	17
Şekil 2. 9: PIM’de donör fazdan akseptör faza taşınım olayının şematik olarak gösterimi.....	26
Şekil 2. 10: Temel flavonoid yapısı.....	28
Şekil 2. 11: Başlıca flavonoid alt sınıf yapıları.....	29
Şekil 2. 12: Kuersetin flavonol yapısı	30
Şekil 2. 13: Kalkon ve auronoid sınıflarına ait yapılar	30
Şekil 2. 14: İsoflavonoidlerin alt sınıf yapıları	31
Şekil 2. 15: Neoflavonoidlerin alt sınıflarına ait yapılar	32
Şekil 3. 1: Taşınım deneylerinde kullanılan deney düzeneği	35
Şekil 3. 2: Kuersetin derişimlerine göre GC-MS kalibrasyon eğrisi	36
Şekil 4. 1: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % grafiği	39
Şekil 4. 2: Farklı taşıyıcı miktarlarına karşılık akseptör faza taşınan QR % grafiği	40
Şekil 4. 3: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % grafiği	41
Şekil 4. 4: Farklı plastikleştirici türlerine karşı akseptör faza geçen QR % değerleri.....	43
Şekil 4. 5: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % değerleri.....	44
Şekil 4. 6: 2-NPOE miktarlarına karşı akseptör faza taşınan QR % değerleri.....	45
Şekil 4. 7: Asit türlerine karşı akseptör faza taşınan QR % değerleri	46
Şekil 4. 8: pH değerlerine göre akseptör faza geçen QR % değerleri	48
Şekil 4. 9: pH 4 akseptör fazında zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza geçen QR % değerleri	49
Şekil 4. 10: ppm değerlerine göre akseptör faza taşınan QR % değerleri	50
Şekil 4. 11: Setlere göre akseptör faza taşınan QR % değerleri	52
Şekil 4. 12: Boş membran AFM görüntüsü	54
Şekil 4. 13: Taşıyıcı içeren optimum membran AFM görüntüsü	54
Şekil 4. 14: Boş membran SEM görüntüsü	55
Şekil 4. 15: Taşıyıcı içeren optimum membran SEM görüntüsü	55

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2. 1: PIM çalışmalarında kullanılan temel taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri	19
Tablo 2. 2: PIM çalışmalarında kullanılan asidik ve şelat taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri	20
Tablo 2. 3: PIM çalışmalarında kullanılan nötral ve çözücü taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri	21
Tablo 2. 4: PIM çalışmalarında kullanılan makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri	22
Tablo 2. 5: PIM uygulamalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler ve fiziksel özellikleri	23
Tablo 2. 6: Siyah çay, Ihlamur, Adaçayı, Kuşburnu, Şalgam ve Pekmezin flavonoid içerikleri	32
Tablo 3. 1: GC/MS deneysel koşulları	36
Tablo 4. 1: Sentetik kuersetin taşınım ön denemeleri	38
Tablo 4. 2: Farklı taşıyıcı miktarlarıyla yapılan deney sonuçları.....	40
Tablo 4. 3: 0,025 mL taşıyıcı miktarıyla yapılan deney sonuçları	41
Tablo 4. 4: Farklı plastikleştirici türleriyle yapılan deney sonuçları.....	42
Tablo 4. 5: 2-NPOE plastikleştirici maddesiyle yapılan deney sonuçları.....	43
Tablo 4. 6: Farklı miktarlarda 2-NPOE ile yapılan deney sonuçları.....	45
Tablo 4. 7: Farklı donör faz asit türüyle yapılan deney sonuçları.....	46
Tablo 4. 8: Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları	47
Tablo 4. 9: pH 4 akseptör faz ile yapılan deney sonuçları	48
Tablo 4. 10: Farklı QR derişiminde donör faz kullanılarak yapılan deney sonuçları.....	49
Tablo 4. 11: 5 ppm QR içeren donör fazı kullanılarak yapılan deney sonuçları.....	50
Tablo 4. 12: Setlere göre deney sonuçları	51
Tablo 4. 13: Gerçek numunelerden flavonoid taşınım deney sonuçları	53

SEMBOL LİSTESİ

2-NPOE	: 2-Nitrofenil oktil eter
2-NPPE	: 2-Nitrofenil pentil eter
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AKS	: Akseptör faz
BLM	: Yığın sıvı membran
CTA	: Selüloztriasetat
D	: Donör faz
DCM	: Diklorometan
ELM	: Emülsiyon sıvı membran
GC/MS	: Gaz Kromatografisi/ Kütle
H₂SO₄	: Sülfürik asit
H₃PO₄	: Fosforik asit
HCl	: Hidroklorik asit
KCl	: Potasyum klorür
PIM	: Polimer içerikli membran
PVC	: Polivinil Klorür
QR	: Kuersetin
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SLM	: Destekli sıvı membran
T2EHP	: Tris(2-etil hekzil) fosfat
TBEP	: Tris(2-bütoksi etil) fosfat
TOMA-Cl	: Trioktilmetilamonyumklorür
TOMA-DBP	: Trioktilmetilamonyumdibütilfosfat
TOMA-DHP	: Trioktilmetilamonyumdihekzedekilfosfat
M	: Molarite
ppm	: Milyonda bir birim

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamda bilgisini ve desteğini esirgemeyen her zaman yanımda olan danışman hocam Sayın Doç.Dr. Necip ATAR'a, deneysel çalışmalarım boyunca engin bilgisinden yararlandığım hocam Sayın Doç.Dr. Mehmet Lütfi YOLA'ya, yoğun temposuna rağmen her zaman yanımda olan, sonsuz ilgi, emek ve sabır gösteren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen hocam Sayın Canan ONAÇ'a, tüm yardımları, desteği ve güleryüzüyle güzel bir çalışma ortamı yaratan laboratuvar arkadaşım Duygu ATAMAN'a, tez çalışmam sürecinde dostluğuyla hep yanımda olan arkadaşım Ceren KARAMAN'a çok teşekkür ederim.

Son olarak her zaman yanımda olan tek ve en değerli varlığım; aileme sonsuz teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Antioksidanlar, serbest radikalleri nötralize ederek insan sağlığına olan olumsuz etkilerini azaltan, vücut hücreleri tarafından üretildiği gibi gıdalardan da alınabilen kimyasal bileşiklerdir. C, E, A vitaminleri gibi bitki ve sebzelerde bulunan; fenolik asitler, selenyum, çinko gibi mikro elementlerdir (Kır ve Yünlü 2016). Yapılan araştırmalara göre, antioksidanların insan kanser hücre bölünmesi üzerine anti proliferatif etki, alkol dehidrogenaz ve ksantin oksidaz gibi enzimler üzerinde ise inhibe edici etki gösterdiği saptanmıştır (Guerra ve diğ. 2000, Chen ve diğ. 2001).

Flavonoidler; bitkilerde bulunan en önemli antioksidanlardır. Pek çok besin maddesinin tat ve renginde belirleyici rol oynayan flavonoidler geniş yapı ve özellikleriyle son zamanlarda oldukça ilgi çeken bir araştırma konusudur. Meyve, sebze, çay gibi yaygın olarak tüketilen gıdalarda bol miktarda bulunan flavonoidler; koroner kalp hastalıkları, kanser gibi ciddi hastalıklara karşı engelleyici bir rol oynamaktadırlar (Çapanoğlu ve Boyacıoğlu 2009). Flavonoidlerin saflaştırılması, sentezi, biyokimyası, biyoyararlılığı, doğada dağılımları hakkındaki akademik ve uygulamalı bilim alanlarındaki çalışmalar günden güne artmaktadır (Hazer ve diğ. 2017).

Sentetik antioksidanların, toksik etki göstermeleri, yüksek üretim maliyetleri gibi nedenlerden dolayı doğal antioksidanların kullanımına olan ilgi artmıştır (Ergüt 2015). Fizyolojik etkileri bilinen yeşil çay ve böğürtlen gibi doğal ekstraktlarının yağ sistemlerindeki antioksidan etkileriyle ilgili de pek çok çalışma mevcuttur (Frankel 2007).

Fenolik bileşiklerin bitkilerden ayrılması ve saflaştırılması için araştırmacılar sürekli olarak daha ekonomik ve daha verimli yöntemler geliştirmektedir (Cai ve diğ. 2010, Victorio ve diğ. 2010). Bu yöntemlerden en sık kullanılanları; sokslet, katı-sıvı, geri akışlı ve süperkritik akışkan ekstarksiyonu gibi ayırma yöntemleridir. Ancak bu yöntemler, işletimi zor, fazla çözücü gerektiren ve bunun yanı sıra uzun ekstraksiyon sürelerinde dahi oldukça düşük verimin alındığı uygulamalardır (Chen ve diğ. 2017).

Membran teknolojisi; yeni gelişen ve yaşamımızda önemi giderek artan bir teknolojidir. Membran uygulamalarının kökeni 18. yüzyılın ortalarına dayanmasına rağmen; sentetik membranların endüstriyel uygulamalarında önemli atılımlar 1960'larda yapılmıştır. Yaklaşık 50 yıllık hızlı bir gelişmeyle, bugün; su, süt ürünlerinin artımı ve saflaştırılması, deniz ve tuzlu suyun tuz giderimi, atık suyun geri kullanımı, yiyecek içecek üretimi, gaz ve buhar ayrılması, enerji dönüşümü ve depolanması, hava kirliliği kontrolü ve zararlı sanayi atık iyileştirilmesi, hemodiyaliz, protein ve mikroorganizma ayrılması gibi pek çok endüstriyel uygulamalarda çeşitli membran prosesleri kullanılmaktadır. Membran teknolojisi, çevre koruma ve halk sağlığı, sürdürülebilir büyüme için yeni teknolojilerin sağlanması gibi alanlarda üretim proseslerini tekrar yapılandırma konusundaki imkânları artırmıştır. Özgün ve gelişmiş membran malzemelerinin geliştirilmesiyle membranların; daha iyi kimyasal, termal ve mekanik özelliklere sahip olmasıyla, seçici geçirgen özelliklerinin artmasıyla, işletme ve sermaye maliyetini düşürmesiyle membran teknolojisi uygulamaları hala genişlemektedir (Wang ve diğ. 2011).

Son yıllarda, distilasyon, kristalizasyon, sıvı ekstraksiyonu gibi geleneksel ayırma teknikleri; moleküler ve parçacık karışımlarının ayrılmasında yarı geçirgen membranların kullanılması ile daha da gelişmiştir. Membran prosesleri; bileşiminde kullanılan kimyasallara, taşınımındaki sürücü kuvvetlere ve taşınımı hedeflenen kimyasallara göre farklılık göstermektedir. Membran ayırma prosesleri işleyişlerine ve uygulamalarına göre farklılık gösterse de geleneksel ayırma tekniklerine göre membran proseslerinin tümü daha hızlı, daha ekonomik, daha verimlidir. Membran ayırma işlemleri; sıcaklığa duyarlı çözeltilerin zarar görebilmesi ya da kimyasal değişime uğrayabilmesi ihtimali göz önünde bulundurularak genellikle ortam sıcaklığında sürdürülür (Noble ve Stern 1995).

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Polimer içerikli membranlar (PIM); uzun süreli stabilite, yüksek seçicilik özelliği, kolay kurulumu, ekonomik olmaları ve istenilen şartlara göre tasarlanabilmeleriyle son zamanlarda üzerinde oldukça fazla araştırma yapılan ayırma tekniklerinden biri olmuştur. PIM'ler metallerin ve organik moleküllerin ayrılmasında

sıklıkla kullanılmaktadır. PIM; polimer destek maddesi, plastikleştirici ve organik bir taşıyıcıdan oluşan seçici gerçigen bir bariyerdir (Ersöz 2007).

Flavonoidlerin antioksidan özelliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır (Aydın 2015, Aksoy 2016). Böylesine faydalı bir maddenin gerçek numuneden yüksek verimle elde edilmesi oldukça önemlidir. Çalışmamızda iyonik taşıyıcı kullanılarak hazırlanan polimer içerikli membranlar yardımıyla flavonoidlerin eldesi amaçlanmaktadır. Polimer içerikli membranlar kullanılarak flavonoid taşınımı ile ilgili literatürde yeterli araştırma bulunmamakta olup çalışmamızın gelişmesiyle literatüre katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Flavonoidlerin polimer içerikli membranlarla taşınımı ve eldesi çalışmamıza özgünlük kazandıracaktır.

Bu çalışmada iyonik bir taşıyıcı olan Aliquat 336 kullanılarak gerçek numuden, bir flavonoid türevinin polimer içerikli membranlar kullanılarak akseptör faza taşınımı amaçlanmıştır. Yapılan deneyler boyunca optimum membran bileşimini elde edebilmek için; membran içeriğinde kullanılacak plastikleştirici türü ve miktarı, kullanılacak Aliquat 336 taşıyıcı miktarı belirlenmiştir. Taşınım deneylerinin verimli olabilmesi için ise; akseptör fazın pH değeri, donör fazın flavonoid derişimi ve asit türü etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen optimum membran ve taşınım değerlerinden yola çıkılarak pekmez ve şalgamdan flavonoid taşınımı hedeflenmiştir. Sentezlenen optimum membranların; atomik kuvvet mikroskopu (AFM), taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak karakterize edilmesi hedeflenmiştir.

1.2 Literatür Özetleri

Polimer içerikli membranlar kullanılarak; organik maddelerin ekstraksiyonu ve taşınımı ile ilgili araştırmalar son zamanlarda hız kazanmıştır. Literatür özetlerinde; PIM kullanılarak organik bileşik taşınım çalışmalarına yer verilmiştir.

Smith ve Riggs (1996); karbonhidratların PIM ile taşınımını incelemişlerdir. PIM hazırlanmasında; temel polimer olarak CTA, plastikleştirici olarak 2-NPOE, TBEP taşıyıcı olarak da Aliquat 336 kullanmışlardır. Taşıyıcı miktarındaki artışın membranın sakkarit geçirgenliğini arttırdığı, ayrıca membranın haftalarca kullanıldıktan sonra bile kararlılığının oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir. Yapılan

çalışmada taşıyıcı miktarının artırılmasıyla fruktoz akısının yüksek oranda arttığını görmüşlerdir. Ayrıca CTA bazlı PIM'lerde taşınım boyunca saydam bir yapıda olduğu, PVC bazlı PIM'lerin ise opak duruma geçtiği belirlenmiş, oldukça düşük şeker geçirgenliği göstermiştir. Bu nedenle CTA polimeri, inert bir polimer destek maddesi olmasının yanısıra, PVC'nin aksine su moleküllerini absorblayarak membranın hidrat halde bulunmasına olanak sağlayabildiği görülmüştür.

Munro ve Smith (1997); CTA temel polimeri ve yüksek miktarda Aliquat 336 taşıyıcısı kullanarak hazırladıkları polimer içerikli membran kullanarak fenilalanin, lösin ve alanin amino asitlerinin taşınımını hedeflemişlerdir. TOMA-Cl içeren ve içermeyen membranlarda gerçekleştirilen taşınımlarda; TOMA-Cl yokluğunda aminoasit taşınımının oldukça az olduğu, yeterli TOMA-Cl içeren PIM'lerde ise aminoasit taşınımının oldukça fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca; membran kalınlığının da aminoasit taşınımında oldukça düşüğe neden olduğunu belirtmişlerdir.

Smith ve Riggs (1997) yaptıkları bir başka çalışmada ise; TOMA-Cl taşıyıcı içeren polimer içerikli membranlardan sakkarit taşınımını ve ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Ağırlıkça %20 oranında CTA, %40 oranında TBEP ve 2- NPOE, %40 oranında TOMA-Cl içeren PIM'ler kullanarak; nötr moleküller olan fruktoz, glikoz ve sükrozun yarışmalı taşınımını incelemişlerdir. Elde edilen bulgularda fruktozun en yüksek akıya, sükroz ve glikozun ise birbirine yakın akılara sahip olduğunu gözlemişlerdir. Smith ve Riggs bu durumu molekül boyutuna bağlamışlardır. Ancak bir dissakkarit olan sükroz en büyük molekül boyutuyla, en düşük akıya sahip olmuştur. Monosakkarit olan glikoz ve fruktoz ise daha küçük boyutta ancak birbirinden tamamen farklı akılara sahip olduğu belirlenmiştir. Taşınım olayındaki bu durum, sterik etki ile ilişkilendirilmiştir.

Cattrall ve diğ. (1998) yaptıkları çalışmada; PVC bazlı PIM ile Au(III) metalinin hidroklorik asit çözeltisinden Aliquat 336 taşıyıcıyla taşınımını incelemişlerdir. Taşınımın kolay ve etkin olabilmesi için tiyoüre akseptör faza sıyırıcı ajan olarak eklenmiştir. Ancak; tiyoüre akseptör fazdan donör faza geçerek Au(III) ile kompleks oluşturmuş ve taşınımı engellemiştir. Bu çalışmadan yola çıkarak; Kolev ve diğ.(2000) tiyoürenin; Aliquat336/PVC PIM kullanılarak, cam difüzyon hücrelerinde; 0,25 M tiyoüre, HCl ve KCl çözeltisini içeren donör ve 0,29 M HCl akseptör fazda taşınımını daha detaylı şekilde incelemişlerdir. Farklı derişimlerde Aliquat 336 taşıyıcısı

kullanılarak, tiyoürenin difüzyon katsayısı; geliştirilen matematiksel yöntem ile belirlemiştir. Yapılan gözlemler sonucu, tiyoürenin Aliquat 336 ile herhangi bir kimyasal etkileşiminin olmadığı ancak tiyoürenin Aliquat 336 içinde oldukça iyi çözüldüğü belirlenmiştir. Bu durum, tiyoürenin taşınımında önemli bir rol oynadığını belirtmişlerdir.

Smith ve diğ. (2001) yaptıkları bir çalışmada; farklı taşıyıcı türleri içeren PIM'lerde glikoz ve sükroz taşınımını incelemiştir. Membran içeriğinde CTA, 2-NPOE kullanılmış ve miktarları sabit tutulmuştur. Taşıyıcı olarak; TOMA-Cl, TDMA-C, TOMA-DBP, TOMA-DHP kullanılmıştır. Elde edilen kinetik verilerin tümünde diskarrit olan sükrozun difüzyon katsayısının, monosakkarit olan glikozdan her zaman düşük olduğu görülmüştür. Bunun durum ise sakkaritlerin molekül boyutuyla ilişkilendirilmiştir.

Matsumoto ve diğ. (2012), Aliquat 336, Cyphos IL -101, 102 taşıyıcılarıyla sentezledikleri PVC bazlı polimer içerikli membranları kullanarak, laktik asidin taşınımını incelemiştir. Elde ettikleri geçirgenlik oranlarına göre Aliquat 336 taşıyıcının en uygun taşıyıcı olduğunu belirlemiştir. Polimer içerikli membranların sıvı membranlara göre daha kararlı olduğunu kanıtlamışlar, endüstriyel uygulamalarda da uygulanabilir bir ayırma prosesi olduğunu belirtmişlerdir.

Manzak ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmada; CTA temel polimeri, 2-NPPE plastikleştiricisi, Aliquat 336 taşıyıcıyla oluşturdukları PIM'leri kullanarak sodyum humat çözeltisinden humik asidin ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Sıyırma çözeltisinin tipi ve konsantrasyonu, donör ve akseptör faz karıştırma hızı parametrelerinin ekstraksiyon verimine etkisini incelemişler, %25 verimle humik asit taşınımını sağlamışlardır.

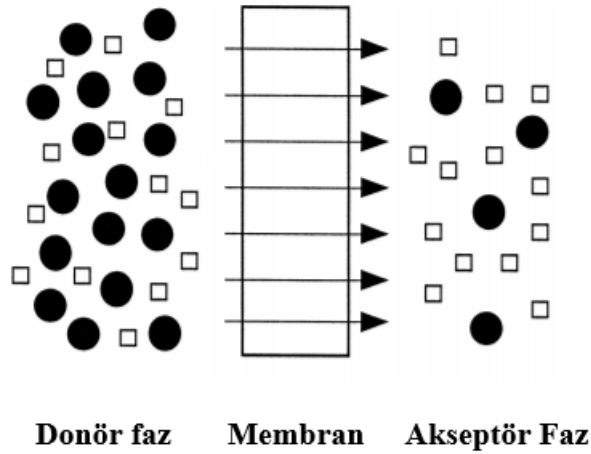
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Membranlar

Membran genel bir ifadeyle; iki faz arasındaki seçici bariyer olarak tanımlanabilir (Mulder 1996). Bir başka tanım ise; iki yığın faz arasında bulunan ara faz, membran olarak adlandırılmaktadır. Ara faz olan membran homojen ya da heterojen fazda olabilir (Ho 1992).

Bir membranda; kütle transferinin meydana geldiği faz; donör ya da besleme faz, akışın olduğu faz ise akseptör ya da süzüntü faz olarak adlandırılmaktadır. Kütle transferinin gerçekleşebilmesi için; akışı gerçekleştirecek bir kuvvetin uygulanması gerekir. Gerçekleşen akış ve uygulanan kuvvet arasındaki ilişki, membranın yapısı tarafından belirlenir

Membranın geçirgenliği; membrandan geçen türlerin mutlak hızı, membranın seçiciliği ise; iki farklı türün hızlarının oranı olarak tanımlanabilir Membran sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 2.1’de sunulmuştur. (Cordero ve diğ.1999).



Şekil 2. 1: Membran sisteminin şematik olarak gösterimi

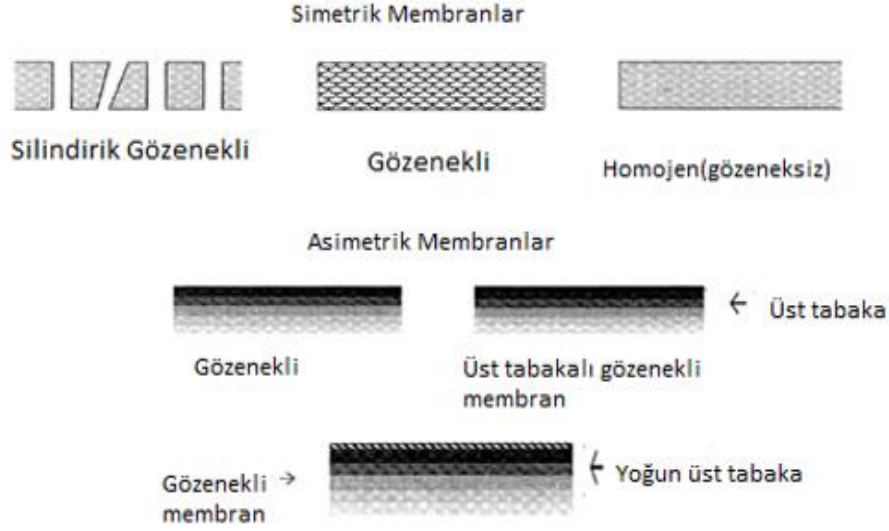
2.1.1 Membranların Sınıflandırılması

Bir membran ince, kalın; homojen ya da heterojen yapıda olabilir. Ek olarak, doğal ya da sentetik, nötr ya da yüklü olabilir. Farklı bakış açılarına göre membranlar farklı şekillerde sınıflandırılabilir. İlk sınıflandırma; doğa tarafından yapılarak, doğal (biyolojik) ya da sentetik membranlar olarak yapılan sınıflandırmadır.

Her canlı hücrede bulunan ve yaşam için büyük önem taşıyan doğal (biyolojik) membranlar, sentetik membranlardan yapı ve işlev olarak oldukça farklıdır (Doğan 2007). Doğal (biyolojik) membranlar; canlı ve cansız membranlar olarak iki gruba ayrılırlar. Canlı membranlar yaşam için önemli bir yere sahipken, cansız membranlar özellikle ilaç ve biyomedikalde kullanılan ayırma işlemlerinde giderek artan bir öneme sahiptir.

Diğer bir sınıflandırma yapısal olarak yapılabilir. Çünkü membran yapısı, ayırma mekanizmasını ve uygulamasını belirler. Sentetik katı membranlar yapısal olarak asimetric ve simetric membranlar olarak sınıflandırılabilir. Asimetric ve simetric membranların daha detaylı sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir. Simetric membranların (gözenekli ya da gözeneksiz) kalınlığı yaklaşık olarak 10 ile 200 µm arasında değişir. Kütle transferine karşı direnci, membran kalınlığı belirler. Membran kalınlığındaki azalma geçirgenlik hızını artırır.

Asimetric membranlar kalınlığı 0.1µm ile 0.5 µm arasında değişen, kalınlığı 50 µm ile 150 µm arasında gözenekli, çok yoğun bir üst tabakayla desteklenir. Bu tür membranlar yoğun tabakanın yüksek seçiciliği ve ince tabakanın yüksek geçirgenliğini bir arada bulundurur. Kütle transferine karşı direnç genellikle ince tabaka tarafından belirlenir. Asimetric bir membran türü olan kompozit membranların alt ve üst tabakaları farklı polimerik malzemelerden oluşmuştur. Her bir tabaka ayrı ayrı optimize edilebilir.



Şekil 2. 2: Asimetrik ve simetrik membranların enine kesitleri

Sentetik membranlar ise; organik (polimerik ya da sıvı) ve inorganik (seramik, metal) membranlar olarak sınıflandırılabilir (Mulder 1996).

Polimerler, membran sentezinde oldukça büyük önem taşımaktadır. Polimerlerin; molekül ağırlığı, kimyasal ve fiziksel özellikleri, termal özellikleri, geçirgenlik değerleri (permeability), zincir esnekliği, kimyasal yapısı, polimerdeki zincir etkileşimleri, kristalin ve amorf bölge düzeyleri gibi parametreler, elde edilen membran özelliklerini oldukça etkilemektedir. Membran yapımında polimerik yapı olarak farklı kimyasal yapılardaki homopolimerler, kopolimerler veya bunların değişik karışımları kullanılmaktadır (Doğan 2007).

İnorganik malzemeler, polimer malzemelere nazaran daha üstün kimyasal ve termal özelliklere sahip olmasına karşın, membran malzemesi olarak kullanımı kısıtlıdır. Son zamanlarda mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon alanlarında uygulamaları artmıştır. İnorganik membranlarda sıklıkla kullanılan malzemeler; seramik, cam, metal (karbon içerikli) ve zeolittir.

Metalik membranlar; paslanmaz çelik, tungsten gibi metal tozlarının sinterlenmesiyle elde edilirler. Seramik membranlar ise; alüminyum, titanyum, silisyum ya da zirkonyum gibi metallerin, oksit, nitrit ya da karpit gibi ametalin birleşmesiyle oluşur. Seramik membranlara örnek olarak alüminyum oksit ya da alümina (Al_2O_3) ve zirkonyum oksit ya da zirkonya (ZrO_2) verilebilir. Bu membranlar,

sinterlenme ya da sol jel prosesleriyle üretilebilir. Cam; seramik malzeme olarak da düşünülebilir. Cam membranlar (silikon oksit ya da silika, SiO₂) katı-sıvı ekstraksiyonu ile elde edilebilir.

Zeolit membranlar; oldukça dar gözenekleri olan gaz ayırma ve pervaporasyon uygulamalarında kullanılan yeni ve gelişmekte olan membran türüdür (Mulder 1996).

2.1.2 Sıvı Membranlar

Endüstriyel işlemlerde, farklı türlerin oluşturduğu kompleks karışımların birbirinden ayrılması önemli bir yer tutmaktadır. Sıvı ekstraksiyon işlemi, sulu çözeltilerden metal iyonlarının ayrılmasında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemde, organik çözeltilerin fazla kullanılması ile oluşan klorlanma sorunu oldukça fazla karşılaşılan bir problemdir. Bu nedenle günümüzde, sıvı membran teknolojisi oldukça önem kazanmıştır. Sıvı membran uygulamalarının son derece seçici olmasından dolayı; günümüzde endüstride kullanımıyla ilgili araştırmalar hızla artmaktadır. Ancak endüstriyel olarak kullanımı konusundaki en büyük problem sıvı membranların kararsızlığıdır. Gözeneklerin zarar görmesi, basınç farklılığı, şiddetli çalkantı sonucu meydana gelen bu durum taşıma işlemlerinin etkisiz ve hatta imkânsız olmasına yol açmaktadır.

Sıvı membran taşıma sistemlerinde, taşınan madde konsantrasyonu, donör fazda taşıma süresi boyunca yüksektir, her iki fazın pH değerleri de birbirinden farklı tutulmaktadır. Besleme fazında, asidik karakterde metal ve tuzlarının çözeltisi, alıcı faz belirli pH değerindeki sulu çözeltilerdir (Başhoğlu 2012).

Sıvı membran sistemleri, donör (besleme) fazıyla ve akseptör (alıcı) fazla karışmayan, iki sıvı ya da gaz arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak görev yapan bir sıvıyı içermektedir (Kislik 2010). Besleme (donör) ve akseptör (alıcı) fazlarla karışmayan, taşınmak istenen maddeyle hızlı ve tersinir bir reaksiyona giren sıvılar membran malzemesi olarak kullanılabilirler (Bartsch ve Way 1996).

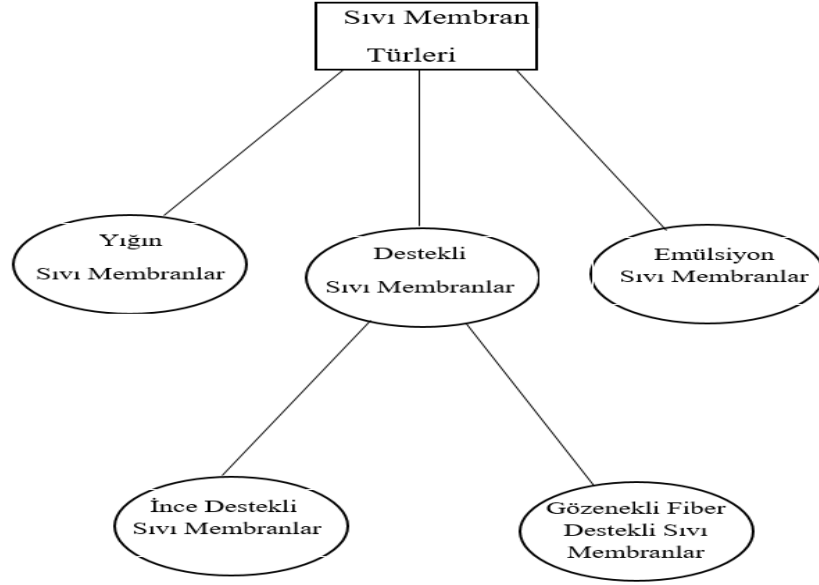
Sıvı membran sistemleri, analitik, inorganik ve organik kimya; kimya mühendisliği, biyoteknoloji, biyomedikal mühendisliği ve atıksu artımı gibi alanların

araştırma konusudur. Bu disiplinlerle birlikte, sıvı membran teknolojisi; gaz ayırma işlemleri, değerli ve toksik metallerin geri kazanımı, fermantasyon ürünlerinin geri kazanımı ve diğeri biyolojik işlemler gibi çok çeşitli alanlarda uygulanmaktadır. Sıvı membran taşınımı ifadesi; sıvı sıvı ekstraksiyon ve membran ayırma işlemlerinin tek bir basamakta birleştirilmesini kapsamaktadır (Kislik 2010).

Sıvı membranlardaki taşınım olaylarının etkinliği ve seçiciliği; membranda kullanılan taşıyıcı çeşidiyle önemli şekilde artabilmektedir. Farklı katılar bir sıvı içinde, farklı çözünürlük ve difüzyon katsayılarına sahiptirler. Geçirgenlik katsayısı olarak bilinen difüzyon katsayısının ve çözünürlük katsayılarının çarpımı, katı akısıyla doğru orantılıdır. Geçirgenlik katsayısındaki farklılıklar; sabit sürücü kuvvetler altında katıların birbirlerinden ayrımını meydana getirmektedir. Sıvılardaki difüzyon katsayılarının polimerlerdeki difüzyon katsayılarından yüksek olmasından dolayı, sıvı membranlar kullanılarak daha yüksek akılar sağlanabilir (Bartsch ve Way 1996).

2.1.2.1 Sıvı Membranların Sınıflandırılması

Sıvı membranlar pek çok farklı şekilde sınıflandırılabilir. Modül konfigürasyonlarına, taşıma mekanizmalarına, uygulama alanlarına, taşıyıcı tiplerine ve membran destek maddelerine göre sınıflandırma yapılabilmektedir (Kislik 2010). Sıvı membranların modül konfigürasyonlarına göre sınıflandırması Şekil 2.3'te verilmiştir (Sastre ve diğ. 1998).

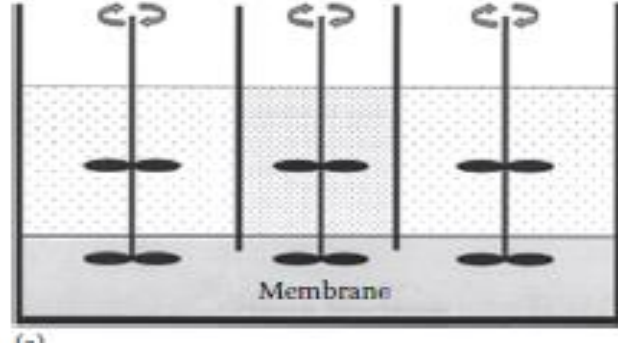


Şekil 2. 3: Sıvı membranların sınıflandırılması

Sıvı membranlar modül konfigürasyonlarına göre incelendiğinde, üç farklı sıvı membran türü ön plana çıkmaktadır. Bunlar; yığın sıvı membranlar (BLM), destekli ya da immobilize membranlar (SLM ya da ILM) ve emülsiyon sıvı membranlar (ELM) dır (Kislik 2010).

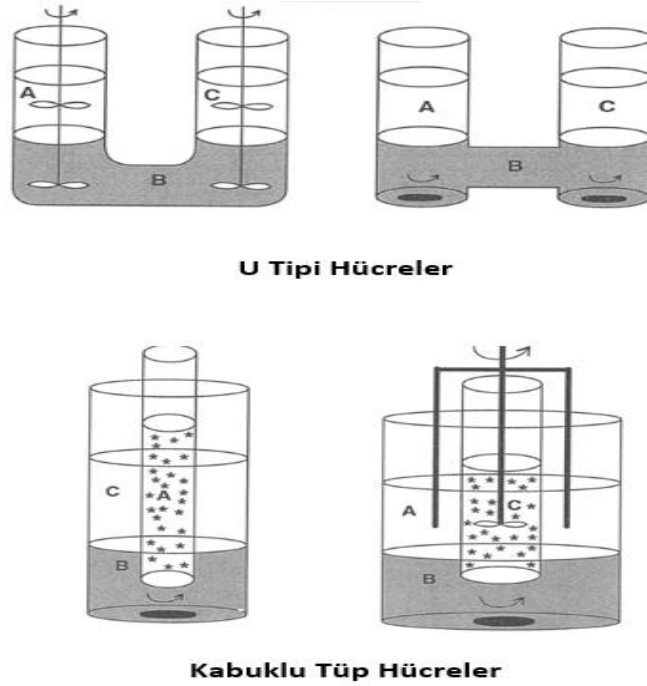
2.1.2.1.1 Yığın Sıvı Membranlar (BLM)

Yığın sıvı membranlar (BLM); besleme ve alıcı fazları birbirinden ayıran ve bu fazlarla karışmayan, yığın organik fazdan oluşmaktadır. Yığın sıvı membranlarda, besleme ve alıcı faz, sıvı membrandan mikrogözenekli yapılarla ayrılabilirdiği gibi, model konfigürasyonu katmanlı olan sıvı membranlar şeklinde de olabilmektedir. Yığın sıvı membranlarda, kütle transferi bir ya da iki fazın birden mekanik olarak karıştırılmasıyla artmaktadır. BLM'nin şematik olarak gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir (Sastre ve diğ. 1998).



Şekil 2. 4: Yığın sıvı membranların şematik olarak gösterimi

Şekil 2.5'te yığın sıvı membran taşıma deneylerinde kullanılan U tipi ve kabuklu tüp hücreler gösterilmiştir. Yığın sıvı membran düzeneklerinin basit kuruluşu, taşıma çalışmalarında kolaylık sağlamaktadır (Bartsch ve Way 1996).



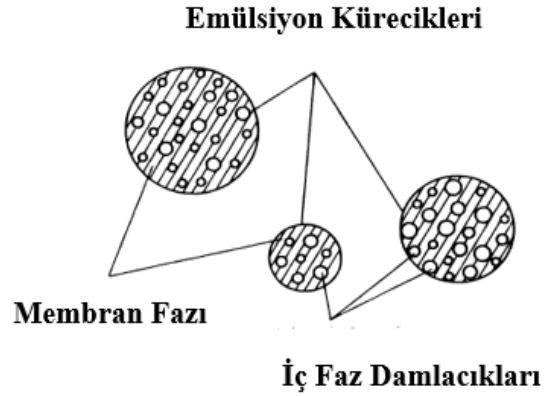
Şekil 2. 5: Yığın sıvı membran taşıma sistemlerinde kullanılan hücre tipleri

Pek çok araştırmacı bugüne kadar katmanlı BLM üzerine yoğunlaşmış, taşıma ve seçiciliğinin uygulamalardaki verimsizliğini test etmişlerdir (Kislik 2010). Düşük ara yüzey alanı ve düşük kütle transfer hızı, sistem stabilitesinin düşük olması, fazların karıştırılması anında türbülans oluşması, membran kalınlığına bağlı olarak taşınım veriminin düşük olması, endüstriyel boyutta kullanımında fazla miktarda organik

maddeye ihtiyaç olması, ayırma işleminin nispeten uzun sürmesi yığın sıvı membran sistemlerinin en büyük dezavantajlarıdır (Sastre ve diğ. 1998). Bu nedenlerle; BLM sistemleri daha çok taşınım mekanizması ve membranda kullanılan taşıyıcı yapısının, taşınım verimi ve seçiciliği üzerindeki etkisini inceleyen çalışmalarda kullanılmaktadır. BLM'nin endüstriyel uygulamalarda kullanım potansiyeli diğer membran türlerine göre azdır (Başhoğlu 2012).

2.1.2.1.2 Emülsiyon Sıvı Membranlar

Emülsiyon sıvı membranlar ilk olarak Li tarafından 1968 yılında keşfedilmiştir (Bartsch ve Way 1996, Baker 2004). Emülsiyon sıvı membran sistemleri, içteki alıcı fazın, sıvı membran fazının içinde dağılarak emülsiyon formuna gelmesiyle hazırlanırlar. ELM sistemleri genellikle birbirine karışmayan iki faz arasında bir emülsiyon oluşturulmasıyla hazırlanır. Ekstraksiyonun başlamasıyla emülsiyon faz sürekli bir üçüncü faz içinde dağılır. Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilen ELM sistemlerinde, sıvı fazdan oluşan membran fazı içte olan damlacıklı emülsiyonu dıştaki sürekli fazdan ayırır.



Dış, Sürekli Faz

Şekil 2. 6: Emülsiyon sıvı membran sistemlerinin şematik gösterimi

Sıvı membran fazı sulu ya da organik fazda olabilir. Ancak literatürde genellikle su/yağ emülsiyon sistemleri üzerine çalışmalar yapılmıştır (Bartsch ve Way 1996). Bu sistemlerde; çözgen taşıyıcı ve sıvı ürün çözültüsü birlikte su/yağ emülsiyonu oluştururlar. Oluşan su/yağ emülsiyonu besleme fazında tekrar emülsiyonlaşarak, su/yağ/su emülsiyon sistemini oluşturur. Taşıyıcı çözültüsü olan yağ fazı, emülsiyon damlacıkları oluşturularak besleme fazını ürün fazından ayırır. Taşınmak istenen madde (süzüntü) iç faz emülsiyon damlacıklarında toplanır. Sistem dengeye ulaşır (Sastre ve diğ. 1998) yeterli miktarda süzüntü ekstrakte olduktan sonra, damlacıklar besleme çözültüsünden ayrılır, emülsiyon bozulur. Organik taşıyıcı faz, biriken ürün fazından ayrılır ve tekrar tekrar kullanılabilir (Baker 2004). Emülsiyon sistemi, istenen maddenin içteki alıcı faza taşınımı esnasında oluşacak kayma gerilimine karşı koyacak şekilde tasarlanmalıdır. İçteki sıvı fazı geri kazanabilmek ve emülsiyonu tekrar kullanabilmek için emülsiyon fazı kolayca kırılabilir (Bartsch ve Way 1996).

ELM sistemlerindeki en büyük problemlerden birisi; emülsiyonun stabilitesidir. Emülsiyon stabilitesini etkileyen; iyonik güç, pH gibi etkenler sürekli kontrol altında tutulmalıdır (Başlıoğlu 2012). ELM sistemlerinin iç fazında iyon konsantrasyonunun fazla olması sonucu yüksek osmotik basınç farkı meydana gelir. Bu durum; seyreltik besleme fazından derişik iç faza su geçişine, böylece emülsiyon küreciklerinin parçalanmasına ve taşınım kaybına neden olur (Bartsch ve Way 1996).

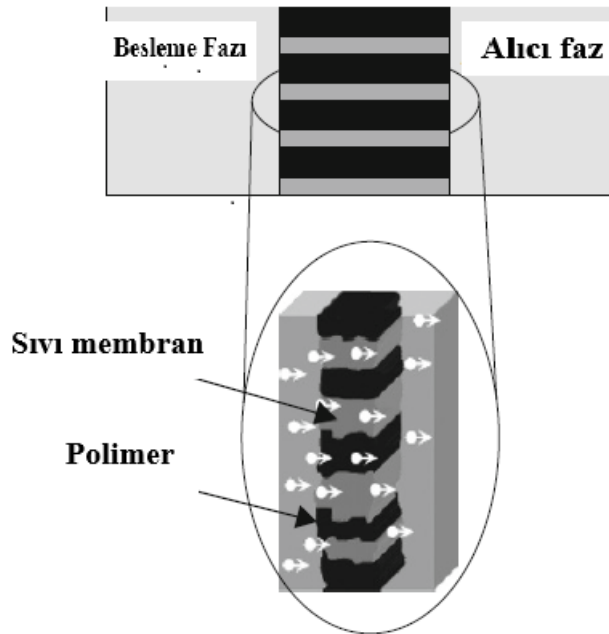
Yığın sıvı membranların aksine emülsiyon sıvı membranlar, emülsiyon kürecikleri ve alıcı faz; aynı zamanda besleme ve organik sıvı faz arasındaki geniş yüzey alanı tarafından şekillenir. Bu yapı iki sıvı faz arasında hızlı kütle transferini sağlar. ELM nin endüstriyel uygulamalarını kısıtlayan başka bir problem de ayırma prosesinin devamlılığı için, emülsiyonun yeniden oluşturulması ve kırılmasındaki güçlüktür (Sastre ve diğ. 1998).

2.1.2.1.3 Destekli (İmmobilize) Sıvı Membranlar

Destekli sıvı membranlar ilk kez Scholander tarafından; sıvı hemoglobin çözültüsüne ince selüloz tri asetat filtreleri emdirilerek oksijen taşınımı için kullanılmıştır (Kislik 2010).

Destekli sıvı membranlar; genellikle gözenekli katı membranların (polimerik, seramik) açık gözeneklerine membran sıvısı emdirilmesiyle hazırlanırlar. Daha geniş bir ifadeyle, destekli sıvı membran ifadesi; her iki taraftan gözenekli katı bariyerlerle desteklenmiş daha kalın bir membranı ifade eder (Noble ve Stern 1995).

Taşınmak istenen maddeler, sıvı besleme fazından, membran faza difüzlenererek organik çözücü emdirilmiş desteğe geçer. Daha sonra membranın diğer tarafından alıcı faza geri ekstrakte olurlar. Söz konusu taşınım olayındaki sürücü kuvvetler; fazlar arasındaki derişim farklarıdır (Kislik 2010). Destekli sıvı membran sistemi şematik olarak Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 7: Destekli sıvı membran sisteminin şematik gösterimi

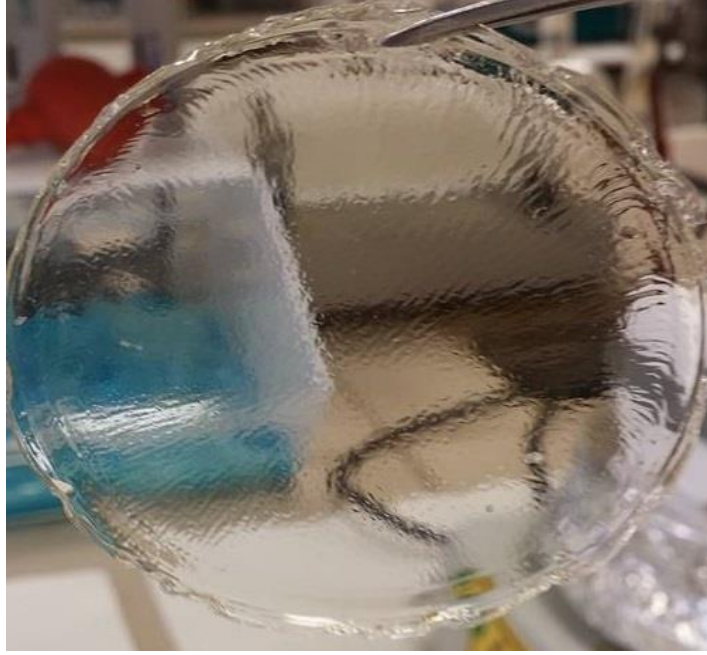
Gözenekli hidrofobik membran, organik sıvı faz için katı destek maddesi olarak görev yapar. Sıvı faz, kapiler kuvvetler yardımıyla membran gözeneklerinin içinde kalarak yavaşça alıcı ve besleme fazlarının içine doğru sızar. Ancak bu durum uzun vadede stabilite sorununa neden olmaktadır (Sastre ve diğ. 1998). İnce polimer filmlerin, uygun bir membran sıvısına emdirilmesiyle nispeten daha stabil heterojen katı-sıvı membranlar elde edilebilir. Bu membranlar; ince destekli membranlar ve gözenekli fiber destekli membranlar olarak gruplandırılabilir. Genellikle, membran sıvısıyla ıslatılabilen olefilik polimerlerden üretilirler (Noble ve Stern 1995).

Destekli sıvı membran sistemlerinde farklı stabilite sorunlarıyla karşılaşmaktadır. Bunlar; immobilize sıvı filmin birleştirilmesinde yaşanan stabilite sorunu, gözenekli desteğin fiziksel stabilite sorunu ve taşıyıcının kimyasal stabilite sorunudur. Yapılan çalışmalarda; destekli sıvı membranların stabilitesinin, fazlar arasındaki ara yüzey gerilimi, taşıyıcı- su ilişkisi, besleme ve sıyırıcı çözeltilsinin konsantrasyonu, sıvı membranın viskozitesi, sıvı membrandaki su çözünürlüğü gibi parametrelerle doğrudan ilişkili olduğunu belirlenmiş, besleme ve alıcı çözeltilsinin arasındaki düşük osmotik basınç, sıvı membranın düşük su çözünürlüğü, suda düşük taşıyıcı çözünürlüğü gibi parametrelerin de destekli sıvı membranların stabilitesini artıracaklarını vurgulanmıştır (Bartsch ve Way 1996).

2.2 Polimer İçerikli Membranlar

Sıvı membranlarla yapılan taşıma işlemlerinde karşılaşılan stabilite problemlerini çözmek amacıyla polimer içerikli membranlar geliştirilmiştir. PIM'ların sıvı membranlara kıyasla; daha kararlı olması, taşıma işlemi daha hızlı ve seçici yapması, kullanımının ve hazırlanmasının daha kolay olması gibi üstün özellikleri vardır (Yılmaz 2011).

Polimer bazlı membranlar geleneksel sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak düşünülmüş, 40 yılı aşkın süredir araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Polimer içerikli membranlar, genellikle taşıyıcı (ekstrant), temel polimer (genellikle Polivinil klorür ya da selüloz tri asetat) ve plastikleştirici (modifiyeleştirici) den oluşmaktadır (Almeida ve diğ. 2012). Polimer içerikli membranlar; temel polimer, taşıyıcı ve plastikleştiricinin uygun bir çözücüyle karıştırıldıktan sonra, çözücünün yavaş yavaş buharlaştırılmasıyla hazırlanırlar. Elde edilen PIM; ince, esnek film yapıdadır (Kaya 2014). Deneysel çalışmalarımızla sentezlenen PIM Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 8: Deney çalışmalarımızda sentezlenen PIM

Taşıyıcı; transportu hedeflenen analit türüyle bağ kuran kompleks yapıcı ajandır. Membrandan taşınımını sağlayan sürücü kuvvet; analit/taşıyıcı kompleksinin konsantrasyon gradyentidir.

Temel polimer; membrana mekanik mukavemet sağlarken, plastikleştirici de elastikiyet ve esneklik kazandırmaktadır. Plastikleştirici, membranın camsı geçiş sıcaklığını düşürürerek membran bileşenlerinin uygunluğunu artırır. Bazı durumlarda; taşıyıcı madde plastikleştirici rolü oynadığından, plastikleştirici kullanımına gerek duyulmaz. Plastikleştiriciler, membran bileşimine; taşınımı hedeflenen analitin sıvı membran fazındaki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla da eklenebilmektedir (Almeida ve diğ. 2012).

Son yıllarda polimer içerikli membranların seçme ve ayırma proseslerinde kullanımıyla ilgili araştırmalar hızla artmaktadır. Membranlar seçme ve ayırma işlemlerinde kullanılırken taşıma özelliklerine göre farklılık gösteririler. İlk olarak membran ve besleme fazı ara yüzeyinde yüksek iyon değişimi; hedef iyonun membranda, oldukça düşük taşıma hızı gerekmektedir. Ayrırma işlemleri için ise; hem yüksek iyon değişimi hem de yüksek taşınım hızı gerekmektedir (Sastre ve diğ. 1998).

2.2.1 Temel Polimerler

Temel polimerler, membrana mekanik direnç kazandıran en önemli malzemelerdir. Polimer içerikli membran çalışmalarında; membrana yüksek fiziksel dayanım sağlayan, pek çok taşıyıcı ve plastikleştiriciyle uyumlu olan PVC ve CTA en çok kullanılan temel polimerlerdir.

Kristal yapıda olan CTA; kuvvetli hidrojen bağlarını yapma yeteneğine sahip hidroksil ve asetil gruplarını içeren polar bir polimerdir. Polarlığı ve kristal yapısından dolayı CTA; yüksek konsantrasyondaki hidrofobik apolar taşıyıcılara uyum sağlayamayabilir. CTA'nın az miktarda da olsa hidratlı yapısı, asidik ortamda hidrolize eğilimli olmasına neden olabilmektedir.

PVC; vinil klorür monomerlerinden oluşmuş sağlam, tutuşmaz bir polimerdir. C-Cl fonksiyonel grubu bulunduran PVC nispeten polar, spesifik olmayan dağılım kuvvetlerinin baskın olduğu moleküler arası etkileşimler vardır. Bu yüzden; PVC az miktarda kristalize amorf bir yapıdadır. PVC; yüksek dayanımı, inert yapısı, çoğu plastikleştirici ve taşıyıcıyla uyumu nedeniyle membranlarda sıkça kullanılmaktadır. CTA'nın askine PVC asidik ortamda hidrolize eğilimli olmamasından dolayı asit çözelitlerine direnç göstermektedir. Ayrıca farklı molekül ağırlıklarında PVC kullanımıyla yapılan PIM çalışmalarında; membran taşınım verimini çok az oranda etkilediği saptanmıştır (Sastre ve diğ. 1998).

2.2.2 Taşıyıcılar

Taşıyıcılar; PIM'den ekstraksiyonu hedeflenen analitle bağ kuran kompleks oluşturucu ajan ya da iyon değiştiricilerdir. Membran boyunca gerçekleşen taşınım için sürücü kuvvetler; ekstrakte olan analit/taşıyıcı kompleksi ya da iyon çiftinin konantrasyon gradyentidir. En çok kullanılan taşıyıcı tipleri; temel taşıyıcılar, bazik taşıyıcılar, asidik ve şelat taşıyıcılar, nötr ve solvent taşıyıcılar, makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılardır.

2.2.2.1 Temel Taşıyıcılar

PIM’de kullanılan temel taşıyıcılar genellikle; Aliquat 336 gibikuaterner amonyum tuzları, tert-aminler, zayıf bazik bileşikler ve tiadiazin türevleri gibi amin bazlı bileşiklerdir. Bu taşıyıcıları içeren ekstraksiyon mekanizmalarından dolayı böyle bir sınıflandırma yapılmıştır. Substitüte kuaterner amonyum tuzları içeren bir PIM’de taşıma mekanizması; taşıyıcının; besleme fazındaki anyonla bir iyon çifti oluşturup anyon değiştirici olarak rol oynamasıyla gerçekleşir. Besleme fazında gerçekleşecek anyon değişimi için; taşıyıcı mutlaka pozitif olarak yüklenmelidir. PIM çalışmalarında kullanılan temel taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.

Tablo 2. 1: PIM çalışmalarında kullanılan temel taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri

Taşıyıcı	Taşıyıcı Örneği	Hedef Tür
Kuaterneraminler	Aliquat336/Capriquat	Anyonlar,ağır metaller, organik bileşikler
Tert-aminler	TBA,THA,TIOA,TOA	Ağır Metaller
Pridin ve türevleri	TDPNO	Ağır Metaller
Tiadiazin ve türevleri	FFAT	Cr(VI)

Aliquat 336 ticari olarak sağlanabilen, PIM çalışmalarında sıkça kullanılan ve plastikleştirici özelliği de bulunan bir taşıyıcıdır. Bu nedenle; Aliquat 336 taşıyıcısı varlığında ayrıca plastikleştirici kullanımına gerek duyulmaz. Aliquat 336 bazlı PIM’lerle yapılan çalışmalarda; As(V), Au(III), Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(IV), Re(VII) gibi anyon kompleksi ağır metallerin; sakkaritler, amino asitler, laktik asitler, tiyöüre gibi organik maddelerin taşınımı gerçekleştirilmiştir. Capriquat ise bileşimi Aliquat 336’ya çok yakın başka bir sıvı anyon değiştiricidir. Başlıca bileşeni ise trioktilmetilamonyum (TOMA) klorürdür.

2.2.2.2 Asidik ve Şelat Taşıyıcılar

PIM çalışmalarında en sık kullanılan asidik taşıyıcılar; organofosforik asit, sülfonik asit ve karboksilik asitlerdir. Asidik karakterinin yanında şelat özelliği bulunan taşıyıcılar; hidroksi oksimler, kinolinler, β -diketonlardır. PIM çalışmalarında asidik taşıyıcılar, metal katyonlarının taşınımı ve ekstraksiyonunda kullanılmaktadır.

Metaldeki iyonla taşıyıcıdaki hidrojen iyonlarının; besleme ve alıcı faz arasındaki hidrojen iyonu konsantrasyon farkını belli bir düzeyde tutarak değişimi gerçekleştirir. PIM çalışmalarında en çok kullanılan asidik ve şelat taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2. 2: PIM çalışmalarında kullanılan asidik ve şelat taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri

Taşıyıcı	Taşıyıcı Örneği	Hedef Tür
Alkil fosforik asit	D2EHPA,D2EHDTPA	Am(III),Co-60, gazlar, ağır metallar, In(III)
Sülfonik Asit	DNNS, DNNSD	Co-60, Sr-90,
Karboksilik Asit	Laurik Asit,	Ağır Metaller
Hidroksi oksim	LIX	Cu(II)
Hidroksi kinolin	Kelex 100	Au(III),Cd(II),Pb(II)
β - diketonlar	HBA,HBM,HBTA,HTTA,HPBI	Cu(II)

PIM çalışmalarında en çok kullanılan asidik taşıyıcı; di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) tir. D2EHPA ticari olarak sağlanabilen aynı zamanda plastikleştirici özelliği de bulunan bir taşıyıcıdır. Pek çok ağır metalin; Zn(II), U(VI), Pb(II), Cd(II), Cr(III), Fe(III) taşınımında kullanılmıştır (Sastre ve diğ. 1998).

Asidik taşıyıcıların seçiciliği nispeten daha düşüktür. Bu durum genellikle pH parametresi ile kontrol edilir. Askine şelat özelliği gösteren taşıyıcılar, metal iyonlarına karşı daha iyi seçicilik göstermektedir (Kaya 2014).

2.2.2.3 Nötral ve Çözücü Taşıyıcılar

Nötral ve çözücü taşıyıcılar; aktinit ve lantanitlere karşı yüksek seçicilik gösteren fosfor bazlı taşıyıcılardır. PIM çalışmalarında kullanılan Nötral ve çözücü taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri Tablo 2.3’te gösterilmiştir.

Tablo 2. 3: PIM çalışmalarında kullanılan nötral ve çözücü taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri

Taşıyıcı	Taşıyıcı Örneği	Hedef Tür
Fosforik Asit Esterleri	TBP	Cd(II), Pb(II), U(VI)
Fosfonik Asit Esterleri	DBBP	As(V)
İyonik Sıvılar	CyphosIL101/102/104, Bif ILEs	1-Butanol,Cr(VI), Zn(II)
Diğerleri	CMPO,TODGA,TOPO,TETDS, LSI, polietilen glikol	Mo(VI),Pb(II),Sr(II), lantanitler

Tri-n-bütilfosfat (TBP) ve dibutil fosfonat (DBBP);PIM uygulamalarında sırasıyla;Cd(II),Pb(II), U(VI); As(V) metallerinin taşınımında kullanılan nötral fosfat ve fosfonik asit esterleridir.

Nötral taşıyıcı olarak kullanılan bir diğer grup ise iyonik sıvılardır. İyonik sıvılar (IL); anyon ve katyon değiştirme özelliği bulunan tuzları içerisinde bulunduran sıvılardır. Bu özelliklerinden dolayı, Aliquat 336 bazik taşıyıcısıyla benzerlik gösterirler. Ancak, uygulama alanları tamamen farklılık göstermektedir. Tri heksil tetra fosfonyum klorür (Cyphos IL 101), triheksil fosfonyum bromür (Cyphos IL 101) ve tri heksil fosfonyum (2,4,4-trimetilpentil) fosfonat (Cyphos IL 104) taşıyıcıları ticari olarak sağlanabilen fosfonyum bazlı iyonik sıvılardır. Cyphos IL 104 taşıyıcısı, birden fazla fonksiyonel olması; anyonları ve katyonları aynı anda taşıyabilme özelliğiyle oldukça ilgi çekici bir iyonik taşıyıcıdır (Sastre ve diğ. 1998).

2.2.2.4 Makrosiklik ve Makromoleküler Taşıyıcılar

Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar; taç eterler, iyonlaşabilen lariat eterler, kalikserenler, kaliks taç eterler ve siklodekstrin bileşikleridir. PIM çalışmalarında kullanılan makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2. 4: PIM çalışmalarında kullanılan makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar, örnekleri ve hedef türleri

Taşıyıcı	Taşıyıcı Örneği	Hedef Tür
Taç Eterler	Disikloheksano-18-taç-6,di-tert-bütilsikloheksano-18-crown-6, dibenzo-18-crown-6,imidazol azotri taç eterler, imidazol azo-taç eterler	Alkali metaller, Cs-137, ağır metaller, pikrat, ReO ⁴⁻
İyonlaşabilen Lairat Eterler	PNP-lariat eterleri	Ağır metaller
Kaliksarenler	p-tert-Butil-kalix[4]arene, kalix[4]arene,kalix[4]pirol, kaliks[4]resorsinarenler, tyakalix[4]arenler	Ağır metaller
Kiriptanlar	4,7,13,18-Tetraoksa-1,10 diazabisiklo	Ag(I), Cu(II)
Siklodekstrin	β -siklodekstrin	Ağır metaller
Kaliks crown	Kaliks[4]-crown-6	Ağır metaller
Diğerleri	Bathophenanthroline,bathocuproine, 1-alkilimidazol, 1-dekilimidazol,1-dekil-2 metilimidazol,otiyokaprolaktam, PVP,BPA,tioeter donör makrosiller, lipofilik asiklik polieterler	Anyonlar, Ba(II), ağır metaller, I ₂ , lantanidler

Makrosiklik ve makromoleküler taşıyıcılar, metal iyonlarına karşı yüksek seçiciliği ve uygun hale getirilebilen yapıları, sulu çözeltilerinde düşük çözünürlük göstermesi gibi özelliklerinden dolayı PIM uygulamalarında oldukça sık kullanılan taşıyıcılardır. Ancak bu taşıyıcıların büyük çoğunluğu ticari olarak halen daha sağlanamamaktadır. Bunun nedeni, sentezlerinin oldukça maliyetli olmasıdır. Ancak, klasik sıvı ekstraksiyonunda kullanılması gereken miktarla karşılaştırıldığında, oldukça az miktarlarla membran hazırlanabilir. Bu nedenle endüstriyel olarak uygulanabilirliği daha fazladır. Ayrıca bu taşıyıcılar; kullanıldıktan sonra PIM'den geri kazanılıp ve tekrar tekrar kullanılabilir (Sastre ve diğ. 1998).

2.2.3 Plastikleştiriciler

Plastikleştiriciler membran bileşimine; plastikleştirici özelliği göstermeyen taşıyıcılar kullanılmadığında ilave edilirler.

Üç boyutlu katı membran yapısı; temel polimerdeki polimer zincirlerinin, zayıf van der Waals kuvvetleri ve güçlü polar etkileşimleriyle oluşmaktadır. Böyle bir yapı; hedef türe karşı oldukça düşük difüzyon akısı gösterir. Bu yüzden de

plastikleştiriciler; PIM bileşimine, polimer zincirleri arasında nüfuz edebilmesi ve moleküller arası kuvvetleri indirgemesi nedeniyle eklenebilmektedir. Bu durum polimer camsı geçiş sıcaklığını düşürürerek, membran yumuşaklığını ve esnekliğini artırır. PIM uygulamalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler; 2-nitrofeniloktil eter (NPOE) ve 2-nitrofenilpentil eter (NPPE) dir. PIM uygulamalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler ve fiziksel özellikleri Tablo 2.5'te gösterilmiştir.

Tablo 2. 5: PIM uygulamalarında en çok kullanılan plastikleştiriciler ve fiziksel özellikleri

Plastikleştirici	Dielektrik Sabiti (ϵ_r)	Çözünürlüğü (g/kgH ₂ O)	Viskozitesi (cP)
NPOE	24 (25°C)	-	11.1 (25°C)
NPPE	24 (na)	-	7.58 (na)
DEHA	5 (na)	-	13.7 (na)
DBP	6.58 (20°C)	0.0112 (25°C)	16.6 (25°C)
TEHP	4.8 (25°C)	-	13.1 (25°C)
DBS	4.54 (20°C)	0.04 (20°C)	9.5 (na)
TBEP	8.7 (na)	-	-
DOPT	5.22 (20°C)	0.00027(25°C)	40.4 (na)
TBP	8.34 (20°C)	0.39 (25°C)	3.32 (na)
EB	6.20 (20°C)	0.83 (25°C)	-

Katı ve kırılğan membranlarda plastikleştirici konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bu durum antiplastikleşme olarak da adlandırılır. Minimum plastikleştirici gereksinimi kullanılan plastikleştirici türüne ve temel polimer türüne göre değişim göstermektedir. Örneğin; PVC bazlı PIM'lerde bu miktar ağırlıkça %20 civarlarındadır. Eğer plastikleştirici konsantrasyonu çok yüksek olursa, fazla plastikleştirici PIM yüzeyinden sızarak, ince bir film oluşturur membran boyunca taşınımı da engeller. Ayrıca bu PIM'ler fiziksel olarak zayıf ve kullanımları da oldukça zordur.

NPOE ve NPPE gibi; yüksek polarite ve düşük viskoziteye sahip plastikleştiricilerin PIM uygulamalarında kullanılmasıyla transportu istenen hedef türün oldukça yüksek başlangıç akısı elde edilebilmektedir. Ayrıca yüksek başlangıç akısı plastikleştiricinin; yüksek dielektrik sabiti ve düşük viskozitesiyle mümkündür.

Ancak PIM uygulamalarında kullanılan plastikleştiricilerin çoğu yakın viskozite değerlerine sahiptir. Bunlara ek olarak; sıvı membran fazının dielektrik sabiti taşıyıcı ve temel polimerin dielektrik sabitine bağlıdır. Bu nedenle de başlangıç PIM akısıyla plastikleştiricinin dielektrik sabiti ve viskozitesinin doğru ilişkilendirilmesi oldukça önemlidir (Sastre ve diğ. 1998).

2.3 Membranlarda Taşınım Olayları

Membran prosesleri; iki ortam arasındaki madde ya da enerji değişimiyle ilişkilendirilir. Örneğin; ilaç salınım membranlarından ilaç salınımı, membrandan ortama katı kaybı olarak düşünülebilir.

Sentetik membranların temel kullanım amacı; karışımların bileşenlerine ayrılmasını sağlamaktır. Ayırma terimi; doğası gereği entropi azalmasını, serbest enerji artışını gerektiren ve kendiliğinden olmayan bir süreçtir. Bu yüzden, sürekli ayırma proseslerinde membran sistemi ve maddeyle etkileşimde olan bir serbest enerji kaynağı gerekmektedir. Ayrılması istenen bileşene; basınç, elektrik potansiyeli ve konsantrasyon gradyenti farklı şekillerde etkir. Taşınabilen birden fazla bileşenin beraber olma durumunda, birbirlerinin geçirme özelliklerine etki ederler. Ayrıca membrandaki tüm maddelerin de çözünürlük ve difüzyon katsayılarını da etkileyebilirler ve akıları da moleküler momentum değişimiyle doğrudan ilişkilidir (Bungay ve diğ. 1986). Membrandaki taşınım olayı irdelendiğinde her bir unsur için aşağıdaki temel denklem yazılabilir.

$$Akı = Kuvvet \times konsantrasyon \times hareket \quad (2.1)$$

Denklem (2.1)'deki Kuvvet ifadesi; membran boyunca kimyasal potansiyel değişimi olan yürütücü kuvvet olarak düşünülebilir. Çoğu durumda konsantrasyon, membran boyunca uzaklıkla değişmektedir. Dolayısıyla; bu denklem, yatışkın durum sabit akı değeri koşullarında, bölgesel denklem olarak adlandırılır. Bu durumda yerel kuvvetler taşınımı yapılan her bileşenin kimyasal potansiyel gradyentleridir ($d\mu_i/dx$). Membran malzemesi; çözelti-difüzyon modelinde aktif bir termodinamik bileşendir. Membran fazı için, Gibbs-Duhem denklemi yazılırken; membran malzemesi de bileşenler arasına dâhil edilmelidir. Bu nedenle de taşınan bileşenlerin kimyasal

potansiyelleri bağımsız değişkenler olarak düşünülmelidir. Taşınımı yapılan i bileşeni için genelleştirilmiş kimyasal potansiyel denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$d\mu_i = RTd\ln c_i + RTd\ln \gamma_i + V_i dp + z_i F d\psi_i \quad (2.2)$$

Denklemdaki; konsantrasyon C_i ve aktivite katsayısı γ_i parametreleri deneysel olarak kontrol altında tutulamayabilir. Basınç P ve elektrik potansiyeli ψ_i gibi parametreler ise dış etkilerle değişkenlik gösterebilir (Bungay ve diğ. 1986). Difüzyon; yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona olan madde hareketidir. Difüzyonun başlıca sebebi konsantrasyon farkıdır ve atomlar bu farkı eşitleyene kadar harekete devam eder. Eğer yüksek konsantrasyonlu bölgeye difüze olan madde ilavesi yapılırsa, düşük konsantrasyonlu bölgeden de difüze olan madde çıkarılırsa difüzyon sürekli hale gelir ve bu işleme de devamlı difüzyon denir (McCabe ve diğ. 1985). Gazlar ve sıvıların rastgele hareketi sonucu konsantrasyon farkı çok çabuk eşitlenebilir. Ancak bu durum katılarda tamamen farklıdır. Katılarda atomların sürekli salınım halinde olmasından, ısı etkisiyle atomlar yer değiştirebilir, komşu atomlar arasındaki açıklıktan boş pozisyona geçmek için baskı yapabilir. Böylece bir atomun hareketiyle sürekli olarak boş pozisyonlar oluşur. Bu nedenle de atomlar sürekli hareket halindedir (Koca 2008).

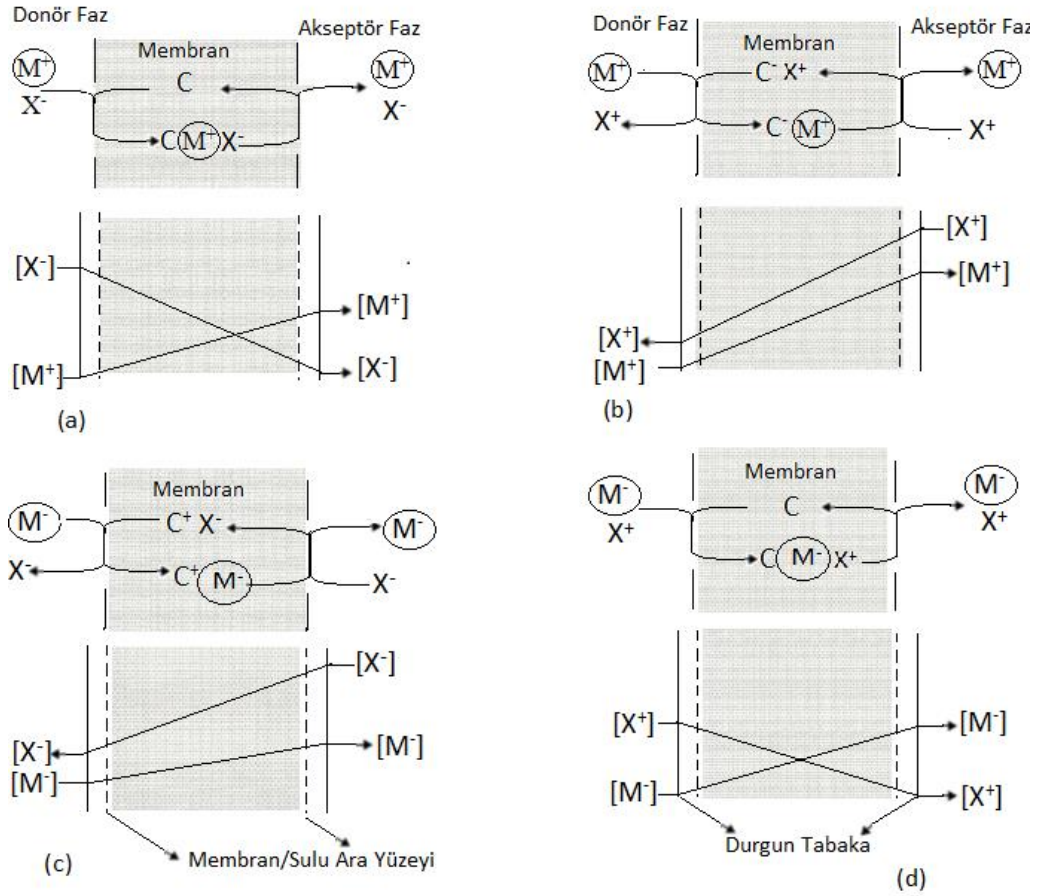
2.3.1 Polimer İçerikli Membranlarda Difüzyon

Difüzyon; yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona, kimyasal potansiyel eşitlenene kadar devam eden kütle aktarım olayıdır (Kurt 1996). Bu proses konsantrasyon gradyentiyle sağlanmaktadır. Membran ortamındaki bireysel moleküller rastgele moleküler harekete sahipken; izotropik ortamda böyle bir hareket söz konusu değildir. Her bir molekülün başlangıç noktasından itibaren ortalama yer değişimi hesaplanabilir, ancak belli bir süre sonrasında hangi molekülün hangi yöne hareket edeceğiyle ilgili bir yorum yapılamaz. Ancak süzüntü hal moleküllerinin konsantrasyon gradyenti ortamda oluşmuşsa, madde taşınımı yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyon ortamına doğru olacaktır. Bu durum ilk kez teorik ve deneysel olarak 1855 yılında Fick tarafından tanımlanmıştır (Baker 2004). Fick tarafından formülize edilen denklem; Fick'in Difüzyon Yasası olarak bilinir:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.3)$$

Denklemdede; J_i ; i bileşeninin hız transferi olan akışını ($\text{g}/\text{cm}^2\text{s}$), dc_i/dx i bileşeninin konsantrasyon gradyentini, D_i ifadesi ise moleküllerin hareketinin bir ölçütü olan difüzyon katsayısını (cm^2/s) ifade eder. Denklemdede eksi işareti; difüzyon işleminin yüksek konsantrasyondan düşük konsantrasyona doğru olduğunu ifade eder. Difüzyon işlemi kendiliğinden olan yavaş bir prosestir (Baker 2004).

PIM’de gerçekleşen taşıma proseslerinde daha çok ara yüzey transport olayları incelenerek, membran sulu faz ara yüzey mekanizmaları üzerinden araştırmalar yapılmıştır. PIM taşıma proseslerinde Şekil 2.9’da donör fazdan akseptör faza; hedef analitin taşınım adımları şematik olarak gösterilmiştir (Onaç 2013).



Şekil 2. 9: PIM’de donör fazdan akseptör faza taşınım olayının şematik olarak gösterimi

Polimer içerikli membran boyunca; pozitif yüklü olan M^+ katyonu ve negatif yüklü M^- anyonunun karşılıklı olarak taşınımı gösterilmiştir. C taşıyıcı, X terimi ise sulu çözeltideki karşılıklı taşıma iyonunu simgelemektedir (Onaç 2013).

İlk olarak; hedef analit, taşıyıcıyla kompleks oluşturmak için donör faz/membran ara yüzeyinde reaksiyona girer. Daha sonra bu ara yüzeyden ayrılarak taşıyıcının diğer moleküyle yer değiştirir. Daha sonra oluşan kompleks membrandan akseptör faza doğru difüze olur. Son durumda ise membran/akseptör fazı ara yüzeyinde oluşmuş kompleksi koparak hedef analit akseptör fazda serbest kalır. Meydana gelen bu proses ilk durumdaki membran/donör faz ara yüzeyinde oluşan durumun tam tersi şeklinde ilerler (Nghiem ve diğ. 2006, Onaç 2013).

2.4 Flavonoidler

Gıdalarda besleyicilik kalitesini doğrudan etkileyen biyoaktif bileşikler, sayıları, kimyasal yapıları ve fonksiyonları gibi faktörlerden dolayı oldukça çeşitlilik göstermektedir. Fenolik bileşenler en önemli biyoaktif maddelerdir (El 2008).

Flavonoidler; fotosentez yapabilen hücrelerde bulunan polifenolik bileşiklerin bir sınıfıdır (Rice-Evans ve Packer 2003). Latince sarı anlamına gelen “flavus” sözcüğünden türetilerek “flavonoid” adını almışlardır. 15 C atomlu 2-fenil benzopiron (difenil propan), C₆-C₃-C₆ yapısı gösterirler. Bu yapıları nedeniyle polifenolik bileşik olarak kabul edilmişlerdir (Kahraman ve diğ. 2002).

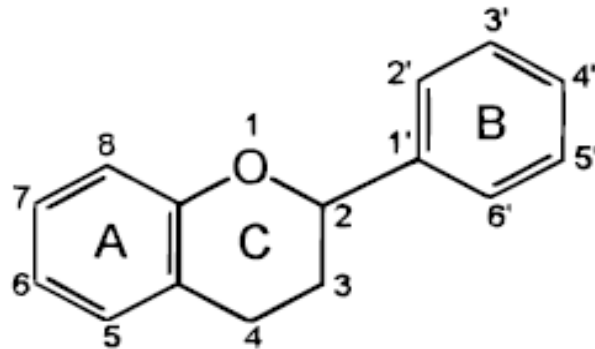
Katı gıdalar; ceviz, kırmızı biber, yeşil biber, üzüm pekmezi; sıvı gıdalar, türk kahvesi, portakal nektarı, siyah çay, şalgam suyu fenolik madde içeriği bakımından oldukça zengindir (El 2008). Flavonoidler genel olarak; meyvelerde, sebzelerde, fındıkta, çay gibi bitkilerden elde edilmiş içeceklerde bulunmaktadır (Boots ve diğ. 2008). 5000’in üzerinde farklı flavonoid türü belirlenmiş olup, bu sayı her geçen gün artmaktadır. Hidroksilasyon, metoksilasyon, glikolizasyon gibi çeşitli prosesler, flavonoid türlerinin bu denli geniş olmasına yol açmaktadır (Rice-Evans ve Packer 2003).

Çiçekli bitkilerde flavonoidler; sarı, turuncu ve kırmızı renkleri vermektedir. Örneğin; antosiyanin flavonoidleri çoğunlukla anjiosperm bitkilerde çiçek renginden sorumlu bir flavonoid çeşididir. Ancak genel olarak bitkilerde renksiz flavonoid türleri daha yaygın ve bol bulunmaktadır.

Flavonoidler ile ilgili yapılan ilk araştırmalarda, flavonoidlerin bitki metabolizmasının kullanılamaz bir yan ürünü olduğu sanılmıştır. Ancak daha sonra ilerleyen çalışmaların ışığında; UV ışınlarından korunma, enzim modüasyonu, infeksi ajanlara karşı koruma gibi pek çok biyolojik fonksiyonun flavonoidler yardımıyla tamamlandığı gözlenmiştir. Aynı zamanda bitki büyümesi, büyümesi ve savunması gibi faktörlerde de büyük rol oynamaktadırlar (Rice-Evans ve Packer 2003).

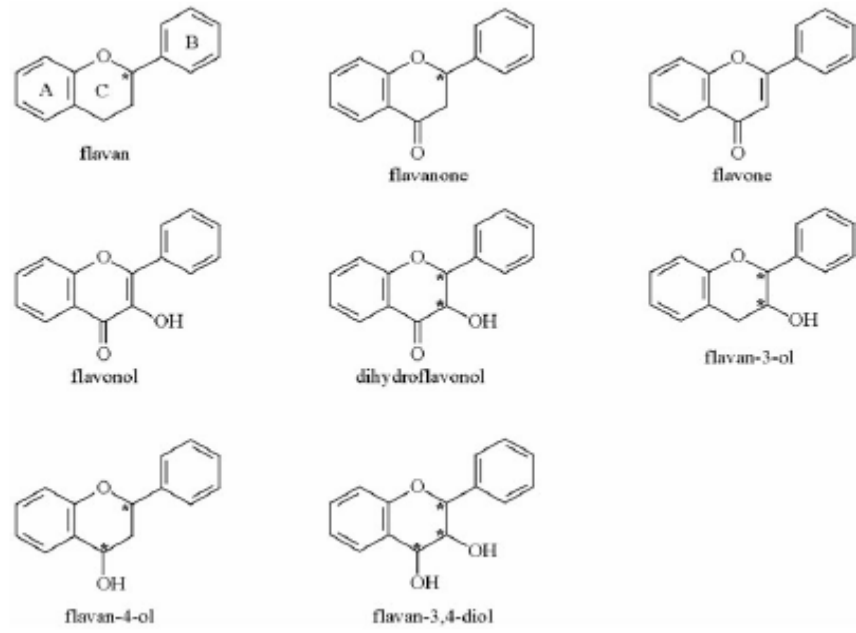
İnsan ve hayvan beslenmesinin en büyük parçası olan bitkiler; metabolik ve toksikoloji açısından oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir. Meyve, sebze, çay gibi bitkilerde bulunan, radikal temizleyici ve antioksidan aktivelerine sahip olmalarıyla flavonoidler; insan sağlığına oldukça önemli katkıları bulunmaktadır (Buckingham ve Munasinghe 2015).

Flavonoid terimi; C₆-C₃-C₆ karbon dizilimi gösteren oldukça geniş doğal ürün gruplarını kapsamaktadır. Flavonoidler ayrıca fenilbenzopiran fonksiyonu gösterirler. Aromatik halkanın, benzopiran (kramon) yapısına olan bağlanma pozisyonuna göre bu doğal ürünler üç gruba ayrılabilir. Bunlar; flavonoidler (2- fenilbenzopiranlar), isoflavonoidler (3-benzopiranlar), neoflavonoidler (4-benzopiranlar). Tüm gruplar kalkan iskeletini bulundurmaktadır (Grotewold 2006). Flavonoidler (2-fenilbenzopiranlar) genellikle üç halkalı yapıya sahiptir. Temel flavonoid yapısı Şekil 2.10'da gösterilmiştir (Pietta 2000).



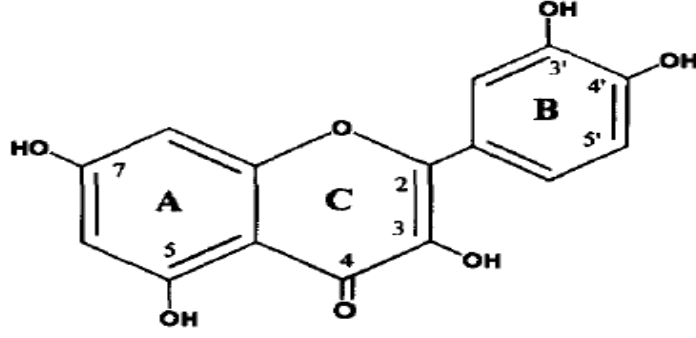
Şekil 2. 10: Temel flovonoid yapısı

A ve B halkaları aromatik yapıda, C ise heterosiklik bir yapıdadır. Heteroksiklik C halkasındaki farklı varyasyonlar, yükseltgenme basamakları, doymuşluk dereceleri flavonoidlerin; flavonlar, izoflavonlar, flavonoller, flavanlar, flavanonlar, antosiyadinler gibi alt sınıflarını oluşturur (Grotewold 2006, Boots ve diğ. 2008).



Şekil 2. 11: Başlıca flavonoid alt sınıf yapıları

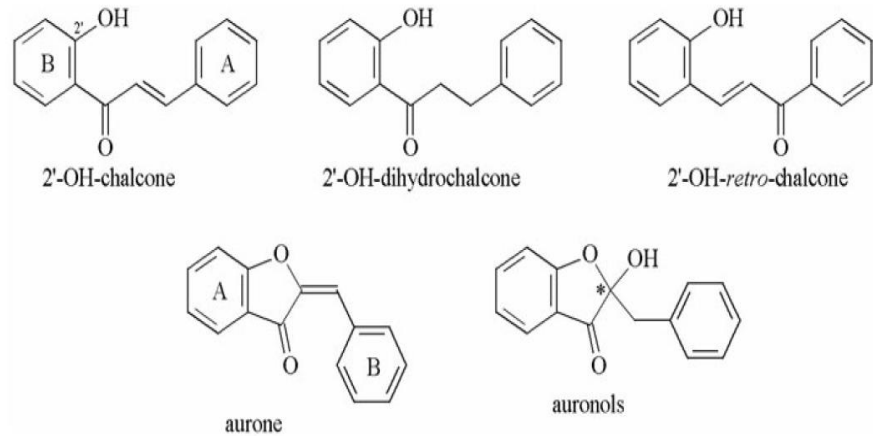
Flavonoller yiyeceklerde en çok bulunan bir flavonoid alt sınıfıdır. Soluk sarı renktedirler. Besinlerde en çok bulunan flavonoller; kuersetin, kaempferol, myricetin, rutin flavonolleridir. Soğan, bögürtlen, elma, brokoli, domates, şalgam, pekmez gibi besinlerde bulunurlar (Jiang ve diğ. 2004). Kuersetin genellikle elma, soğan ve yeşil çayda daha çok glikozit olarak; glikoz, galaktoz, ksiloz, ramnoz, rutinoz gibi şeker gruplarının flavonoldeki bir hidroksil grubuna bağlanması şeklinde oluşur (Boots ve diğ. 2008). Genel kuersetin yapısı şekil 2.12’de verilmiştir (Packer 2001). Son zamanlarda yapılan laboratuvar çalışmalarında kuersetinin, hipertansif farelerde kan basıncını düşürmede çok önemli vazorelaksan (damar gevşetici) özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir (Jalili ve diğ. 2007)



Şekil 2. 12: Kuersetin flavanol yapısı

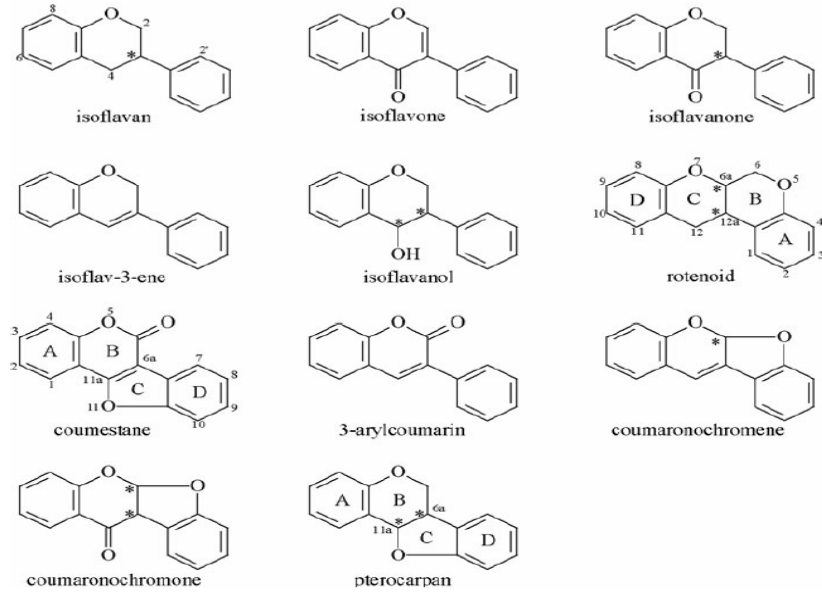
Flavanonlar ise, renksiz ya da sarı renge sahip, daha çok turunçgillerde bulunmaktadır (Jiang ve diğ. 2004). Portakalda en yaygın bulunan flavanonlara örnek olarak hesperetin ve narirutin verilebilir. Greyfurtta ise naringenin flavanonu bulunur (Develioğlu ve Karadağ 2011).

Flavonlar kerevizde, bir flavanol türü olan kateşinler ise yeşil ve siyah çayda bulunmaktadır (Jiang ve diğ. 2004). Flavonlar ayrıca biberiye, maydonoz gibi bitkilerden türetilmiş esansiyel yağlarda da bulunmaktadır. Flavonlara örnek olarak; apigenin ve luteolin verilebilir. Apigenin flavonunun iltihaplanmayı tedavi edici özelliği bulunurken, luteolin flavonun antibakteriyel ve iltihaplanmayı önleyici etkisi bulunmaktadır (Develioğlu ve Karadağ 2011). Kalkonlar ve auronoidler gibi $C_6-C_3-C_6$ karbon iskeletine sahip doğal ürünler ise minör flavonoidler olarak gruplandırılmaktadır.



Şekil 2. 13: Kalkon ve auronoid sınıflarına ait yapılar

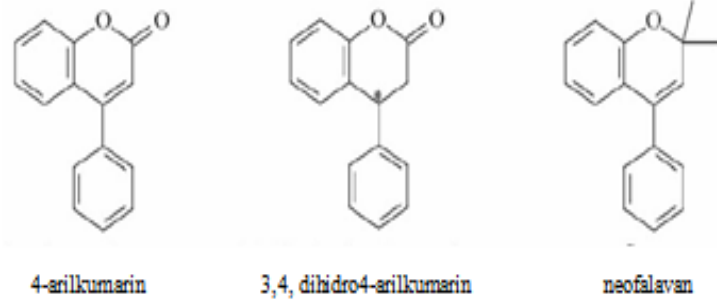
İsoflavonoidler; kendine özgü yapısıyla oldukça flavonoidlerin belirgin bir alt sınıfıdır. Bu bileşikler; 2-fenilkroman öncülüğünde 1,2-aril halkasının yer değiştirmesiyle oluşmuş 3-fenilkroman iskeletine sahiptirler. Bitkilerde çok fazla miktarda bulunmamalarına rağmen, yapısal olarak çeşitlilikleri göze çarpmaktadır. Bu durum; yalnızca 3-fenilkroman iskeletindeki sübstitüe komplekslerin sayılarından değil; farklı yükseltgenme basamakları ve ilave heterosiklik yapılarından kaynaklanmaktadır. İsoflavonoidlerin alt sınıf yapıları şekil 2.14'te gösterilmiştir (Grotewold 2006).



Şekil 2. 14: İsoflavonoidlerin alt sınıf yapıları

İsoflavonoidler bakliyatlarda bol miktarlarda bulunmaktadır. farmakolojik açıdan oldukça büyük öneme sahip olan isoflavonoidlere örnek olarak; biocihanin ve daidzein verilebilir (Develioğlu ve Karadağ 2011).

Neoflavonoidler; biyogenetik ve yapısal olarak flavonoid ve isoflavonoidlere yakın bileşiklerdir. Alt sınıfları; 4-arilkumarin, 3,4,dihidro4-arilkumarin ve neofalavanlardır. Neoflavonoidlerin alt sınıflarına ait yapılar şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 15: Neoflavonoidlerin alt sınıflarına ait yapılar

Karakaya ve El (1999) yaptıkları çalışmada, siyah çay, adaçayı, ihlamur, kuşburnu, şalgam ve pekmez gibi Türkiye’de sıklıkla tüketilen besinlerin kuersetin, apigenin, luteolin ve kaempferol flavonoid içeriklerini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda söz konusu besinlerden bazılarının birden fazla flavonoid çeşidini içerirken bazılarının ise yalnızca tek bir flavonoidi içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Tablo 2.6’da verilmiştir. Yapılan çalışmaya göre şalgam ve pekmezin sadece kuersetin flavonoidini yüksek miktarda içerdiği saptanmıştır.

Tablo 2. 6: Siyah çay, Ihlamur, Adaçayı, Kuşburnu, Şalgam ve Pekmezin flavonoid içerikleri

	Kuersetin (mg/L)	Luteolin (mg/L)	Apigenin (mg/L)	Kaempferol (mg/L)
Siyah Çay	34,8	-	-	110
Ihlamur	21,7	-	-	113
Adaçayı	27,2	11	-	-
Kuşburnu	16,7	-	-	-
Şalgam	83,7	-	-	-
Pekmez	1692	-	-	-

3. YÖNTEM

3.1 Taşınım Deneylerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Taşınım deneyleri için; polimer içerikli membranların sentezlenmesinde; donör ve akseptör faz çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıktadır.

Polimer içerikli membranların sentezinde kullanılan kimyasallar ve markaları; Selüloz triasetat (MA = 72.000–74.000), 2-Nitrofenil Oktil Eter-Fluka, Diklormetan-Merck, 2-Nitrofenil Pentil Eter-Fluka, Tris (2-bütoksi etil) fosfat-Sigma-Aldrich, Tris (2-etil hekzil) fosfat-Merck, Aliquat 336-Acros Organic'den meydana gelmektedir.

Donör ve akseptör faz çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasallar ve markaları; H₂SO₄ (%98) –Sigma Aldrich, HCl (%37) –Sigma Aldrich, Amonyum asetat-Merck, Asetik asit-Merck, Nitrik asit –Merck'den oluşmaktadır. Sentetik kuersetin; Fargem Şirketi'nden (Düzce, Türkiye) temin edilmiştir.

3.2 Kullanılan Cihazlar

Taşınım deneylerinde kullanılan; manyetik karıştırıcılar (J.P Selecta 7001511), hassas terazi (RADWAG AS220/C/2), pH metre (Hanna HI 221), özel olarak tasarlanmış difüzyon hücreleri; Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarından temin edilmiştir. Elde edilen optimum membranların yüzey karakterizasyonları; Selçuk Üniversitesi Merkezi Laboratuvarındaki SEM ve AFM cihazları ile gerçekleştirilmiştir. Her deney için alınan numuneler ise Ankara Üniversitesi'nde bulunan Agilent marka GC/MS cihazı ile analiz edilmiştir.

3.3 Donör faz Kuersetin Çözeltisinin Hazırlanması

Taşınım deneylerinde kullanılan donör fazdaki kuersetin çözeltisi; optimum şartları sağlayabilmek için 5,10,15,20 ppm konsantrasyonlarında 0,1 M HCl çözeltisinde çözülerek hazırlanmıştır.

3.4 Akseptör Faz Tampon Çözeltilerinin Hazırlanması

Taşınımın deneylerinde optimum verimin elde edilmesi için, akseptör faz tampon çözeltisi, pH 4, pH 4,5, pH 5 ve pH 5,5 değerlerinde derişik CH₃COOH ve NH₄CH₃COO kimyasalları kullanılmıştır.

3.5 Polimer İçerikli Membranların Sentezi

Polimer içerikli membranların sentezinde; 2-NPOE plastikleştirici madde, Aliquat 336 taşıyıcısı ve CTA temel polimeri kullanılmıştır. CTA temel polimerinin, 1,5 mL DCM içinde; Aliquat 336 taşıyıcısı ve 2-NPOE plastikleştiricisinin 2,5 mL DCM içinde 3 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. 3 saat sonunda; CTA içeren çözelti; taşıyıcı ve plastikleştirici içeren çözeltiyle birleştirilip 3 saat daha birbiri içinde manyetik karıştırıcıda 500 rpm karıştırma hızında karıştırılarak çözünme işlemi sürdürülmüştür. 3 saatin sonunda karışan temel polimer-taşıyıcı ve plastikleştiriciyi içeren çözelti 100 mm'lik petri kabına dökülerek 24 saat boyunca DCM çözücüsünün buharlaşması sağlanmış, çözücünün buharlaşmasıyla petri kabındaki membrana; saf su dökülerek pens yardımıyla membran ayrılmıştır.

3.6 Kuersetin Taşınım Deneyleri

Taşınım deneylerinde; özel olarak tasarlanmış donör ve akseptör faz çözeltileri için iki ayrı bölmeden oluşan, teflondan yapılmış difüzyon hücreleri kullanılmıştır. Taşınım deneylerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 1: Taşınım deneylerinde kullanılan deney düzeneği

Deney düzeneğindeki her bölme 45 mL'lik çözelti kapasitesine sahiptir. Polimer içerikli membranlar bölmeler arasına; kaymayı ve sızıntıyı engelleyici lastiklerle sabitlenmiştir. Daha sonra bölmeler birbirine contalarla takılmıştır. Soldaki hücre donör faz (besleme), sağdaki bölme ise akseptör (alıcı) fazdır. Soldaki bölmeye taşınımı hedeflenen kuersetin çözeltisi, sağdaki bölmeye ise asetik asit/amonyum asetat tampon çözeltisi eklenmiştir. Her iki bölmeye de manyetik balık yerleştirilerek karıştırma işlemi tüm parametreler için karıştırma hızı 500 rpm olarak sürdürülmüştür. Her bir parametre için 10 gün boyunca donör ve akseptör fazdan 1 mL, kapaklı şeffaf eppendorf tüplere numune alınmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

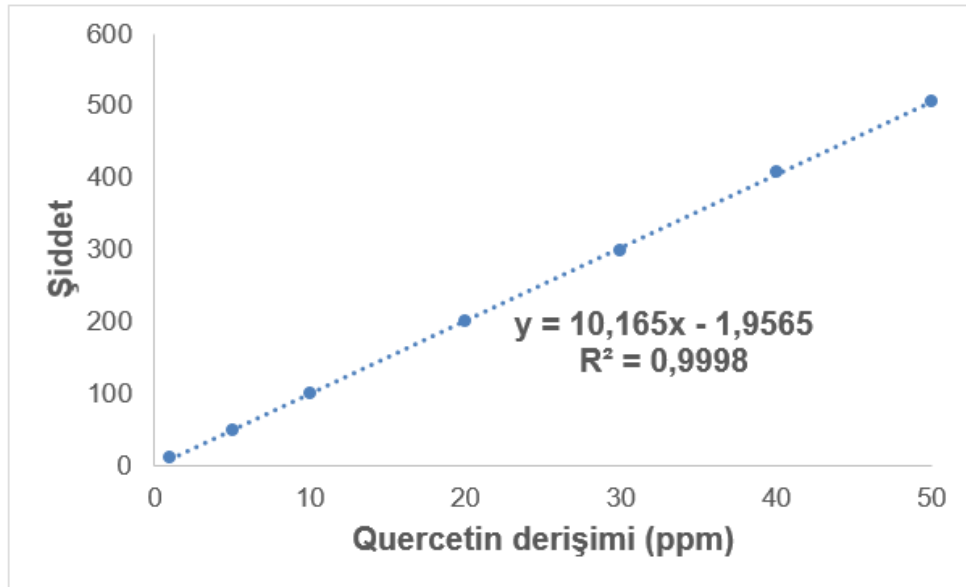
3.7 Elde Edilen Numunelerin Analizi

Kuersetin flavonoidinin polimer içerikli membranlarla taşınımında gün gün alınan numunelerde; donör ve akseptör fazdaki derişim değerleri Ankara Üniversitesi'nde bulunan Agilent marka GC/MS cihazıyla analiz edilmiştir. Analizde kullanılan GC/MS cihazının deneysel koşulları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3. 1: GC/MS deneysel koşulları

Kolon Fırını Sıcaklığı	25 °C	Dedektör Sıcaklığı	50 °C
Enjektör Sıcaklığı	25°C	Kolon Sıcaklığı	25 °C
Enjeksiyon Tipi	Splitless	Enjeksiyon miktarı	1uL
Taşıyıcı gaz Türü	N ₂	Taşıyıcı gazın hızı	2 mL/dk
Kolon Özellikleri (uzunluk-çap)	10cm-20mm	Analiz süresi	25 dk

GC/MS analizlerinde kuersetin derişimlerini belirlemek amacıyla; 1-50 ppm aralığında kuersetin çözeltileri hazırlanarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Elde edilen sentetik kuersetin kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3. 2: Kuersetin derişimlerine göre GC-MS kalibrasyon eğrisi

Stok kuersetin çözeltilerini hazırlamak için; kuersetin önce 5 mL etanolde çözüldükten sonra ultra saf suyla bolan jodede 25 mL’ye tamamlanmıştır. Stok çözeltiler 0,10 M asetat tamponuyla seyreltilerek GC/MS analizlerinde kullanılmıştır.

4. BULGULAR

Gerçek numunelerden kuersetin taşınımı için sentezlenen polimer içerikli membranlar; sentetik kuersetinin donör fazdan akseptör faza taşınım verim değerleriyle optimize edilmiştir. İlk etapta, akseptör fazdaki sentetik kuersetin çözeltisinden donör faza taşınımının, polimer içerikli membranlarla ön denemesi yapılmıştır. Sentetik kuersetin taşınımında PIM'lerin optimizasyonu için incelenen parametreler:

1. Plastikleştirici miktarı
2. Plastikleştirici türü
3. Taşıyıcı madde miktarı
4. Donör faz asit türü
5. Donör faz kuersetin derişimi
6. Akseptör faz pH'sı
7. Membran kararlılığı
8. PIM'lerin yüzey karakterizasyonu

İncelenen parametreler sonucunda en yüksek kuersetin taşınım veriminin elde edildiği parametreler seçilerek optimum PIM sentezlenmiştir. Optimum PIM'ler şalgam ve pekmezden kuersetin taşınım deneylerinde kullanılmıştır. Şalgam ve pekmezin seyreltik çözeltileri hazırlanmış, Ankara Üniversitesi'ndeki Agilent marka GC/MS cihazıyla gerçek numunelerdeki kuersetin derişimleri analiz edilmiştir.

4.1 Sentetik Kuersetin Taşınım Ön Denemeleri

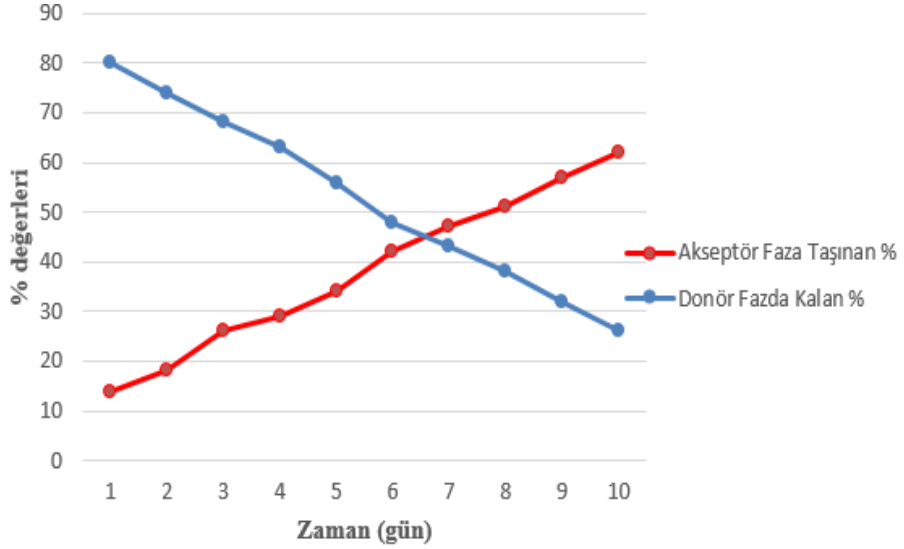
Polimer içerikli membranlar kullanılarak organik maddelerin taşınımı ile ilgili çalışmalara "Literatür Özetleri" bölümünde yer verilmiştir. Bu çalışmalardan yola çıkılarak kuersetin bileşiminin PIM'ler ile taşınımı; donör fazda 0,1 M HCl'de çözülmüş 10 ppm kuersetin, akseptör fazda asetik asit/amonyumasetat tampon çözeltisine taşınması hedeflenmiştir. Polimer içerikli membran bileşimi ise; 0,0200 g CTA temel polimeri, 0,030 mL Aliquat 336 taşıyıcısı ve 0,030 mL 2-NPOE plastikleştiricisiyle oluşturulmuştur. Yapılan taşınım deneyleri 10 gün sürdürülmüş, her gün donör ve akseptör fazdan 1 mL numune alınarak, GC/MS analizleri

yapılmıştır. GC/MS verilerine göre elde edilen derişim değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4. 1: Sentetik kuersetin taşınım ön denemeleri

Zaman (Gün)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	8,0	1,7	80	14
2	7,4	2,1	74	18
3	6,8	2,6	68	26
4	6,3	2,9	63	29
5	5,6	3,4	56	34
6	4,8	4,2	48	42
7	4,3	4,7	43	47
8	3,8	5,1	38	51
9	3,2	5,7	32	57
10	2,6	6,2	26	62

Tablo 4.1’deki derişim değerlerine göre; PIM’lerden kuersetin taşınımının başarılı olduğu, son durumda donör fazdan akseptör faza %62 oranında kuersetin taşınımının gerçekteştiği görölmektedir. Bunun sonucunda kuersetin taşınımı için optimum PIM’lerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Günlere karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri grafiği Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % grafiği

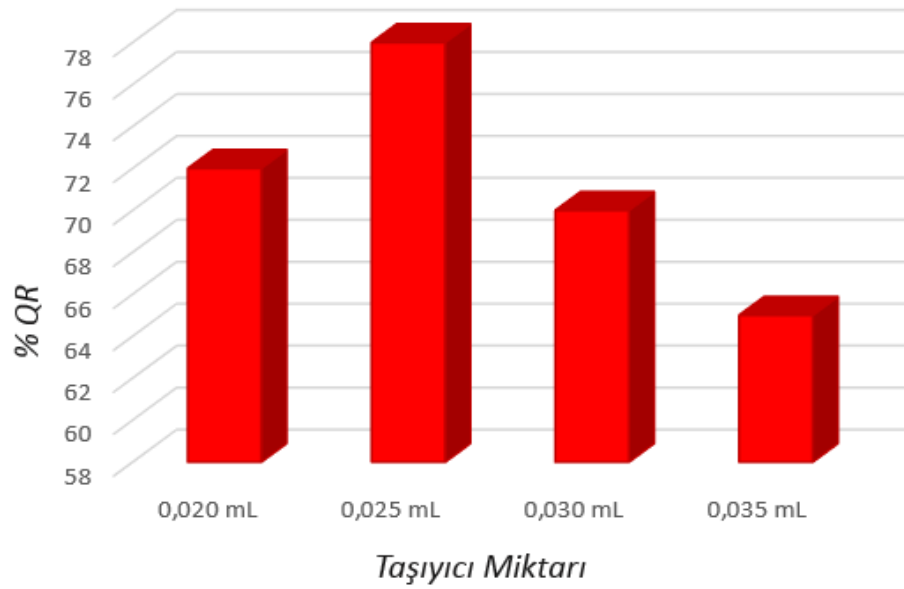
4.2 Taşıyıcı Madde Miktarı Etkisi

Sentetik kuersetin için yapılan ön denemeler sonucunda Aliquat 336 taşıyıcısının flavonoid taşınımı için uygun olduğu görülmektedir. Membran bileşiminde taşıyıcı miktarı oldukça önemli bir rol oynamaktadır. Optimum PIM'lerin üretilmesi amacıyla, uygun taşıyıcı miktarının belirlenmesi için; taşınım deneylerine farklı miktarlardaki Aliquat 336 taşıyıcısıyla devam edilmiştir. Taşınım deneylerinde membran bileşiminde; CTA temel polimeri ve 2-NPOE plastikleştiricisi miktarları sabit tutulmuş; 0,020 mL, 0,025 mL, 0,035 mL miktarlarında Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılmıştır. Deneyler; donör faz; 0,1 M HCl'de, 10 ppm QR, akseptör faz; pH 5 tampon çözelti, karıştırma hızı; 500 rpm şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Tüm deneyler 10 gün sürdürülmüş, her gün 1 mL numune alınmıştır. Alınan numuneler GC/MS ile analiz edilmiştir. Farklı miktarlarda Aliquat 336 taşıyıcısıyla sentezlenen membranlar kullanılarak 10 gün sonundaki; akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarları, donör fazda kalan % kuersetin ve akseptör faza geçen % kuersetin değerleri Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4. 2: Farklı taşıyıcı miktarlarıyla yapılan deney sonuçları

Aliquat 336 miktarı (mL)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza taşınan % QR
0,020	1,9	7,2	19	72
0,025	1,4	7,8	14	78
0,030	2,7	7,0	27	70
0,035	1,7	6,5	17	65

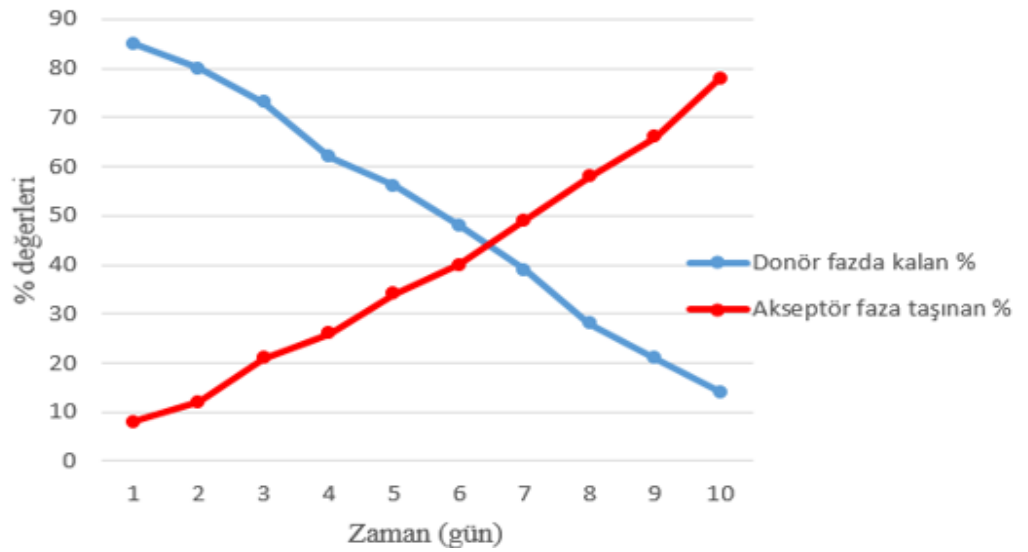


Şekil 4. 2: Farklı taşıyıcı miktarlarına karşılık akseptör faza taşınan QR % grafiği

Farklı taşıyıcı miktarlarıyla yapılan deneyler sonucunda akseptör fazda en yüksek kuersetin derişimi ve yüzdesi 0,025 mL Aliquat 336 kullanıldığında elde edilmiştir. Optimum taşıyıcı miktarı için tüm günlerde alınan numunelerdeki donör ve akseptör fazdaki kuersetin miktarları, donör fazda kalan % kuersetin ve akseptör faza geçen % kuersetin değerleri Tablo 4.3'te sunulmuştur. Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri Şekil 4.3'te grafik olarak verilmiştir.

Tablo 4. 3: 0,025 mL taşıyıcı miktarıyla yapılan deney sonuçları

Zaman (Gün)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	8,5	0,8	85	8
2	8,0	1,2	80	12
3	7,3	2,1	73	21
4	6,2	2,6	62	26
5	5,6	3,4	56	34
6	4,8	4,0	48	40
7	3,9	4,9	39	49
8	2,8	5,8	28	58
9	2,1	6,6	21	66
10	1,4	7,8	14	78



Şekil 4. 3: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % grafiği

Ancak, taşıyıcı miktarı 0,030 mL'ye artırıldığında akseptör faza geçen kuersetin derişiminde düşüş olduğu görülmektedir. Bunun nedeni; artan taşıyıcı miktarının membranın viskozitesini artırdığı, membran gözeneklerini tıkararak membran ara yüzeyinde oluşan QR/taşıyıcı kompleksinin difüzyonunu zorlaştırıp akseptör fazdaki kuersetin derişiminin düşmesine yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır. Bu verilerden yola çıkılarak; optimum PIM eldesinde optimum taşıyıcı miktarı 0,025

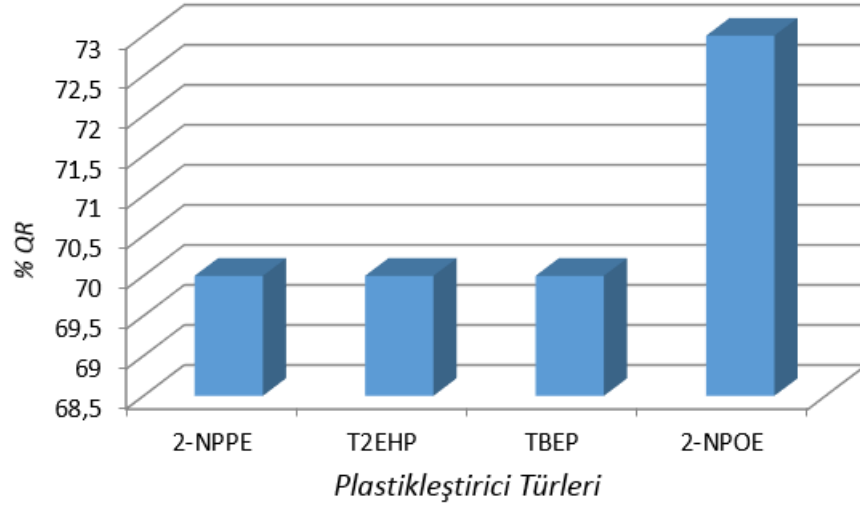
mL olarak belirlenmiştir. Optimum membran sentezi için bundan sonraki taşınım deneylerinde 0,025 mL Aliquat 336 taşıyıcısı kullanılmıştır.

4.3 Plastikleştirici Madde Türünün Etkisi

Taşınım deneylerinde; plastikleştirici madde türüne karar vermek oldukça önem taşımaktadır. PIM sentezlerinde CTA miktarı sabit tutulmuş, optimum olarak belirlenen 0,025 mL Aliquat 336 taşıyıcısı ve 0,030 mL NPPE, T2EHP, TBEP, 2-NPOE plastikleştiricileri kullanılarak sentetik kuersetin taşınımı için en uygun plastikleştirici türü belirlenmeye çalışılmıştır. Deneyler; donör faz; 0,1 M HCl'de 10 ppm QR, akseptör faz; pH 5 tampon çözelti karıştırma hızı; 500 rpm şartlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı plastikleştirici maddelerle sentezlenen membranlar kullanılarak 10 gün sonundaki; akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarları, donör fazda kalan % kuersetin ve akseptör faza geçen % kuersetin değerleri Tablo 4.4'te sunulmuştur. Plastikleştirici türlerine karşı akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri Şekil 4.4'te belirtilmiştir.

Tablo 4. 4: Farklı plastikleştirici türleriyle yapılan deney sonuçları

Plastikleştirici Türü	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
2-NPPE	2,5	7,0	25	70
T2EHP	2,8	7,0	28	70
TBEP	2,7	7,0	27	70
2-NPOE	2,2	7,3	22	73

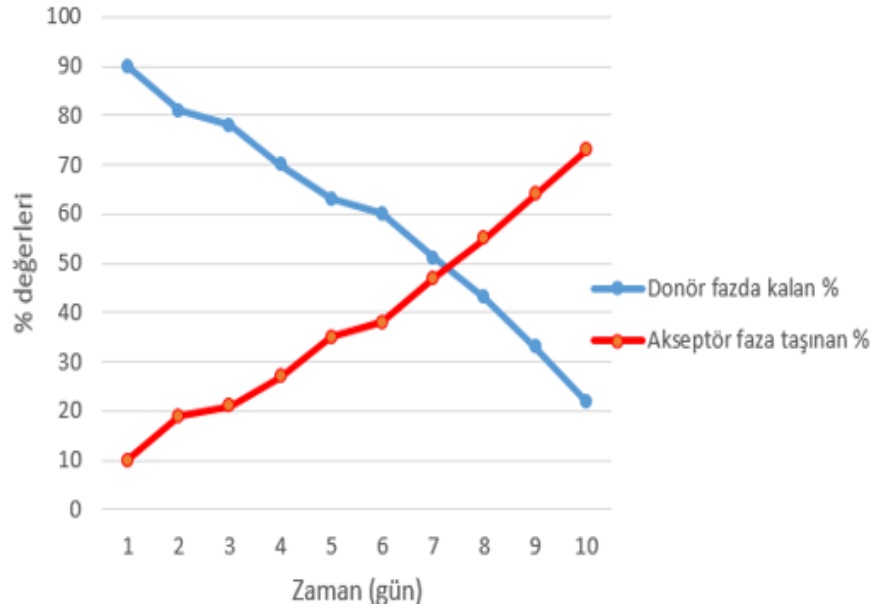


Şekil 4. 4: Farklı plastikleştirici türlerine karşı akseptör faza geçen QR % değerleri

Farklı plastikleştirici türüyle yapılan deney sonuçlarına göre 10 gün sonunda akseptör faza geçen QR yüzdesi 2-NPOE plastikleştiricisiyle sağlanmıştır. 2-NPOE plastikleştiricisi optimum membran sentezi için; optimum plastikleştirici olarak belirlenmiştir. Optimum plastikleştirici için tüm günlerde alınan numunelerdeki donör ve akseptör fazdaki kuersetin miktarları, donör fazda kalan % kuersetin ve akseptör faza geçen % kuersetin değerleri Tablo 4.5'te sunulmuştur. 2-NPOE kullanılarak zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri Şekil 4.5'te grafik olarak verilmiştir.

Tablo 4. 5: 2-NPOE plastikleştirici maddesiyle yapılan deney sonuçları

Zaman (Gün)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	9,0	1,0	90	10
2	8,1	1,9	81	19
3	7,8	2,1	78	21
4	7,0	2,7	70	27
5	6,3	3,5	63	35
6	6,0	3,8	60	38
7	5,1	4,7	51	47
8	4,3	5,5	43	55
9	3,3	6,4	33	64
10	2,2	7,3	22	73



Şekil 4. 5: Zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza taşınan QR % değerleri

Tablo 2.5'te belirtilen verilere göre en yüksek dielektirik sabitine ve en düşük viskoziteye sahip olan plastikleştiriciler; 2-NPOE ve 2-NPPE'dir. Bu sonuçların ışığında; GC/MS analizlerine göre akseptör fazdaki en yüksek kuersetin derişimi 2-NPOE içeren PIM'lerle sağlanmıştır. Bunun nedeni yüksek dielektrik sabitinde iyon çiftlerinin daha kolay ayrılabilidiği, düşük viskozitede sayesinde de QR/Taşıyıcı kompleksinin daha kolay oluşarak kuersetinin taşınımını artırdığı şeklinde yorumlanmıştır (Duffey ve diğ. 1978, Kaya 2014).

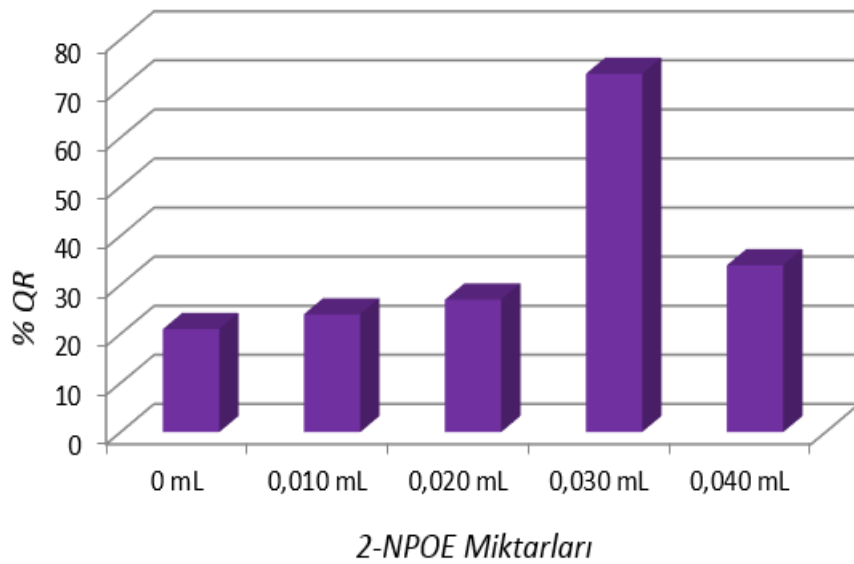
4.4 Plastikleştirici Madde Miktarı Etkisi

Sentetik kuersetin taşınımı için optimum membran sentezi deneyleri; 0,0200 gram CTA temel polimeri, 0,025 mL Aliquat 336 taşıyıcısı ve sırasıyla; 0, 0,010, 0,020, 0,040 mL 2-NPOE plastikleştiricisi kullanılarak; optimum plastikleştirici miktarı saptanmaya çalışılmıştır. Deneyler; donör faz; 0,1 M HCl'de 10 ppm QR, akseptör faz; pH 5 tampon çözelti, karıştırma hızı; 500 rpm şartlarında gerçekleştirilmiştir. 10. gün sonundaki akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4. 6: Farklı miktarlarda 2-NPOE ile yapılan deney sonuçları

Plastikleştirici Madde Miktarı (mL)	D fazdaki QR(ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
0,0	7,4	2,1	74	21
0,010	7,1	2,4	71	24
0,020	6,6	2,7	66	27
0,030	2,2	7,3	22	73
0,040	6,0	3,4	60	34

Şekil 4.6’da farklı plastikleştirici miktarları kullanılarak akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 6: 2-NPOE miktarlarına karşı akseptör faza taşınan QR % değerleri

Yapılan deneyler sonucunda plastikleştirici miktarı arttıkça akseptör faza geçen kuersetin miktarında sürekli bir artışın olduğu görülmektedir. Ancak bu değerler Tablo 4.5 ile karşılaştırıldığında; optimum plastikleştirici miktarının 0,030 mL olduğuna karar verilmiştir. Bunun nedeninin; membran ara yüzeyinde QR/Taşıyıcı kompleksinin 0,030 mL 2-NPOE içeren membranlarla; daha kolay oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. 0,040 mL plastikleştirici kullanımıyla meydana gelen düşüşün nedeni ise; membran yüzeyinin kalınlaşarak hedef analitin taşınımına direnç göstermesi olduğu düşünülmektedir.

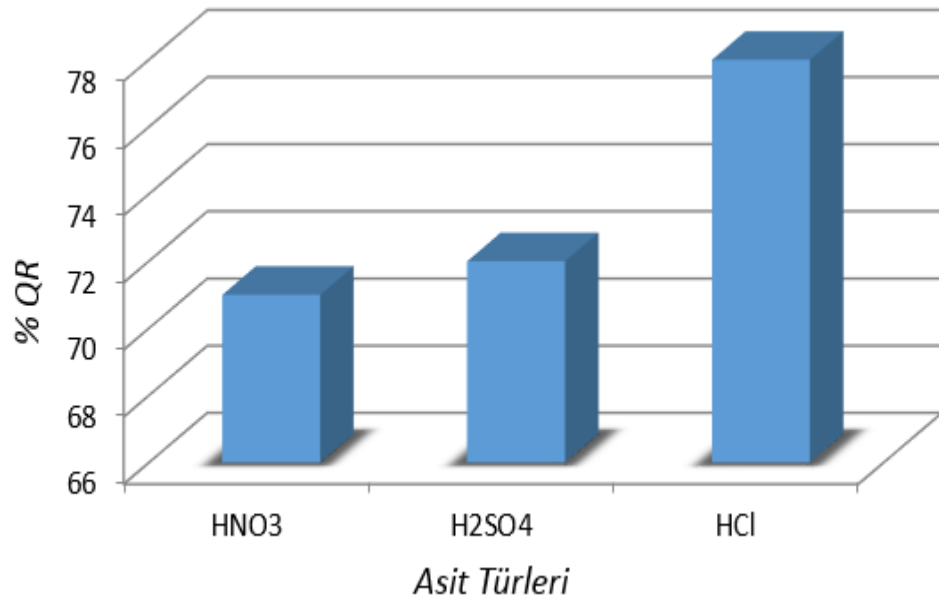
4.5 Donör Faz (Besleme) Asit Türü

Taşıyım deneylerinin veriminde membran bileşiminin etkisi olduğu kadar, donör ve akseptör fazın bileşimi de bir o kadar etkilidir. Taşıyım deneylerinde optimum membran belirlenirken; donör faz; 0,1 M HCl’de, 10 ppm QR, akseptör faz; pH 5 tampon çözelti parametreleri kullanılmıştır. Taşıyım verimine etkisini incelemek için 10 ppm QR 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M H₂SO₄ çözeltileri kullanılarak; donör faz asit çeşidi parametresinin kuersetin taşıyım verimine etkisi incelenmiştir. 10.gün sonundaki; akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.7’de sunulmuştur.

Tablo 4. 7: Farklı donör faz asit türüyle yapılan deney sonuçları

D Faz Asit Türü	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
HNO ₃	2,4	7,1	24	71
H ₂ SO ₄	2,3	7,2	23	72
HCl	1,4	7,8	14	78

Asit türlerine karşı akseptör faza taşınan % kuersetin değerleri Şekil 4.7’de grafik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 7: Asit türlerine karşı akseptör faza taşınan QR % değerleri

Yapılan deneylerde; Cl^- , NO_3^- ve SO_4^- anyonlarını içeren asit türlerinin kuersetin taşınımına etkisi incelenmiştir. Elde edilen akseptör faz derişim değerlerine göre en yüksek derişim değerinin; Tablo 4.3 ve Tablo 4.5 değerlerine göre HCl içeren donör faz ile gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir. Ancak farklı asit türleriyle yapılan deneyler sonucunda belirgin bir fark yoktur. Kuersetinin, diğer anyonlara nazaran Cl^- anyonuyla diğer anyonlara göre daha etkin kompleks oluşturup taşınımın daha verimli olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bunun yanı sıra diğer asit türlerinin de kuersetin taşınımı için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

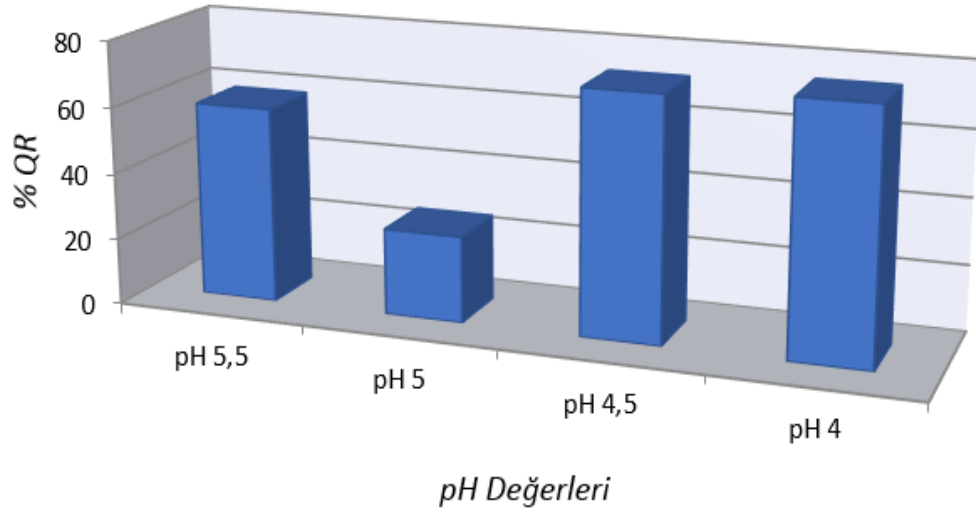
4.6 Akseptör Faz (Alıcı) pH Etkisi

Akseptör fazın pH değeri; donör/membran faz ara yüzeyinde oluşan QR/Taşıyıcı kompleksinin, akseptör/membran faz ara yüzeyinde dekompleksleşerek hedef analitin akseptör faza geçişini önemli derecede etkilemektedir. Donör ve akseptör çözeltileri arasındaki pH farkı membran boyunca proton konsantrasyon gradyentini oluşturmaktadır. Böylece membrandan kuersetinin derişik fazdan seyreltik faza taşınımı gerçekleşmektedir. Akseptör faz için asetik asit/amonyumasetat tampon çözeltisi pH 4, 4,5, 5, 5,5 değerlerinde hazırlanarak deneyler sürdürülmüştür. Farklı pH değerleri için 10. gün sonundaki akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.8'de sunulmuştur.

Tablo 4. 8: Farklı pH değerlerinde yapılan deney sonuçları

AKS Faz pH Değeri	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
5,5	4,1	5,9	55	59
5,0	2,6	6,2	50	26
4,5	2,5	7,3	45	73
4,0	2,1	7,5	21	75

Farklı pH aralıklarında yapılan deney sonuçlarına göre 10 gün sonundaki akseptör fazdaki kuersetin %si pH tampon çözeltisiyle sağlanmıştır. En yüksek taşınım veriminin elde edildiği pH 4 tampon çözeltisi kullanılarak yapılan tüm günlere ait veriler Tablo 4.9’da sunulmuştur.

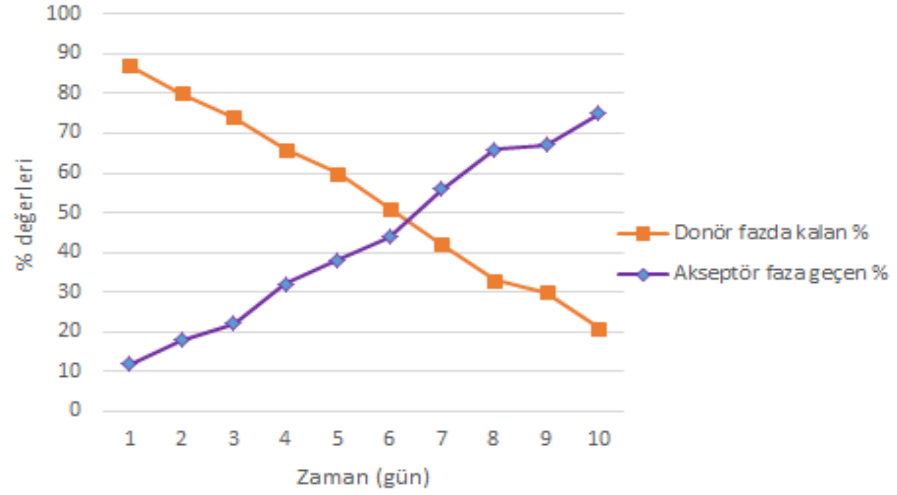


Şekil 4. 8: pH değerlerine göre akseptör faza geçen QR % değerleri

Tablo 4. 9: pH 4 akseptör faz ile yapılan deney sonuçları

Zaman (Gün)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	8,7	1,2	87	12
2	8,0	1,8	80	18
3	7,4	2,2	74	22
4	6,6	3,2	66	32
5	6,0	3,8	60	38
6	5,1	4,4	51	44
7	4,2	5,6	42	56
8	3,3	6,6	33	66
9	3,0	6,7	30	67
10	2,1	7,5	21	75

Elde edilen veriler incelendiğinde; akseptör faza geçen en yüksek kuersetin derişiminin pH 4'te sağlandığı belirlenmiştir. Membran /akseptör faz ara yüzeyinde oluşan kompleksin pH 4-4,5 aralığında daha hızlı ve verimli dekompleksleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4. 9: pH 4 akseptör fazında zamana karşı donör fazda kalan ve akseptör faza geçen QR % değerleri

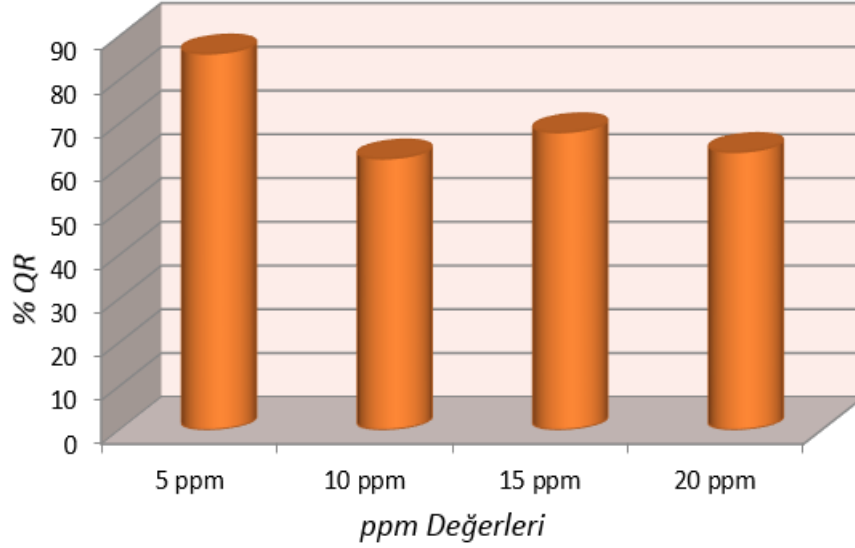
4.7 Donör Faz (Besleme) Kuersetin Derişiminin Etkisi

Donör fazda bulunan kuersetin derişim parametresinin; taşıma hızına olan etkisinin incelenmesi için 5, 10, 15, 20 ppm'de 5 farklı konsantrasyonda deneyler gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç; membran kapasitesini belirleyerek en yüksek kuersetin taşıma verimini elde edebilmektir. 10. gün sonundaki akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.10'da sunulmuştur

Tablo 4. 10: Farklı QR derişiminde donör faz kullanılarak yapılan deney sonuçları

D Faz QR Derişimi (M)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
5,0	0,5	4,3	10	86
10,0	2,6	6,2	26	62
15,0	4,2	10,2	28	68
20,0	7,3	12,7	63,5	63,5

Elde edilen sonuçlara göre; 10 gün sonunda akseptör fazdaki en yüksek kuersetin derişimi 5 ppm içeren donör faz kullanıldığında belirlenmiştir. Farklı derişimlere göre akseptör faza taşınan kuersetin % değerleri grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4. 10: ppm değerlerine göre akseptör faza taşınan QR % değerleri

5 ppm kuersetin içeren donör faz kullanıldığında; tüm günler için akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.11'de sunulmuştur.

Tablo 4. 11: 5 ppm QR içeren donör fazı kullanılarak yapılan deney sonuçları

Zaman (Gün)	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	4,8	0,1	96	2
2	4,5	0,3	90	6
3	3,8	1,1	76	22
4	3,3	1,7	66	34
5	2,7	2	54	40
6	2,1	2,7	42	54
7	1,4	3,3	14	66
8	1,1	3,8	22	76
9	0,8	4,1	16	82
10	0,5	4,3	10	86

Bu sonuçlara göre; donör fazdaki kuersetin derişimi arttıkça, akseptör faza taşınan kuersetin derişimi azalmaktadır. Bunun nedeni donör fazdaki kuersetin miktarı arttıkça taşıyıcının taşıyabileceği kapasite aşılarak, taşınım verimini olumsuz etkilemiştir.

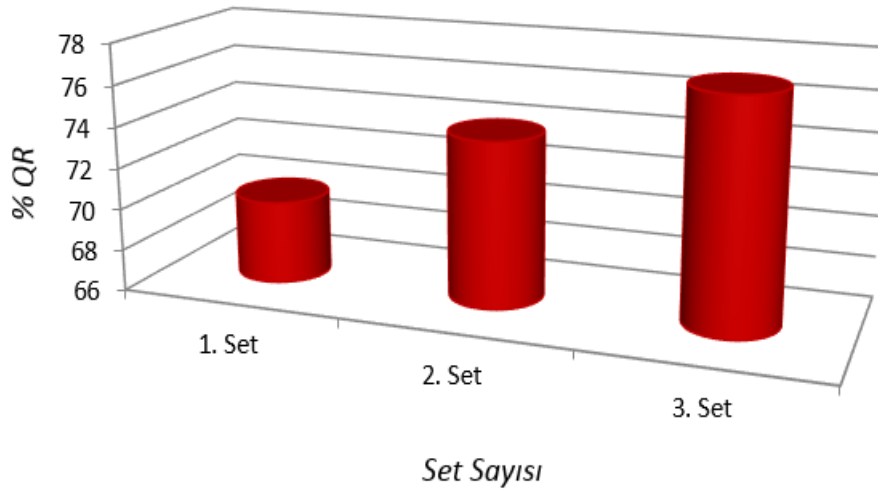
4.8 Membran Kararlılığı (Stabilite)

Sentezlenen optimum membranların ekonomik, sürdürülebilir ve dayanıklı olduğunu ispatlamak için membranların tekrar tekrar kullanılabilir olması oldukça önemlidir. Optimum membranlar kullanılarak; deneyler 10 gün boyunca her set sonunda donör ve akseptör faz yenilenerek; 3 kez (30 gün) tekrarlanmıştır. Yapılan deney setlerinin 10.gün sonundaki; akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.12’de sunulmuştur.

Tablo 4. 12: Setlere göre deney sonuçları

Set	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
1	2,6	7,0	26	70
2	2,3	7,4	23	74
3	2,0	7,7	20	77

Analiz verileri değerlendirildiğinde; donör fazdan akseptör faza kuersetin taşınımının 3 set sonunda da oldukça verimli olduğu gözlenmiştir. Bu sayede elde edilen optimum PIM’lerin kuersetin taşınımı için oldukça kararlı bir yapı gösterdiği gözlemlenmiştir. Setlere göre akseptör faza taşınan kuersetin % değerleri grafiği Şekil 4.11’de verilmiştir. Her bir set deneyi 10 gün sürdürülmüştür.



Şekil 4. 11: Setlere göre akseptör faza taşınan QR % değerleri

4.9 Gerçek Numunelerden Flavonoid Taşınım DeneYleri

Gerçek numuneler; şalgam ve pekmezden kuersetin taşınım deneylerinde, optimize edilen membranlar kullanılmış, deneyler sonucunda ulaşılan optimum taşıma şartları altında çalışılmıştır. Gerçek numunelerden kuersetin taşınımı için optimum membran bileşimi şu şekildedir:

- 0,0200 g CTA temel polimeri
- 0,025 mL Aliquat 336 taşıyıcısı
- 0,030 mL 2-NPOE plastikleştiricisi

Gerçek numunelerden kuersetin taşınımı için optimum taşıma şartlar şu şekildedir:

- pH 4 tampon çözeltisi içeren akseptör faz
- 0,1 M HCl'de çözülmüş ≈ 5 ppm kuersetin donör faz

Sentetik kuersetin taşınım deneyleri sonucu belirlenen membran, 5 ppm kuersetin kapasitesindedir. Gerçek numuneler şalgam ve pekmez belirli oranlarda seyreltilerek içerdikleri kuersetin derişimi GC/MS yöntemiyle belirlenmiştir. 1/50 oranında saf suyla seyreltilmiş şalgam ve pekmez sırasıyla; 5,8 ve 4,8 ppm kuersetin flavonoidini içermektedir. Bu nedenle membran kapasitesi açısından taşınımın verimli

olabilmesi için donör fazda bu örneklerin kullanımı uygun görülmüştür. Deneysel oda sıcaklığında, 500 rpm karıştırma hızında sürdürülmüştür. Şalgam ve pekmez gerçek numuneleri için; 10.gün sonundaki akseptör ve donör fazda bulunan kuersetin miktarı, donör fazda kalan, akseptör faza geçen kuersetin % değerleri Tablo 4.13'te sunulmuştur.

Tablo 4. 13: Gerçek numunelerden flavonoid taşınım deney sonuçları

Gerçek Numune	D fazdaki QR (ppm)	AKS fazdaki QR (ppm)	D fazda kalan % QR	AKS faza geçen % QR
Şalgam	1,2	4,1	20,6	70,6
Pekmez	1,2	3,3	25	68,75

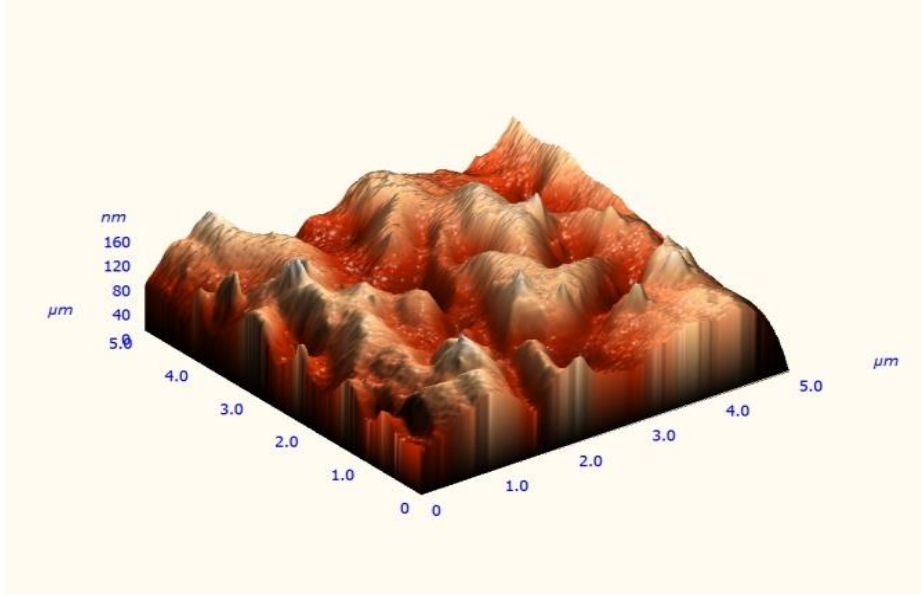
Elde edilen deney sonuçlarına göre, sentetik kuersetin taşınım deneyleri sonucu sentezlenen optimum membranlar kullanılarak gerçek numune donör fazlarından; şalgam donör fazından akseptör faza % 70,6; pekmez donör fazından akseptör faza %68,75 verimle kuersetin taşınımı gerçekleştirilmiştir.

4.10 PIM'lerin Yüzey Karakterizasyonu

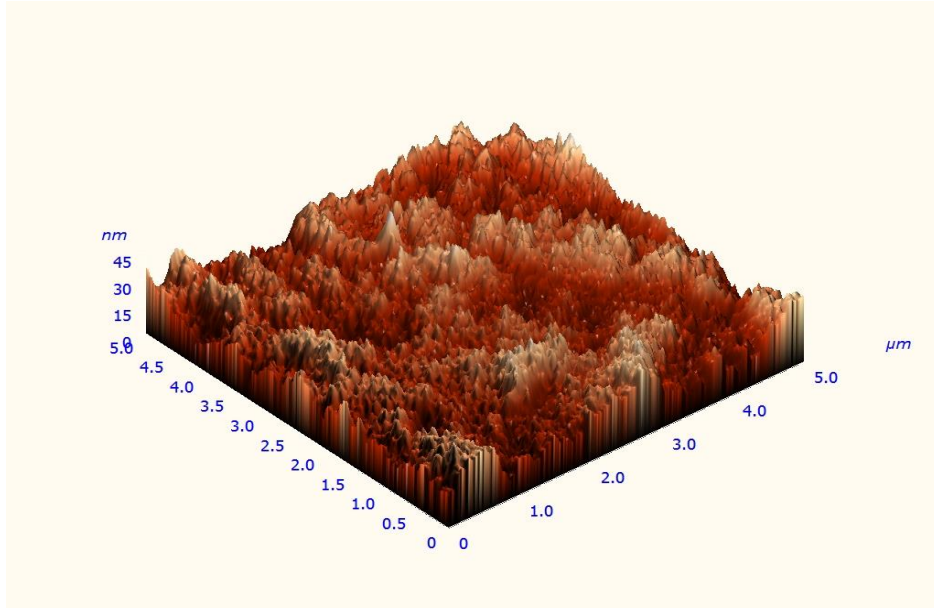
İdeal bir PIM şeffaf ve homojen bir film yapısına sahip olmalıdır. PIM'lerin yüzey karakterizasyon çalışmalarında en çok kullanılan; AFM (Atomik kuvvet mikroskobu) ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) teknikleridir. Bu tekniklerle kuersetin taşınımı için sentezlenen optimum şartlardaki; taşıyıcı içermeyen (boş) membranın yüzey yapısı ve boş membrana taşıyıcı eklenmesiyle membran yüzeyinde meydana getirdiği değişimler analiz edilmiştir. PIM'ler sentezlenirken cam petri kabına döküldüğünden cam tarafındaki membran yüzey yapısı, havayla temas halinde olan yüzeyden farklıdır. Havayla temas eden yüzeyden çözücünün buharlaşmasıyla membran yüzeyinde farklılık meydana getirecektir. Bu yüzden membranların karakterizasyonu yapılırken membranın cam yüzeye temas eden yüzeyi kullanılmıştır.

CTA+ 2-NPOE'den sentezlenmiş boş membran ve taşıyıcı içeren; Aliquat 336+ CTA+ 2-NPOE'den sentezlenmiş optimum membranların yüzey yapıları SEM ve AFM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Taşıyıcı maddenin boş membran

yüzeyinde yarattığı değişimler AFM ve SEM analizleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



Şekil 4. 12: Boş membran AFM görüntüsü

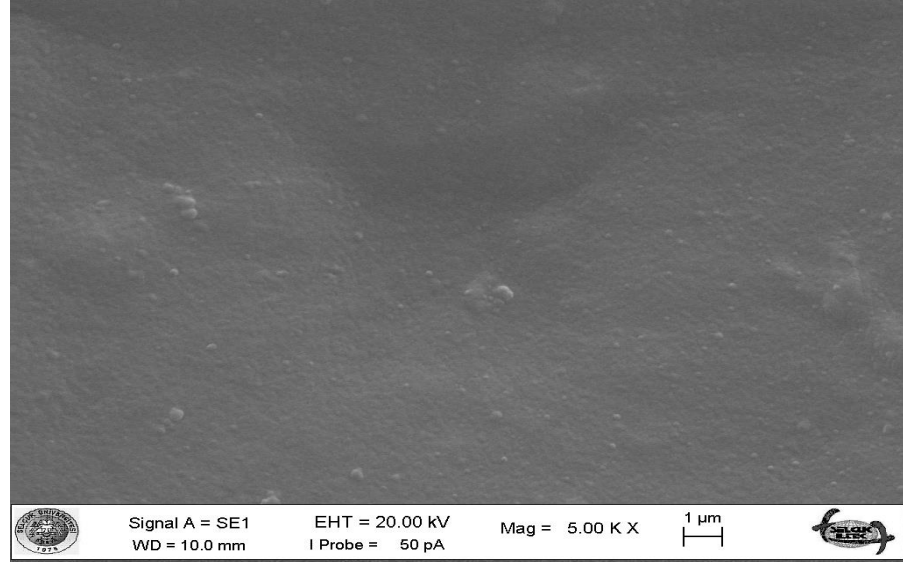


Şekil 4. 13: Taşıyıcı içeren optimum membran AFM görüntüsü

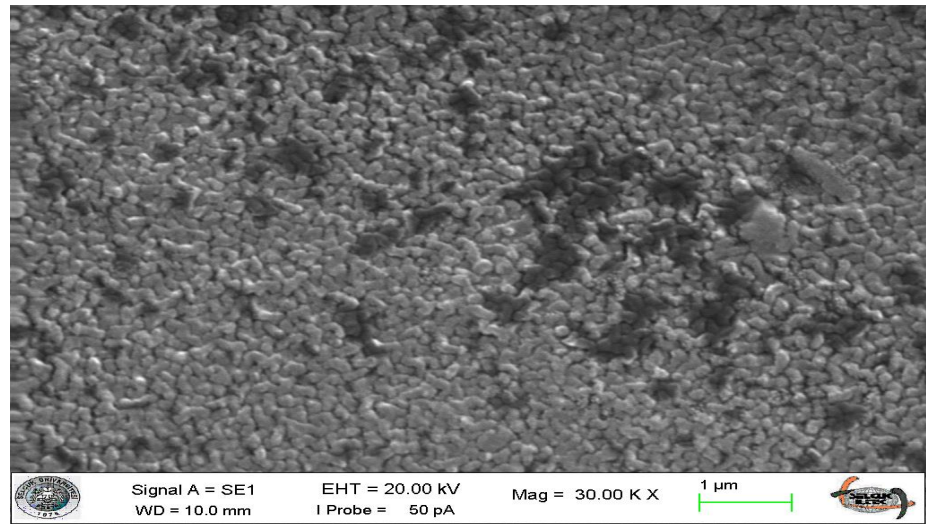
Şekil 4.12 ve 4.13'te verilen AFM görüntüleri; membran yapısındaki değişimleri net bir şekilde göstermektedir. Şekil 4.12'de taşıyıcı içermeyen boş membran, gözenekleri daha küçük, daha pürüzsüz bir yapıdadır. Membrana taşıyıcının

eklenmesiyle Şekil 4.13'te; membran yapısındaki gözeneklerin daha belirgin hale geldiği, yüzeydeki pürüzlülüğün belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

Taşıyıcının membran yüzeyine eklenmesiyle membran yapısında oluşturduğu etkiyi görebilmek için; taşıyıcı içermeyen boş membran ve taşıyıcı içeren optimum membrana ait SEM görüntüleri sırasıyla; Şekil 4.14 ve 4.15'te yer almaktadır.



Şekil 4. 14: Boş membran SEM görüntüsü



Şekil 4. 15: Taşıyıcı içeren optimum membran SEM görüntüsü

Taşıyıcı içermeyen boş membran ve taşıyıcı içeren optimum membranalara ait SEM görüntüleri; taşıyıcının membran yüzeyine eklenmesiyle, membran yüzeyinde

meydana getirdiği farklılığı açıkça ortaya koymaktadır. Şekil 4.14'te boş membran görüntüsünde oldukça pürüzsüz bir yapı gözlemlenirken, taşıyıcının eklenmesiyle Şekil 4.15'te membran yüzeyinde pürüzlülük artmıştır. Bunun nedeni; taşıyıcının membran bileşimine eklenmesiyle membran yüzeyinde oluşturduğu moleküler dallanmaya bağlanmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışmamızda; polimer içerikli membranlar kullanılarak gerçek numunelerden flavonoid taşınımı amaçlanmıştır. PIM'lerin kararlı, ekonomik olması nedeniyle değerli antioksidanların gerçek numunelerden taşınımındaki verimliliği araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda; sadece kuersetin flavonoidini içeren pekmez ve şalgam gerçek numuneleri kullanılmıştır.

Yapılan ön denemeler sonucunda; sentetik kuersetinin donör fazdan akseptör faza taşınımı % 62 oranında sağlanmıştır. Gerçek numunelerden kuersetin taşınımının en verimli şekilde olması için; sentetik kuersetin çözeltisinden kuersetin taşınımı farklı parametreler denenerek optimum membranların sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen optimum membranlar; sentetik kuersetin taşınımı için optimum donör ve akseptör fazların belirlenmesinde kullanılmıştır. Sentezlenen optimum membran ve belirlenen optimum donör, akseptör fazlar; gerçek numunelerden kuersetin taşınımına uyarlanmıştır.

Optimum membranların sentezlenebilmesi için; plastikleştirici türü, plastikleştirici miktarı, taşıyıcı miktarı parametreleri çalışılmıştır. Belirlenen sonuçlara göre; sentetik kuersetin taşınımı için en uygun plastikleştirici miktarı ve türü 0,030 mL 2-NPOE olmuştur. En verimli taşınımın gerçekleştiği taşıyıcı miktarı ise; 0,025 mL Aliquat 336 olmuştur. Sentetik kuersetin taşınımı için belirlenen optimum membran; CTA temel polimeri, 0,030 mL 2-NPOE ve 0,025 mL Aliquat 336 bileşiminden oluşturulmuştur.

Sentezlenen optimum membranlar kullanılarak; donör faz asit türü, donör faz kuersetin derişimi, akseptör faz pH'sı parametreleri denenerek sentetik kuersetinin optimum taşıma şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda; optimum taşıma şartları, HCl asit türünde çözülerek hazırlanmış 5 ppm kuersetin içeren donör faz ve pH 4 akseptör faz çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Sentezlenen optimum membranlar optimum taşınım şartlarında kararlılık deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deney sonuçlarında sentezlenen optimum PIM'lerin yüksek kararlılık gösterdiği gözlemlenmiştir. Sentezlenen optimum membranlar AFM, SEM cihazlarıyla karakterize edilmiştir.

Sentezlenen optimum membranlar ve optimum taşıma şartları şalgam ve pekmezden kuersetin taşınımı için kullanılmıştır. Sırasıyla; 5,8 ppm; 4,8 ppm kuersetin içeren şalgam ve pekmezden kuersetin flavonoidinin taşınımı hedeflenmiştir. Yapılan taşınım deneylerine göre, şalgam donör fazından akseptör faza % 70,6; pekmez donör fazından akseptör faza % 68,75 verimle kuersetin taşınımı gerçekleştirilmiştir.

Literatürde, PIM'ler kullanılarak metal ve organik maddelerin taşınımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur. Ancak yararlı bir madde olan flavonoidlerin taşınımı ile ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Yaptığımız çalışma; özgün bir çalışma olup PIM'lerin flavonoidlerin taşınım uygulamalarında da kullanılabilir olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Aksoy, M., “Bazı flavonoidlerin antioksidan kapasitelerinin belirlenmesi ve insan eritrositlerinden saflaştırılan glutasyon s-transferaz enzim aktivitesi üzerine inhibisyon etkilerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Anabilim Dalı, Biyokimya Bilim Dalı*, Erzurum, (2016).

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

Aydın, İ., “Antioxidant capacity and flavonoid diversity of *Prosopis farcta*”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Anabilim Dalı*, İstanbul, (2015).

Baker, R.W., *Overview of membrane science and technology. In: Membrane technology and applications*, 2nd ed., England: John Wiley and Sons, (2004).

Bartsch, R., A. and Way, J., D., *Chemical separations with liquid membranes*, USA: ACS, (1996).

Başlıoğlu, B., “Karboksilli asitlerin sulu ortamdan sıvı membran tekniği kullanılarak ayrılmasının incelenmesi” Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Termodinamik Bilim Dalı*, İstanbul, (2012).

Boots, A.,W., Haenen, G. and Bast, A., “ Health effects of kuersetin: From antioxidant to nutraceutica”, *Eu. J. Pharma.*, 585, 325-337, (2008).

Boyacıoğlu, D. ve Çapanoğlu, E., “Meyve ve sebzelerin flavonoid içeriği üzerine işlemenin etkisi”, *Akademik Gıda*, 7 (6), 41-46, (2009).

Buckingham, J. and Munasinghe, V., R., N., *Dictionary of Flavonoids*, New York: CRC Press Taylor & Francis Group, (2015).

Bungay, P., M., Lonsdale, H., K. and Pinho, M., N., *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Hollanda: D. Reidel Publishing Company, (1986).

Cai, W., Gu, X. and Tang, J., “Extraction , purification and characterisation of the flavonoids from opuntia milpa alta skin”, *Czech J. Food Sci.*, 28(2), 108-116, (2010).

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

Chen, G., Zhang, J. X. and Ye, J. “Determination of puerarin, daidzein and rutin in *Preraria lobata* (Wild.) Ohwi by capillary electrophoresis with electrochemical detection”, *J.of Chrom.*, 923, 255–262, (2001).

Chen, H. J., Liau, C. B., Ponnusamy, V. K., Lee, R. M. and Jong, T. T., “Development of pressured hot water extraction for five flavonoid glycosides from defatted *Camellia oleifera* seeds (byproducts)”, *Industrial Crops and Products*, 95, 296-304, (2017).

Cordero, B. M., Pinto, C. G., Laespada, M. E. F. and Pavon, J. L. P., “Analytical applications of seperation techniques through membranes”, *Lab. Auto. And Inf. Man.*, 34, 115,130, (1999).

Develioğlu, O. ve Karadağ, R., “Genel bir bakış: Doğal boyar maddeler”, *Marmara Üni. Fen Bil. Derg.*, 23(1), 21-32, (2011).

Doğan, H., “Zeolit katkılı polimerik membranların pervaporasyon uygulamaları”, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Kocaeli, (2007).

Duffey, M. E., Evans, D. and Cussler, E., L., “Simutaneous diffusion of ions abd ion pairs across liquid membranes”, *Journ. of Memb. Sci.*, 3(1), 1-14, (1978).

El, S. N., “Türkiye’de sıklıkla tüketilen bazı gıdaların toplam fenolik madde içerikleri ve antioksidan aktiviteleri”, *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, Erzurum, (2008).

Ergüt, M., “Portakal ve limon posalarındaki fenolik maddelerin süperkritik akışkan ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Mersin, (2015).

Ersoz, M., “Transport of Mercury Through Liquid Membranes Containing Calixarene Carriers”, *Adv. in Coll. and Int. Sci.*, 134-135, 96-104, (2007).

Frankel, E. N., *Antioxidants in food and biology Facts and fiction*, United Kingdom: Woodhead Publishing Limited, (2012).

Grotewold, E., *The Science of Flavonoids*, New York: Springer, (2006).

Guerra, M. C., Speroni, E. Broccoli, M., Cangini, M., Pasini, P. and Minghetti, A., “Comparison between Chinese medical herb Pueraria lobata crude extract and its main isoflavone prerin antioxidant properties and effects on rat liver CYP-catalysed drug metabolism”, *Life Sci.*, 67, 2997–3006, (2000).

Hazer, Y., Çölgeçen, H. ve Uyar, G., “Briyofitlerden elde edilen fenolik bileşikler”, *Karaelmas Fen ve Müh. Derg.*, 7 (1), 333-340, (2017).

Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., *Membrane Handbook*, New York: Chapman & Hall, (1992).

Jalili, T., Edwards, R. L., Lyon, T., Litwin, S. E., Rabovsky, A. and Symons, J. D., “Kuersetin reduces blood pressure in hypertensive subjects”, *J. Nutri.* 137, 2405-2411, (2007).

Kahraman, A., Serteser, M. ve Köken, T., “Flavonoidler”, *Kocatepe Tıp Dergisi*, 3, 1-8, (2002).

Karakaya, S. and El, S., “Kuersetin, luteolin, apigenin and kaempferol contents of some foods”, *Food Chem.*, 66, 289-292, (1999).

Kaya, A., “Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr (VI) metal katyonunun taşınım kinetiğinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, *Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı*,(2014).

Kır, E. ve Yünlü, S., “Soğan ve sarımsaktaki bazı fenolik bileşiklerin HPLC yöntemiyle tayin edilmesi”, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (3), 566-574, (2016).

Kislik, V. S., *Liquid Membranes: Principles & Applications in Chemical Separations & Wastewater Treatment*, Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, (2010).

Koca, Y., “Pozisyona bağlı difüzyon katsayısı içeren karşıt akımlı sistemlerde difüzyon işleminin modellenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, *Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Gebze, (2008).

Kurt, A., “Toz metalden üretilen bronz yatağın düşük karbonlu çeliğe difüzyon kaynağı ile birleştirilmesi”, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Metaller Eğitimi Anabilim Dalı*, Elazığ, (1996).

Manzak, A., Kurşun, C. ve Yıldız, Y.,” Humik asidin sulu çözeltilerde polimer içerikli membranlar ile ekstraksiyonu”, *Saü Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21 (5), (2016).

Matsumoto, M., Murakami, Y., Minamidate, Y. and Kondo, K., “Separation of lactic acid through polymer inclusion membranes”, *Sep.Sci.Tech.*, 47, 354-359, (2012).

McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, New York: McGraw Hill, (1985).

Mulder, M., *Basic principles of membrane technology*, Netherlands: Kluwer, (1996).

Munro, T. A. and Smith, B. D., "Facilitated transport of aminoacid by fixed - site jumping", *Chem. Commun.*, 22, 2167-2168, (1997).

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

Noble, R.D. and Stem, S.A., *Membrane Separation Technology*. Elsevier: New York, NY, (1995).

Onac, C., "Polimer içerikli membranlar kullanılarak Cr(VI) metal katyonunun taşınımı", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, *Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilm Dalı*, (2013).

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

Packer, L., *Flavonoids and other polyphenols*, USA: Academic Press, 335, (2001).

Pietta, P., G., "Flavonoids as antioxidants", *J. Nat. Prod.*, 63, 1035-1042, (2000).

Rice-Evans, C. and Packer, L., *Flavonoids in health and disease*, New York: Marcel Dekker, (2003).

Riggs, J. A. and Smith, B. D., "Facilitated Transport of Small Carbohydrates Through Plasticized Cellulose Triacetate Membranes. Evidence for Fixed-Site Jumping Transport Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2765-2766, (1997).

Sakai, Y., Cattrall, R. W., Potter, I. D., Kolev, S. P. and Paimin, R., "Transport of thiourea through an aliquat 336/ polyvinil chloride membrane", *Sep.Sci.Tech.*, 35(13), 1979-1990, (2000).

Smith, B. D. and Riggs, J. A., “High fructose syrup production using fructose selective liquid membranes”, *Chem. Commun.*, 119, 2539-2540, (1996).

Victorio, J. P., Lage, C. L. S. and Kuster, L. M., “Flavonoid extraction from alpinia zerumbet burrt et smith leaves using different procedures”, *Ecl. Quim.*, 35(1), 35-40, (2010).

Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T. and Shammass, N. K., *Handbook of Enviromental Engineering 13: Membrane and Desalination Technologies*, USA: Humana Press, Springer, (2011).

White, K. M., Smith, B., Duggan, P. J., Sheahan, S. L. and Tyndall, E. M., “Mechanism of faciliated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes”, *J. Membr. Sci.*, 194, 165-175, (2001).

Yao, L. H., Jiang, Y. M., Shi, J., Tomas-Barberan, F. A., Datta, N., Singanusong, R. and Chen, S. S., “Flavonoids in food and their health benefits”, *Plant Foods in Human Nutrition*, 59, 113-122, (2004).

Yılmaz, A., “Dietildiyo karbamet ile membran hazırlama ve metal taşıma için kullanılması”, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, *Kimya Anabilim Dalı*, (2011).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Alime YILMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar / 12.07.1988

Lisans Üniversite : Anadolu Üniversitesi / Kimya Mühendisliği

Elektronik posta : alime_yilmaz@hotmail.com

Yayın Listesi :

•Hopa, D., Y., Yılmaz,A., Bahtlı, T., “Recovery of waste tyres by pyrolysis in a fixed bed reactor for liquid fuel production: effects of pyrolysis conditions on oil yield”, *Res. Eng. Struct. Mat.* ,(in press).

Konferans listesi :

•Alime Yılmaz, Derya Yeşim Hopa, Tuğba Aksoy Bahtlı, “Conversion of Waste Tyres Into Liquid Fuel By Pyrolysis in A Fixed Bed Reactor: Effects of Pyrolysis Parameters on The Oil Yield”, 8th International Ege Energy Symposium , 2016, (Afyon Kocatepe Üniversitesi).

•Alime Yılmaz, Necip Atar, Mehmet Lütfi Yola,”Carbon Nitride Nanotubes Decorated with Graphene Quantum Dots as microbial fuel-cell electrode”, International Conference on Engineering Technology and Innovation, 2017, (Saraybosna, Bosna Hersek).

•Alime Yılmaz, Necip Atar, Mehmet Lütfi Yola, “Development of molecular imprinted polymer based QCM nanosensor for determination of amoxicillin”, 2017, (Saraybosna, Bosna Hersek).