



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**PIRÜVİK ASİDİN TRİOKTİLFOSFİNOKSİT
KULLANILARAK TEPKİMELİ ÖZÜTLEME
YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN
AYRIMI**

Bahar ERKMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Bahar ERKMAN tarafından hazırlanan “Pirüvik Asidin Trioktilfosfinoksit Kullanılarak Tepkimeli Özütleme Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Ayrımı” adlı tez çalışması 07/12/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Mukaddes CAN

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Bahar ERKMAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PIRÜVİK ASİDİN TRİOKTİLFOSFİNOKSİT KULLANILARAK TEPKİMELİ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN AYIRIMI

Bahar ERKMAN

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2021, 52 Sayfa

Jüri

**Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Dr. Öğr. Üyesi Mukaddes CAN
Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

En önemli α -oksokarboksilik asitlerden biri olan pirüvik asit ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$) endüstride son yıllarda fermantasyon yöntemi ile üretilmeye başlanmıştır. Ancak pirüvik asit, seyreltik üretim ortamından seçici olarak ve yüksek verimle geri kazanılmalıdır. Bu amaca ulaşmak için birçok yöntem çalışılmıştır. Çeşitli avantajları ile tepkimeli özütleme yöntemi son yıllarda ön plana çıkmış ve diğer alternatiflere göre tercih edilmeye başlanmıştır.

Bu yüksek lisans tezinde pirüvik asidin, çeşitli çözücüler ve Tri-oktil fosfin oksit (TOPO) kullanılarak tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu çözeltilerden geri kazanımı incelenmiştir. Dört farklı çözücü; 1-oktanol, 1-dekanol, toluen ve MIBK organik faz çözücüsü olarak test edilmiştir. Ayırma sürecine çözücü türü, başlangıç asit derişimi, temas süresi, pH değeri ve özütleyici derişimi gibi değişkenlerin tesirleri incelenmiştir. Sürecin dengeye ulaşma süresinin 60 dk olduğu belirlenmiştir. En yüksek geri kazanım verimine pirüvik asit çözeltilisinin doğal pH=1,3 değerinde ulaşılmıştır. Artan pH değeri ile birlikte ayırma veriminde keskin bir düşüş gözlenmiştir. Test edilen çözücüler arasında en yüksek geri kazanım verimlerine MIBK ve toluen ile sırasıyla %77,39 ($K_D=3,38$) ve %76,85 ($K_D=3,32$) olarak ulaşılmıştır. En düşük asit derişimlerinde bu iki çözücü ile erişilen verimlerin birbirine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Ayırma verimleri özütleme ajanı miktarı ile artarken pirüvik asit derişimi ile birlikte azalmıştır. Gözlenen eğilimlerin literatürdeki birçok çalışma ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında pirüvik asidin su tabanlı çözeltilerden tepkimeli özütleme yöntemiyle TOPO ve uygun çözücüler kullanılarak geri kazanılabileceği gösterilmiştir. Takip eden çalışmalarda pirüvik asidin fermantasyon ortamlarından geri kazanılması amaçlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Pirüvik asit, TOPO, Tepkimeli özütleme, Ayırma, Denge

ABSTRACT

MS THESIS

SEPARATION OF PYRUVIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY REACTIVE EXTRACTION METHOD USING TRIOCTYLPHOSPHINEOXIDE

Bahar ERKMAN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
2021, 52 Pages**

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Asst. Prof. Dr. Mukaddes CAN
Assoc. Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

Pyruvic acid ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$), one of the most important α -oxocarboxylic acids, has been started to be produced by fermentation method in industry in recent years. However, pyruvic acid must be recovered selectively and with high efficiency from the dilute production medium. Many methods have been studied to achieve this goal. With its various advantages, reactive extraction method has come to the fore in recent years and begun to be preferred over other alternatives.

In this MS thesis, the recovery of pyruvic acid from aqueous solutions by reaction extraction method using various solvents and Tri-octyl phosphine oxide (TOPO) was investigated. Four different solvents; 1-octanol, 1-decanol, toluene and MIBK were tested as organic phase solvents. The effects of parameters such as solvent type, initial acid concentration, contact time, pH value and extractant concentration on the separation process were investigated. The time for the process to reach equilibrium was determined to be 60 minutes. The highest recovery efficiency was achieved at the natural $\text{pH}=1.3$ of the pyruvic acid solution. A sharp decrease in separation efficiency was observed with increasing pH value. Among the solvents tested, the highest recovery values were obtained with MIBK and toluene, 77.39% ($K_D=3.38$) and 76.85% ($K_D=3.32$), respectively. It was found that the yields obtained with two different solvents at the lowest PA concentrations were very close to each other. While the separation efficiency increased with the amount of extraction agent, it decreased with the pyruvic acid concentration. The observed trends were found to be consistent with many studies in the literature.

In this MS thesis study, it has been shown that pyruvic acid can be recovered from water-based solutions by using the TOPO and suitable solvents by reactive leaching. In the following studies, it is aimed to recover pyruvic acid from fermentation media.

Keywords: Pyruvic acid, TOPO, Reactive extraction, Separation, Equilibrium

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, benden tecrübelerini ve desteğini benden esirgemeyen ve beni yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya yardımları için teşekkürü borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, aldığım kararları her zaman destekleyen, benim için her türlü fedakarlıkta bulunan, bana güvenen sevgili annem Fatma ERKMAN, babam Mustafa ERKMAN, abim Ertuğ ERKMAN ve ablam Gül Özlem GÜLEK'e varlıklarını her defasında hissettirdikleri için sonsuz teşekkürlerimi borç bilirim.

Ayrıca bilgi ve birikimleriyle bana yol gösteren ve tezimi tamamlamamda bana yardımcı olan Dr. Hani ZEİDAN'a,

Çalışmalarım sırasında yanımda olan ve gerektiğinde desteklerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Meryem COPLAN, Sinem ALTINIŞIK ve Murat IŞIK'a,

Son olarak sadece bu çalışma sürecinde değil hayatım boyunca hep yanımda olan, moral veren, her pes ettiğimde yapabileceğime inandıran ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Sergen ÇAKICI, Bedia DENLİ ve Pakize Nur BOSTANCI'ya çok teşekkür ederim.

Bahar ERKMAN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Pirüvik Asit	3
1.1.2. Pirüvik asidin kullanım alanları	4
1.1.3. Pirüvik asit üretim yöntemleri	5
1.1.3.1. Kimyasal sentez yöntemleri	5
1.1.3.2. Biyoteknolojik sentez yöntemleri	6
1.2. Karboksilik Asitlerin Geri Kazanımı	7
1.3. Tepkimeli Özütleme	10
1.3.1. Fiziksel özütleme	11
1.3.2. Kimyasal özütleme	11
1.3.3. Tepkimeli özütleme mekanizması	12
1.3.4. Tepkimeli özütleme işleminde özütleyici seçimi.....	14
1.3.4.1. Karbon bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler.....	15
1.3.4.2. Yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler.....	15
1.3.4.3. Fosfor bağlı oksijen içeren özütleyiciler.....	15
1.3.5. Tepkimeli Özütleme İşleminde Çözücü Seçimi	16
1.3.5.1. Aktif çözücüler	17
1.3.5.2. İnert çözücüler	17
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	18
2.1. Pirüvik Asidin Tepkimeli Özütleme ile Sulu Çözeltilerden Ayrımı.....	18
2.2. Organofosfor Özütleyicilerin Karboksilik Asitlerin Tepkimeli Özütlenmesinde Kullanımı	22
3. MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal	25
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. Faz hazırlama	27
3.2.1.1. Sulu faz hazırlama	27
3.2.1.2. Organik faz hazırlama.....	28
3.2.2. Analiz ve hesaplama	28
3.2.3. Fiziksel özütleme	29
3.2.4. Tepkimeli özütleme	29

3.2.5. Denge süresinin belirlenmesi.....	30
3.2.6. Sulu faz pH değeri etkisi.....	30
3.2.7. Derişim etkisi.....	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Fiziksel Özütleme	31
4.2. Çözücü Seçimi	32
4.3. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi	35
4.4. Denge Süresinin Belirlenmesi	37
4.5. Derişim Etkisi	38
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	47
KAYNAKLAR	49



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Pirüvik asidin kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.2. Nispeten yüksek verime sahip organik asitleri gösteren trikarboksilik asit döngüsünün şematik sunumu (Kertes ve King, 1986).....	4
Şekil 1.3. Pirüvik asidin uygulama alanları (Zhang ve Gao, 2007; Pal ve Keshav, 2014)	5
Şekil 1.4. Karboksilik asidin sulu çözeltiden fiziksel özütlemesi (Djas & Henczka, 2018).....	11
Şekil 1.5. Karboksilik asidin sulu çözeltiden kimyasal özütlemesi (Djas ve Henczka, 2018).....	12
Şekil 1.6. Pirüvik asidin tepkimeli özütleme mekanizması.....	13
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan karboksilik asit ve organik faz özütleyicisinin kimyasal yapısı, (A) TOPO, (B) Pirüvik asit.....	25
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan organik çözücülerin kimyasal yapıları, (A) MIBK, (B) Toluen, (C) 1-oktanol, (D) 1-dekanol.....	25
Şekil 3.3. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar: (A) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, (B) Çalkalamalı su banyosu, (C) Hassas tartı, (D) Ultra saf su cihazı, (E) Santrifüj cihazı.....	26
Şekil 4.1. Pirüvik asit fiziksel özütlemesi çözücü etkisi ($[PA]_0=0,6$ mol/L).....	31
Şekil 4.2. Özütleyici içermeyen sistemlerde farklı organik çözücüler ile pirüvik asidin sıvı-sıvı özütleme ile iletimine ait denge eğrileri.....	32
Şekil 4.3. Organik faz çözücülerinin TOPO kullanılarak pirüvik asidin tepkimeli özütlenmesi için kıyaslanması ($[TOPO]_0=0,8$ mol/L)	33
Şekil 4.4. Çözücülerin farklı özütleyici derişimlerinde kıyaslanması ($[PA]_0=0,6$ mol/L)	34
Şekil 4.5. Başlangıç sulu faz pH değerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOPO]_0=0,6$ mol/L, $[PA]_0=0,6$ mol/L, Çözücü:MIBK)	36
Şekil 4.6. Pirüvik asidin TOPO ile tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi ($[TOPO]_0=0,6$ mol/L, $[PA]_0=0,6$ mol/L)	38
Şekil 4.7. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: MIBK).....	39

Şekil 4.8. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Toluen).....	40
Şekil 4.9. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Oktanol)	41
Şekil 4.10. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Dekanol).....	41
Şekil 4.11. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: MIBK).....	42
Şekil 4.12. MIBK içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	42
Şekil 4.13. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Toluen).....	44
Şekil 4.14. Toluen içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	44
Şekil 4.15. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Oktanol).....	45
Şekil 4.16. Oktanol içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	45
Şekil 4.17. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Dekanol).....	46
Şekil 4.18. Dekanol içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1. Pirüvik asit özellikleri	3
Çizelge 1.2. Karboksilik asitleri ayırmak ve saflaştırmak için kullanılan geri kazanım yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Aghapour Aktij vd., 2020).....	9
Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan özütleyicinin ve çözücülerin özellikleri.....	26
Çizelge 3.2. Deneyde kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları	27



SİMGELER VE KISALTMALAR

$C_{PA,org}$	Tepkimeli özütleme ile aktarılmış asit derişimi
$C_{PA,0}$	Başlangıç asit derişimi
$C_{PA,s}$	Süreç sonu asit derişimi
C_{NaOH}	Sodyum hidroksit çözeltisinin derişim
K_a	Asidin ayrışma sabiti
K_D	Dağılma katsayısı
E (%)	Geri kazanım (özütleme) verimi
Z	Yükleme değeri
K_E	Kompleksleşme (denge) sabiti
\square_0	Başlangıç derişimi
\square_{sulu}	Sulu faz derişimi
\square_{org}	Organik faz derişimi
HA	Karboksilik asit
HP	Pirüvik asit
HP_{sulu}	Sulu fazdaki pirüvik asit
HP_{org}	Organik fazdaki pirüvik asit
M_A	Molekül ağırlığı
V_{NaOH}	Sodyum hidroksit çözeltisinin hacmi
$V_{sulu,b}$	Sulu faz başlangıç hacmi
$V_{sulu,s}$	Sulu faz süreç sonu hacmi
V_{org}	Organik faz hacmi

Kısaltmalar

DOA	Dioktilamin
PA	Pirüvik asit
MIBK	Metilizobütilketon
TMA	Trimetilamin
TBP	Tri-n-bütilfosfat
TOA	Tri-n-oktilamin
TOPO	Tri-n-oktilfosfinoksit

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler fonksiyonel bir veya daha fazla karboksil grubu içeren zayıf organik asitlerdir (Kumar vd., 2008; Datta, 2012; Hasret vd., 2019). Kimya endüstrisinde ester, amid, asit klorür vb. üretimi için başlangıç malzemesi olarak kullanılan karboksilik asitler ayrıca gıda, ilaç, deterjan, yüzey aktif ajan, plastik, boya, tekstil, parfüm ve biyopolimer üretimi gibi uygulama alanlarında da kullanılmaktadır (Hong vd., 2001a; Datta, 2012; Djas ve Henczka, 2018).

$\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$ moleküler formülüne sahip pirüvik asit en önemli alfa-keto-karboksilik asitlerden biridir. Kimya, gıda, kozmetik ve tarım sektörü gibi endüstriyel sektörlerde çok sayıda uygulaması olan pirüvik asit biyoteknolojik yollarla veya kimyasal sentez yolları ile üretilir (Patil ve Mokashi, 2018).

Pirüvik asit tartarik asit ve potasyum hidrojen sülfat karışımının 220°C 'de ısıtılması ile birlikte vakumla damıtılarak kimyasal olarak elde edilebilir. Damıtma bilinen ve basit bir yöntem olmasına karşın büyük miktarlarda enerji gerektirdiği için pirüvik asidin üretim maliyetini artırmaktadır. Hammaddelerin gerçek piyasa fiyatına göre toplam maliyetin yaklaşık 8.000–9.000 ABD doları/ton olacağı varsayıldığı için kimyasal sentez yönteminin yaygın olarak kullanımını engellemektedir. Son yıllarda geleneksel kimyasal sentez yönteminin yerini biyo-katalitik tepkimelerle entegre edilen fermantasyon teknolojisi almıştır (Li vd., 2001; Pal vd., 2017). Fermantasyon işlemi ile karboksilik asidin elde edilmesi, mikroorganizmanın fermantasyon ortamından ayrılması ve asidin kalsiyum tuzu olarak çöktürülmesi ile gerçekleştirilir. Serbest asitlerin karmaşık ortamdan eldesi için tuzlar sülfürik asit ile muamele edilir. Bu uygulama, pahalı ve fazla miktarda atık üretimine yol açtığı için çevre dostu bir işlem değildir (Pal vd., 2017).

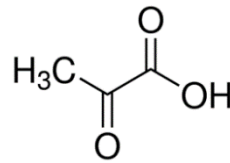
Bir α -oksokarboksilik asit olan pirüvik asidin geri kazanımı için çeşitli ayırma teknikleri araştırılmış ve rapor edilmiştir. İyon değişimi, ters ozmoz membran, adsorpsiyon ve elektro-diyaliz yöntemleri bunlardan bazılarıdır (Ma vd., 2006; Martı ve Gürkan, 2015). İyon değişimi yöntemi, reçinelerin düşük değişim kapasitesi sebebi ile pirüvik asit geri kazanımını zorlaştırmıştır. Bu yüzden sürdürülebilir süreç gelişimi ve ticari uygulanabilirlik açısından elverişli bulunmamıştır. Ters ozmoz membran yöntemi ise içerdiği karmaşık, maliyetli ve özel donanımlar nedeniyle uygun bulunmamıştır (Ma vd., 2006). Karboksilik asitlerin geri kazanımı için değerlendirilmiş bir diğer teknik de tepkimeli özütleme yöntemidir. Metot yüksek verim ve düşük maliyet gibi çeşitli

avantajları sebebi ile oldukça ilgi görmüştür (Kertes ve King, 1986). Ayrıca yöntemin basitliği karboksilik asitlerin yanı sıra alkollerin, proteinlerin ve bitki kaynaklı ürünlerin de geri kazanımı için test edilmesine sebep olmuştur. Ayrıca yüksek sıcaklık gerektirmediği için ısıya duyarlı maddelerin ayrımı için de avantajlı olduğu düşünülmüştür (Martı ve Gürkan, 2015).

Bu yüksek lisans tezinde en önemli α -oksokarboksilik asitlerden biri olan pirüvik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile bir organofosforik özütleyici olan tri-n-oktilfosfinoksit kullanılarak sulu çözeltilerden geri kazanımı çalışılmıştır. Tez çalışmasında dört farklı kimyasal yapıya sahip organik faz çözücüsü (MIBK, toluen, oktanol, dekanol) test edilmiştir. Süreç verimine çözücü türü, başlangıç asit derişimi, temas süresi, pH değeri, sıcaklık etkisi ve özütleyici derişimi gibi parametrelerin tesirleri incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda çözücü+özütleyici sistemleri arasında en yüksek geri kazanım verimine sahip sistem belirlenmiştir.

1.1. Pirüvik Asit

Pirüvik asit ($\text{CH}_3\text{-CO-COOH}$) pKa değeri 2.49 olan, 2-oksopropanoik asit, α -ketopropiyonik asit veya asetilformik asit olarak da adlandırılan bir zayıf asittir (Zhang ve Gao, 2007; Pal ve Keshav, 2016). Pirüvik asidin kimyasal yapısı Şekil 1.1'de verilmektedir (Martı ve Gurkan, 2015).



Şekil 1.1. Pirüvik asidin kimyasal yapısı (Martı ve Gurkan, 2015)

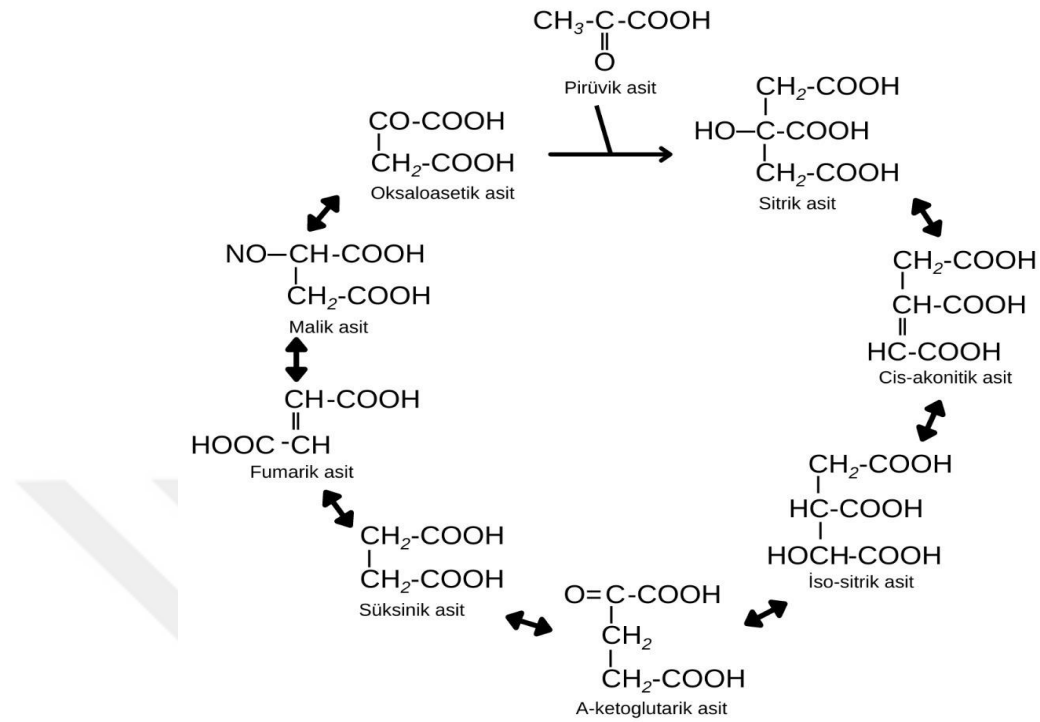
Karboksil ve keton fonksiyonel grupları içeren ve çeşitli özellikleri Çizelge 1.1'de verilen pirüvik asit en basit α -keto asittir. Renksiz ve açık renklidir. Pirüvik asit glikoz metabolizması esnasında oluşan en kritik ara maddedir. Canlı organizmalarda enerji metabolizması sırasında merkezi bir rol oynayan ve birçok organik bileşiğin sentezi sırasında öncü görevi gören önemli bir organik asittir (Luo vd., 2021).

Çizelge 1.1. Pirüvik asit özellikleri (Pal vd., 2016)

Diğer İsimler	2- Oksopropanoik asit Pirorasemik asit Asetilformik asit
Molekül Formülü	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$
Molekül Ağırlığı	88.06 g/mol
Yoğunluk	1.27 g/cm ³ (20 °C)
Çözünürlük	90g/L (H ₂ O, 20 °C)
Erime Noktası	12 °C
Parlama Noktası	82-83 °C
Tutuşma Sıcaklığı	305 °C
pH Değeri	1.2 (90g/l, H ₂ O, 20°C)

Organik asitlerin elde edilmesini sağlayan, Embden-Meyerhof yolu olarak da adlandırılan fermantasyon süreci, glikozun çeşitli enzimler yardımı ile hücre sitoplazmasında pirüvik asite kadar parçalandığı fermentatif dönüşümü için kullanılan en yaygın yöntemdir. Sitrik asit döngüsü ile pirüvik asit dört ile altı karbon atomlu bir

dizi di- ve trikarboksilik alifatik asit vermek üzere Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi oksitlenir (Kertes ve King, 1986).

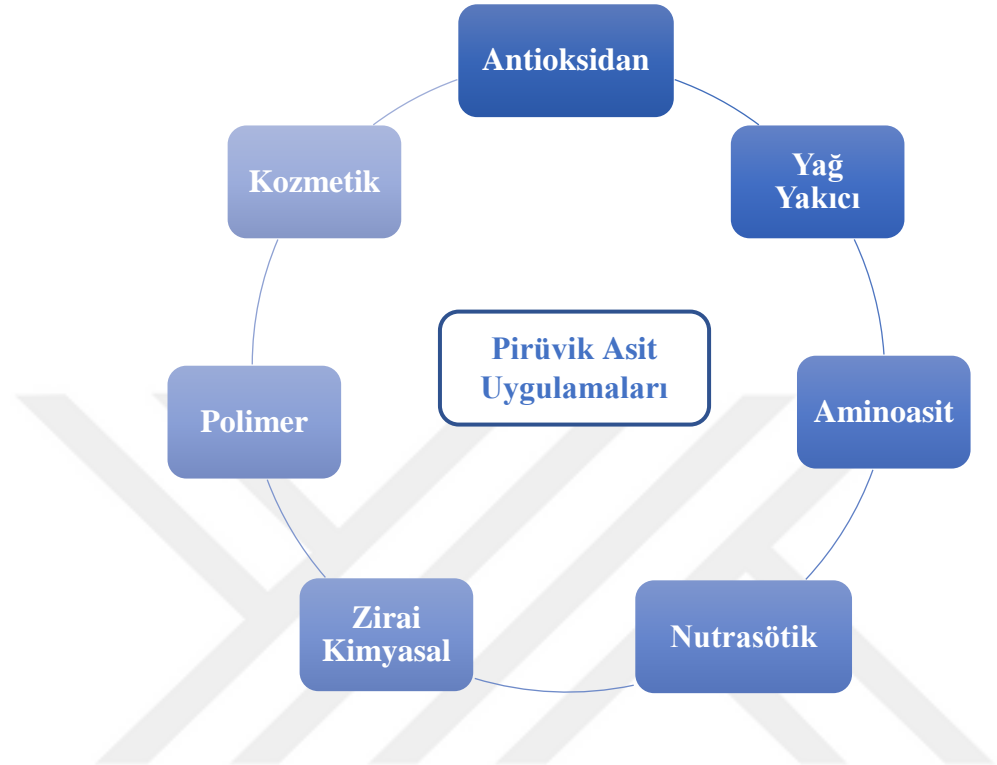


Şekil 1.2. Trikarboksilik asit döngüsünün şematik gösterimi (Kertes ve King, 1986).

1.1.2. Pirüvik asidin kullanım alanları

Pirüvik asit ticari olarak, L-triptofan, L-tirosin, L-dihidroksifenilalanin, L-fenilasetilkarbinol ve N-asetil-D-nöraminik asit gibi farmasötiklerin biyosentezinde bir başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca enerji metabolizmasında oldukça önemli bir yere sahiptir (Zhang ve Gao, 2007). Gıda endüstrisinde yağ yakıcı madde olarak kullanılan pirüvik asit, insan vücudundaki yağ asitlerinin metabolik aktivitelerini kalsiyum pirüvat şeklinde hızlandırdığı için yağ azaltıcı bir etkiye sahiptir. Bu sebeple kilo kontrolü takviyesi olarak da kullanılmaktadır (Zhang ve Gao, 2007; Pal ve Keshav, 2014; Pal vd., 2017). Pirüvik asit gıda endüstrisinde; gıda koruyucuları ve stabilizatörlerin üretiminde, kimya endüstrisinde; polimerlerde ve kozmetik sektöründe, ilaç endüstrisinde; tirozin, alanin gibi ilaçların üretiminde başlangıç malzemesi olarak kullanılmaktadır. Pirüvik asit kullanım alanları Şekil 1.3'de verilmektedir. Ayrıca bitki koruma maddesi, kontakt lensler için nötrleştirici ajanlar ve bir nutrasötik olarak ve aynı zamanda bir antioksidan olarak kullanılmaktadır (Zhang ve Gao, 2007; Pal ve Keshav, 2014).

Pirüvik asidin türevi olan bromopirüvik asit, Amerika'da Johns Hopkins Üniversitesindeki araştırmacılar tarafından Warburg Hipotezini destekleyecek şekilde potansiyel kanser tedavisi uygulamaları için araştırılmaktadır (Pal vd., 2015).



Şekil 1.3. Pirüvik asidin uygulama alanları (Zhang ve Gao, 2007; Pal ve Keshav, 2014)

Endüstride ilaç, zirai kimya, kimya ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanımı nedeniyle, pirüvik aside karşı olan ticari talep artmaktadır (Zhang ve Gao, 2007).

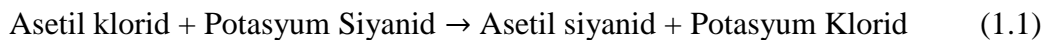
1.1.3. Pirüvik asit üretim yöntemleri

1.1.3.1. Kimyasal sentez yöntemleri

Pirüvik asit sentezi için uygulanan kimyasal yöntemler aşağıdaki belirtilmiştir;

- (1) Potasyum hidrojen sülfat ve tartarik asidin karıştırılması ve ardından ısıtılması ile,
- (2) Propilen glikolün $KMnO_4$ gibi güçlü oksitleyiciler ile birlikte oksitlenmesi ile ve
- (3) Asetil siyanid hidrolizi ile pirüvik asit üretilebilir.

Asetil siyanür, Eş. 1.1 ve Eş. 1.2 yardımı ile aşağıda belirtilen reaksiyon koşullarında asetil klorürden üretilebilir:



Pirüvik asidin kimyasal sentez yöntemlerinden biri, tartarik asidin dekarboksilasyonu ile birleştirilmiş dehidrasyon işlemidir. Pirüvik asit elde etmek için kullanılan bu yöntem potasyum hidrojen sülfat ve tartarik asit karışımının damıtılmasını ve sonrasında vakumla damıtmayı içerir. Uygulanan bu işlemler yoğun enerji gerektirdiği için bu yöntemin ton başına üretim maliyetinin yaklaşık 9000\$ olduğu düşünülmektedir. Pirüvik asidi elde etmek için uygulanan diğer yöntemler; laktatın oksidatif dehidrasyonu veya MoO_3^- esaslı karışık oksitler kullanılarak etil laktatın etil pirüvata dönüştürülmesini içerir. Kimyasal sentez yöntemleri, ağır metallerin kullanımı ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları sebebi ile bu yöntemi elverişsiz hale getirir (Pal vd., 2017).

1.1.3.2. Biyoteknolojik sentez yöntemleri

Biyoteknolojik yöntemler kullanılarak pirüvik asit üretimi, kimyasal sentez yöntemi ile kıyaslandığında çevre dostu, sürdürülebilir ve üretim maliyetini azaltmak için alternatif bir yöntemdir (Li vd., 2001; Pal vd., 2017).

Pirüvik asit elde etmek için uygulanan biyoteknolojik üretim yöntemleri;

- (a) fermantatif süreç yöntemleri,
- (b) dinlenme hücresi işlemi ve,
- (c) enzimatik dönüşüm işlemidir (Li vd., 2001).

a) Fermantatif süreç yöntemleri: Son dönemlerde fermantasyon yöntemi biyokatalitik reaksiyonlarla birleştirilerek geleneksel kimyasal sentez teknolojisinin yerini almak üzere oluşturulmuştur (Pal vd., 2017). Fermentatif pirüvat üretimi, yüksek verimli suşların bulunması gibi dezavantajlarının yanı sıra maliyet etkinliği ve yüksek ürün saflığı bakımından avantajlara sahip bir yöntemdir. Pirüvat hücre metabolizmasında yer aldığı için büyük miktarlarda hücre dışı pirüvat biriktirebilen suşlar elde etmek zordur. Uzun yıllar boyunca birçok bilim insanı yüksek pirüvat üretimi sağlayabilen mikroorganizmalar bulmaya çalışmıştır. Japonya'da araştırmacılar tarafından yapılan bir çalışmada (>50 g/L)'den fazla pirüvat üretebilen *Torulopsis* cinsine ait bazı maya suşları bulunmuştur. Bu çalışma sonucunda fermentatif yöntem

kullanılarak yılda yaklaşık 400 tonluk bir ölçekte pirüvat üretimi yapılmıştır. 1992'de Toray Industries tarafından sanayileştirilmiş ve kapasite daha da genişletilmiştir (Li vd., 2001).

b) Dinlenme hücresi işlemi: Doğrudan fermantasyon işleminden farklı olarak dinlenme hücresi yönteminde pirüvik asit sentezi için mikrobiyal hücrede enzimatik etki dizisi gereklidir. Bu işlemde *Acinetobacter*, *Candida sp.* gibi mikroplardan elde edilen enzimler ve 1,2-propandiol, glikoz, turuncgil kabuğu gibi substratlar kullanılabilir. Araştırmacılar dinlenme hücresi yöntemi ile pirüvik asit elde etmek için *Acinetobacter sp.* ve *Debaryomyces hansenii*'yi kullanmışlardır. Fermantasyon yönteminden daha kısa kültür süreleri olmasına karşın hücre üretim kademesinde kültivasyon, büyüme ortamından ayırma ve yıkama gerektirir. Burdick ve Schaeffer (1987), pirüvik asit üretmek için hareketsizleştirilmiş enzim sistemleri üzerine çalışmışlardır. Bu yöntemle %47'ye kadar verim elde etmişlerdir (Burdick ve Schaeffer, 1987; Pal vd., 2017).

c) Enzimatik dönüşüm işlemi: Enzimatik yöntem ile substrat olarak laktat kullanılarak ve ham veya saflaştırılmış enzim (veya tam hücreler) tarafından katalize edilerek pirüvat üretimi gerçekleştirilebilir. Bu işlemin dezavantajı pirüvatın oksidasyonunun hidrojen peroksit sağlaması olarak düşünülürken, düşük maliyet ile yüksek verim sağlanması süreci elverişli hale getirir. Bu işlem için kullanılan *Acetobacter sp.* suşu D-laktatı hızlı dönüşümle oksitleyerek yaklaşık 20 g/L pirüvat üretmiştir. Fakat D-laktatın yüksek maliyetli oluşu sebebi ile bu işlem yeterince etkili olmamıştır. Bu nedenle pirüvik asit üretmek için glikolat oksidaz ile L-laktik asidin oksidasyonunu içeren başka bir enzimatik yöntem uygulanmıştır. Hsu ve Yang, (1991), substrat olarak laktoz kullanarak propiyonik asitin fermantasyon ile üretimi esnasında yan ürün olarak önemli miktarlarda süksinik ve pirüvik asit elde etmişlerdir. Substrat olarak laktik asit ve glikoz kullanıldığında düşük verim elde edilmiştir. Jin ve diğ. (2011), immobilizasyon yöntemi kullanarak vitamin oksotrofik maya *Candida glabrata TJ400* ile fermantasyon prosesinde 65 g/L pirüvik asit üretilebildiğini keşfetmişlerdir (Pal vd., 2017).

1.2. Karboksilik Asitlerin Geri Kazanımı

İlaç, kimya, gıda, boya gibi uygulama alanları olan karboksilik asitler, endüstriyel ölçekte petrol bazlı hammaddelerden kimyasal sentez yöntemiyle veya fermantasyon yoluyla karbonhidratlardan üretilmektedirler (Kumar vd., 2010; Djas ve

Henczka, 2018). Petrokimyanın yüksek maliyetli oluşu, dünya petrol rezervlerinin tükenmesi ile yeni, enerji tasarruflu geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı zamanda çevre dostu teknolojilere olan ihtiyaç ve doğal ürünlere yönelik tüketici talebi ile mevcut geri kazanım teknolojisinde iyileştirmelerin geliştirilmesi endüstrinin ihtiyacıdır (Wasewar, 2012; Hasret vd., 2019).

Fermantasyon suyundan karboksilik asidin geri kazanımı için uygulanan geleneksel çökeltme yönteminde üretim ortamına kalsiyum hidroksit eklenerek karboksilik asidin kalsiyum tuzu oluşturulur. Daha sonra kalsiyum sülfatın çöktürülmesi için sülfürik asit ile yeniden asitleştirilir. Seyreltik karboksilik asit çözeltisi, aktif karbon; buharlaştırma ve ardından kristalleştirme işlemi ile saflaştırılır. Bu yöntem, süreç sırasında çevre için bertaraf sorununa sebep olan büyük miktarlarda kalsiyum sülfat atığı oluşumunu içerir (Hong vd., 2001a; Martı, 2010; Datta, 2012;). Ayrıca çökeltme yönteminin yüksek enerji, düşük verim ve ürün kaybı gibi dezavantajları olması sebebi ile yeni ayırma teknikleri ile yer değiştirmelidir (Kumar vd., 2008; Datta, 2012) .

Karboksilik asitlerin geri kazanılması konusunda yapılan son araştırmalar, daha az enerji gerektiren, daha az atık üretimine sebep olan ve daha az zaman alan ayırma işlemlerinin kullanılmasına yöneliktir (Eda vd., 2018).

Sulu çözeltilerden karboksilik asitlerin geri kazanımı konusunda uygulanan ayırma yöntemlerinden bazıları:

- İyon Değişimi Kromatografisi
- Adsorpsiyon
- Kılcal Bölge Elektroforezi
- Elektrodializ
- Anyon Değişimi
- Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu
- Membran Teknolojisi
- Aktif Karbon
- Tepkimeli Özütleme (Martı, 2010; Djas ve Henczka, 2018).

Çizelge 1.2. Karboksilik asitleri ayırmak ve saflaştırmak için kullanılan geri kazanım yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Aghapour Aktij vd., 2020).

Yöntemler	Prosedür	Avantaj	Dezavantaj
Damıtma	Asitler genellikle amonyak kullanılarak nötralize edilir ve daha sonra elde edilen amonyum karboksilat, damıtma yoluyla kolayca ayrılabilen esterler üretmek için alkol ile karıştırılır.	- Kolay kurulum - Yüksek saflıkta elde edilen ürün - Ürünleri doğrudan gübre olarak kullanma imkanı	- Yüksek enerji talebi - Yüksek işlem maliyeti
Çöktürme	Organik asitleri nötralize etmek için çözeltilere kalsiyum bazlı tuzlar eklenir; buharlaştırma genellikle elde edilen kalsiyum karboksilat çözeltilerini konsantre etmek için uygulanır. Kristalizasyon veya daha fazla ayırma işlemi gerçekleştirilmelidir.	- Kolay kurulum - Yüksek ürün verimi - Yüksek ürün saflığı - Düşük maliyet	- İstenmeyen katı atık üretimi - Yüksek enerji talebi
Adsorpsiyon (fiziksel ve / veya kimyasal)	Adsorban ve / veya iyon değiştirme materyalleri, karboksilat iyonlarını veya VFA (uçucu yağ asitleri) bileşiklerinin protonlanmış formunu yakalamak için kullanılır.	- Kolay kurulum ve çalışma - Nispeten yüksek seçicilik	- Yüksek maliyet ve enerji talebi - Düşük adsorpsiyon kapasiteleri
Elektrodiyaliz	Negatif yüklü ayrılmış VFA türleri, bir anyon değişim membranından elektrik alanı sayesinde elektrodiyalizördeki anoda doğru hareket eder.	-Genellikle yüksek konsantrasyonda karboksilat elde edilir. - Asit işlemiyle pH'ı ayarlamaya gerek yoktur.	-Daha fazla saflaştırma ihtiyacı - Yüksek enerji talebi - Yüksek membran kirlenmesi
Tepkimeli Özütlemesi	Sulu çözeltiden karboksilik asitleri ayırmak için ekstrakt katkı maddeleri içeren veya içermeyen organik çözücüler kullanılır.	- Yüksek ürün verimi - Düşük maliyetli - Yüksek seçicilik elde edilebilir	- Ekstraktanları rejenere etmek için daha fazla işlem gereklidir.
Membran Teknolojisi	Membran önce karışık atıkların bir kısmını tutar ve konsantre eder; daha sonra konsantre veya permeat, arzu edilen maddeleri elde etmek için daha fazla parçalanır / saflaştırılır.	- Yüksek ürün verimi - Ölçeklendirmesi kolay - Düşük enerji talebi	- Yüksek membran kirlenmesi

Karboksilik asitlerin geri kazanımı için uygulanan bu ayırma tekniklerinin düşük verimlilik; yüksek karmaşıklık, yüksek maliyet ve enerji tüketimi, büyük miktarda atık su ve yan ürün üretimi gibi çeşitli dezavantajları vardır. Sulu çözeltilerden karboksilik asitleri ayırmak ve saflaştırmak için kullanılan geri kazanım yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.2.'de verilmektedir (Aghapour Aktij vd., 2020).

Bu teknikler arasında tepkimeli özütleme işlemi son yıllarda fermantasyon ortamından karboksilik asitlerin geri kazanımı konusunda etkili bir yöntem olarak büyük bir ilgi görmektedir (Djas ve Henczka, 2018).

1.3. Tepkimeli Özütleme

Tepkimeli özütleme yöntemi, çözünen madde ve özütleyici arasındaki kimyasal etkileşime dayanan bir sıvı-sıvı özütleme türüdür (Martı, 2010; Eda vd., 2018; Hasret vd., 2019).

Karboksilik asitlerin üretim ortamlarından ve sulu çözeltilerden geri kazanımı üzerine yürütülen son araştırmalar, daha az enerji gerektiren, daha az atık üretimine sebep olan ve nispeten daha hızlı ayırma işlemlerinin ortaya çıkarılmasına yöneliktir (Eda vd., 2018). Bu sebeple tepkimeli özütleme, karboksilik asitlerin geri kazanımı için umut verici bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Aşağıdaki avantajları sebebi ile tepkimeli özütleme yöntemi diğer alternatif yöntemlere tercih edildiği belirtilmektedir (Martı, 2010; Datta vd., 2015; Eda vd., 2018; Hasret vd., 2019).

- (i) Fermantasyon ortamının pH kontrolü,
- (ii) Düşük enerji talebi,
- (iii) Daha yüksek ürün saflığı,
- (iv) Yüksek dağılım katsayısı, yüksek verim
- (v) Tepkime sırasında ısı transferi ihtiyacı hissedilmemesi,
- (vi) Organik fazın yeniden kullanılabilirliği
- (vii) Geri kazanım maliyetinin azaltılma potansiyeli.

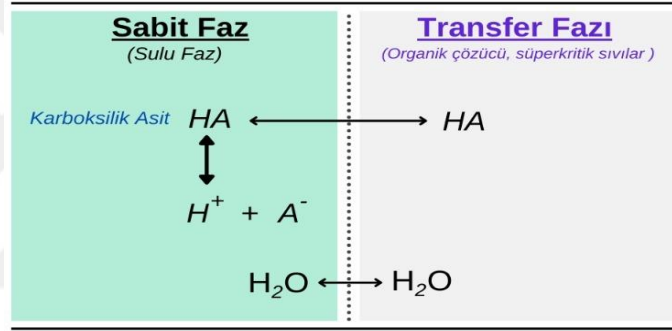
Çözünürlük farkına ve çözünen maddenin sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımına dayanan tepkimeli özütleme işlemi, sulu fazdaki hedef ürünün bir özütleyici ve bir çözücü içeren organik faza aktarıldığı bir ayırma tekniğidir (Martı, 2016; Martı vd., 2016). Bu yöntem çözünen madde için daha yüksek bir dağılım katsayısı sağlayan kimyasal özütleme ve fiziksel özütleme işlemlerinin kombinasyonudur (Martı, 2016; Eda vd., 2018).

1.3.1. Fiziksel özütleme

Fiziksel özütleme, iki farklı fazdaki nispi çözünürlüğe dayanan ve sabit bir sulu faz ile organik bir çözücü veya süperkritik sıvı içeren taşıma fazından oluşur. Bu yöntemde doğal çözücüler; inorganik-organik, protik-aprotik ve polar-nonpolar çözücüler kullanılabilir (Wasewar, 2012; Djas ve Henczka, 2018). Karboksilik asidin sulu fazdan fiziksel özütleme yöntemi ile ayırımına örnek bir sistem Şekil 1.4.'de gösterilmiştir.

Fiziksel özütleme yönteminde aşağıdaki üç unsur göz önünde bulundurulmalıdır:

- (i) Asidin sulu fazda iyonlaşması,
- (ii) Asitlerin iki faz arasında kısmi dağılımı ve
- (iii) Asidin organik fazda dimerizasyonu (Wasewar, 2012).



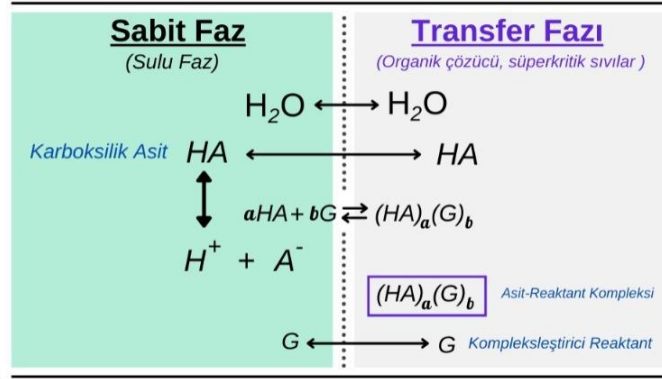
Şekil 1.4. Karboksilik asidin sulu çözeltiden organik faza fiziksel olarak özütlenmesi (Djas & Henczka, 2018)

1.3.2. Kimyasal özütleme

Kimyasal tepkimelerin yüksek maliyetli reaktantlar ile ve genellikle ürünün orjinal bileşikten daha farklı bir forma dönüşümünü içerir. Tersine çevrilebilir kompleksler oluşturabilen reaktantların kullanılması malzemenin tekrar kullanımına olanak sağlar. İşlemden tepkimenin ters çevrilebilmesi için 50 kJ/mol'den daha düşük bağ enerjisine sahip olması gerektiği belirtilmiştir (Wasewar, 2012).

Şekil 1.5.'de kimyasal özütleme mekanizmasına örnek verilmiştir. Karboksilik asit ve organik fazda çözünen özütleyici tepkime verir ve bir $(HA)_a(G)_b$ kompleks yapı oluşur. Kompleks yapıda a tepkimeye giren karboksilik asit moleküllerinin sayısını gösterirken b ise özütleyicinin molekül sayısını sembolize etmektedir (Djas ve Henczka, 2018). Kompleks yapıcı maddenin seçimi, çözünen madde ile güçlü fakat tersine

çevrilebilir tepkime için kritik öneme sahiptir. Bu kompleks yapıcı maddeler çoğunlukla katı ve viskoz olmaları sebebiyle düşük viskoziteli çözücülerde çözülerek kullanılırlar. Aynı zamanda bu işlem sistem dengesini de iyileştirerek işlemi başka şekillerde de etkileyebilmektedir (Wasewar, 2012).



Şekil 1.5. Karboksilik asidin sulu çözeltiden kimyasal olarak özütlenmesi (Djas ve Henczka, 2018)

1.3.3. Tepkimeli özütleme mekanizması

Bir özütleyici 'T' ile pirüvik asidin (HP) özütlenmesini gösteren tepkimenin kimyasal denklemi aşağıda açıklanmıştır:

a) Sulu fazda pirüvik asidin (HP) iyonlaşma mekanizması ve tepkime sabiti denklemi Eş. 1.3 ve 1.4'de verilmektedir:



$$K_a = \frac{[H^+][P^-]}{[HP]} \quad (1.4)$$

b) Ayrışmamış asit moleküllerinin sulu ve organik fazlar arasında dağılması (Eş. 1.5):



Belirli bir pH ve toplam asit derişiminde iyonlaşmamış asit oranı Eş.1.6'de verilen Henderson-Hasselbach denklemi ile belirlenebilir. Denkleme göre iyonlaşmamış ve iyonlaşmış asit oranı ilgili asidin pKa değerine ve sulu çözeltinin pH değerine bağlıdır (Martı vd., 2011; Martı, 2016; Pal vd., 2016).

$$\text{pH} = \text{pKA} + \log \frac{[\text{P}^-]}{[\text{HP}]} \quad (1.6)$$

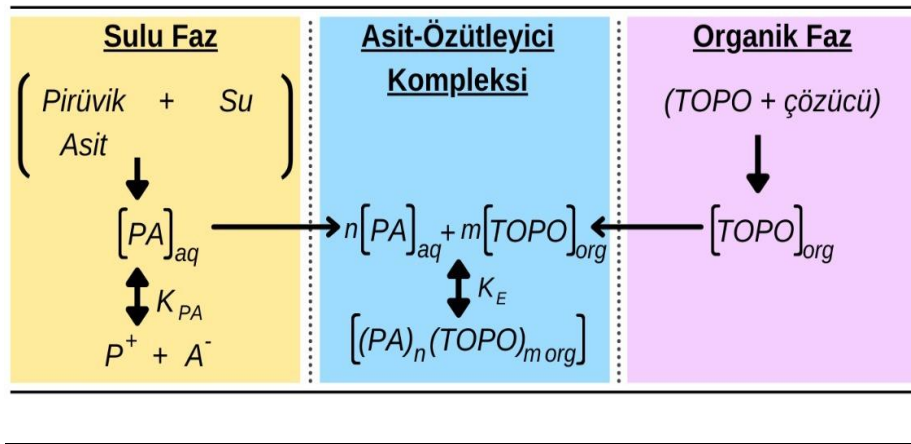
c) Asidin organik fazdaki dimerizasyonu:

$$K_D = \frac{[\text{HP}]_{\text{org}}}{[\text{HP}]_{\text{sulu}}} \quad (1.7)$$

$$E(\%) = \frac{[\text{HP}]_{\text{org}}}{[\text{HP}]_0} \times 100 \quad (1.8)$$

Tepkimeli özütleme işleminin verimliliği, dağılma katsayısı (K_D) ve özütleme verimi E (%) ile değerlendirilir (Martı, 2016). Dağılma katsayısı Eş. 1.7 denkleminde organik fazdaki asit derişiminin sulu fazdaki asit derişimine oranı olarak ifade edilmiştir (Martı vd., 2011). Özütleme verimi E (%) organik fazdaki toplam asit miktarının başlangıç asit miktarına bölünmesiyle Eş. 1.8 yardımıyla hesaplanabilir (Martı, 2016).

Pirüvik asidin tepkimeli özütleme mekanizması Şekil 1.6.'da gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Pirüvik asidin tepkimeli özütleme mekanizması

Tepkimeli özütleme yöntemi asit-baz türü bir tepkimeye dayanmaktadır. Asit-özütleyici kompleks yapısının oluşum tepkimesi Eş. 1.9 ile verilmiştir.



Denge sabiti değeri (K_E) sitokiyometrik olarak 1:1 asit-özütleyici kompleksi için Eş. 1.10 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Kertes ve King, 1986).

$$K_E = \frac{\text{HP} - \text{T}_{\text{org}}}{[\text{HP}]_{\text{sulu}}[\text{T}]_{\text{org}}} \quad (1.10)$$

Organik fazın (özütleyici+çözücü) asit ile ne ölçüde yüklenebileceği veya asit ve özütleyici arasındaki sitokiyometri Eş. 1.11 ile verilen yükleme oranı (z) ile tahmin edilebilir.

$$z = \frac{[\text{HP}]_{\text{org}}}{[\text{T}]_{\text{org}}} \quad (1.11)$$

1.3.4. Tepkimeli özütleme işleminde özütleyici seçimi

Tepkimeli özütleme işleminde yüksek dağılım katsayısı (K_D) değerine uygun bir özütleyici-çözücü sistemi kullanılarak ulaşılabilir. Özütleyici ara yüzeyde asit ile birlikte özütleyici-asit kompleksi oluşturarak asidin etkili bir biçimde organik faza iletimini sağlar (Pal vd., 2015).

Kertes ve King (1986) özütleyicileri üç ana gruba ayırmıştır:

- (i) Karbon bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler, (dekanol, heptan, heksan vb.)
- (ii) Fosfor bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler (tri-n-butil fosfat (TBP), Tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) vb.) ve,
- (iii) Yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler (Tri-n-oktilamin (TOA), Tri-n-pentilamin (TPA), Aliquat 336 vb.) (Kertes ve King, 1986; Pal vd., 2015).

1.3.4.1. Karbon bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler

Karbon bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler genellikle organik fazda çözücü veya çözücü olarak kullanılırlar. Özütleyici olarak ise çeşitli fosforlu bileşikler ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler kullanılır (Tamada ve King, 1990; Hong vd., 2001a; Zeidan, 2019).

1.3.4.2. Yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler

Tepkimeli özütleme işleminde en yaygın kullanılan özütleyiciler yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminlerdir (Martı, 2016). Aminler yapılarına göre birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül aminler olarak sınıflandırılırlar (Hong vd., 2001a; Zeidan, 2019).

Birincil aminler su ile kısmen çözündükleri için su tabanlı çözeltiler ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinde genellikle tercih edilmezler (Zeidan, 2019). İkincil aminlerin özütleme güçlerinin üçüncül aminlerden daha yüksek olmasına ve yüksek bir dağılım katsayısı sağlamasına rağmen, süreç sonunda fazların birbirinde ayrılmasını zorlaştıran üçüncü faz oluşumuna neden olduğu bildirilmiştir (Wasewar, 2005; Martı, 2010). Fakat 6-8 karbon atomuna sahip alifatik üçüncül aminlerin, ikincil ve birincil aminlere göre daha etkili olduğu ve uygun bir çözücü ile yüksek dağılım katsayısı elde edilebileceği bildirilmiştir (Kertes ve King, 1986; Wasewar vd., 2004). Üçüncül aminlerin diğer bir avantajı ise rejenere edilip geri elde edilebilmeleri ve yeniden kullanılabilirlikleridir (Martı, 2017). Dördüncül aminler iyon değiştirme mekanizmasına göre çalışır. Bu sebeple tepkimeye kıyasla düşük geri kazanım verimi ve Lewis bazı olarak kullanıldıklarında asit transfer etme gücünün düşüklüğü gibi dezavantajlara sahiptirler (Zeidan, 2019). Birincil, ikincil ve dördüncül aminlerin sahip olduğu dezavantajlar sebebiyle üçüncül aminler ayırma işlemlerinde daha çok tercih edilmektedir.

1.3.4.3. Fosfor bağlı oksijen içeren özütleyiciler

Güçlü bir Lewis baz olan fosforil grubu içeren organofosfor bileşikler, yüksek bazikliğinden dolayı karbon bağlı oksijen taşıyan özütleyicilere göre da yüksek dağılım katsayısı verme potansiyeline sahiplerdir (Kertes ve King, 1986; Hong vd., 2001b). Qader ve Hughes (1992) tepkimeli özütleme işlemi ile çeşitli çözücüler içinde

çözünmüş trioktil fosfin oksit (TOPO) ve tributilfosfat (TBP) ile asetik ve propiyonik asidin tepkimeli özütlenmesi için yüksek dağılım katsayılarına ulaşmıştır. TBP'deki alkil gruplarının alkoksi grupları ile yer değiştirmesi sonucunda Lewis bazlığı endüktif etkilerle arttırılır. Kimyasal yapısı sayesinde TOPO daha yüksek bazikliğe sahiptir ve TBP'ye kıyasla daha yüksek dağılım katsayısı elde edilmesini sağlayabilir (Qader ve Hughes, 1992).

Fosforil oksijenin bazlığı genellikle trialkil fosfat ((RO)₃P=O), dialkil fosfonat ((RO)₂P=O), alkil dialkil fosfinat ((RO)R₂P=O) ve trialkil fosfin oksit (R₃P=O) sırasına göre artış göstermektedir (Hong vd., 2001b). Özütleme kapasiteleri alifatik aminlerden daha düşük olmasına rağmen düşük toksisiteye sahip olmaları nedeni ile fosfor bağlı özütleyiciler fermantasyon ortamı ile gerçekleştirilen özütlemeli fermantasyon işlemlerinde uygulanabilirliği sebebiyle aminlerden daha avantajlıdır (Hong vd., 2001b).

1.3.5. Tepkimeli Özütleme İşleminde Çözücü Seçimi

Özütleyiciler yüksek viskozite ve aşındırıcılık gibi çeşitli dezavantajları sebebi ile tepkimeli özütleme işlemlerinde çeşitli çözücüler içinde çözünerek kullanılmalarıdır. Bunun sonucu olarak işlemde kullanılan çözücünün tipi özütleme işleminde önemli rol oynar (Djas ve Henczka, 2018).

Özütleyici-asit kompleksinin çözünürlüğü dipol-dipol etkileşime bağlı olması sebebi ile işlemde yüksek dielektrik sabitine sahip polar çözücülerin kullanımı tepkimeli özütleme sürecinde yüksek verim sağlar ve gereğinden fazla özütleyici kullanılmasını önler (Pal vd., 2015; Zeidan, 2019). Ayrıca kullanılan çözücüler özütleme sisteminde üçüncü fazın oluşumunu doğrudan etkiler. Orta moleküler ağırlıklara ve yüksek kaynama noktalarına sahip non-aromatik, su ile karışmayan kısmen polar çözücüler ile geri kazanım işlemlerinde, yüksek dağılım ve seçicilik elde edildiği belirtilmiştir (Martı ve Gürkan, 2015).

Tepkimeli özütleme işleminde çözücü seçiminde dikkate alınacak parametreler yüksek seçicilik, dağılım (dağılıma) katsayısı, özütleyicinin çözünürlüğü, yoğunluk, geri kazanılabilirlik (rejenere edilebilirlik), fazlar arasındaki yüzey gerilimi ve kimyasal tepkimeye girebilme olarak sıralanabilir (Gemici, 2014). Karboksilik asitlerin tepkimeli özütleme işleminde uygulanabilecek çözücüler aktif ve inert çözücüler olmak üzere sınıflandırılabilirler (Kertes ve King, 1986).

1.3.5.1. Aktif çözücüler

Aktif çözücüler yapılarında fonksiyonel gruplar içeren, kısmen polar yapıya sahip ve asit-özütleyici kompleksin göreceli olarak iyi çözüdüğü çözücülerdir. Polar özelliğe sahip olmaları sebebi ile asit-amin kompleksi gibi iyon çiftleri için iyi bir ortam sağlar ve kompleks yapının organik faza geçmesini sağlar. Klorlu hidrokarbonlar, ketonlar, alkoller ve halojenli aromatik çözücüler aktif çözücüler arasında yer alırlar (Hong vd., 2001b; Djas ve Henczka, 2018).

1.3.5.2. İnert çözücüler

İnert çözücüler aktif çözücülere göre nispeten daha düşük polariteye sahiptir. Bu sebeple oluşan asit-özütleyici kompleks yapı kısmen polar yapıya sahip olduğu için apolar inert çözücüler içinde çözünürlükleri düşüktür. Bu sebeple asitlerin daha düşük oranlarda organik faza dağılımına sebep olurlar ki bu da nispeten daha düşük özütleme verimleri anlamına gelmektedir (Djas ve Henczka, 2018).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Pirüvik Asidin Tepkimeli Özütleme ile Sulu Çözeltilerden Ayırımı

Ma ve diğerleri (2006) TOA'nın özütleyici olarak kullanıldığı tepkimeli özütleme sistemi ile fermantasyon ortamındaki pirüvik asidi ortamdaki laktik asitten ayırmaya çalışmışlardır. Çalışmada çeşitli çözücülerin (etil asetat, bütil asetat, kloroform, n-heksan ve n-oktanol), stokiyometrik oranlarının ve sulu fazın başlangıç pH değerinin geri kazanım işlemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözeltinin pH değerinin artışı ile birlikte dağılım katsayısı ve özütleme verimi azalmıştır. Sulu fazın başlangıç pH değeri nispeten düşük asit molekülleri iyonlaşmamış formda bulunduğu için düşük pH değerinde geri kazanım verimi yüksek olmuştur. Sonuçlara göre n-oktanol ve etil asetat içerisinde çözülmüş TOA'nın hem laktik asit hem de pirüvik asit için yüksek dağılım katsayıları sağladığı bulunmuştur. Bununla birlikte seçiciliği temsil eden ayırma faktörü hesaplanmış ve kloroform en yüksek ayırma faktörünün elde edilmesini sağlamıştır. Model çözeltilerden elde edilen optimal koşulların farklı derişimlerdeki biyotransformasyon çözeltileri üzerinde de etkili olduğu görülmüştür. Sonuç olarak %71-82 oranında pirüvik asit elde edilirken %89-92 oranında laktik asit geri kazanılmıştır. Ayrıca sodyum hidroksit (NaOH) ve trimetilamin (TMA) ile geri özütleme işlemi üzerine çalışılmıştır (Ma vd., 2006).

Martı ve diğerleri (2011) pirüvik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile geri kazanımını 1-oktanol ve oleyil alkol içinde çözülmüş TOA ve Alamine 336 (trioktil/desil-amin karışımı) kullanarak çalışmışlardır. Oleyil alkol, birçok karboksilik asit üreten mikroorganizma için toksik olmadığı için seçilmiştir. Pirüvik asidin fiziksel özütlenmesi için dağılım katsayısını 1-oktanol için $K_D=0,30$ ve oleyil alkol için $K_D=0,07$ olduğu bulunmuştur. 1-oktanol ile elde edilen nispeten yüksek K_D değerlerinin daha yüksek dielektrik sabitinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Yükleme oranının (z), sulu fazdaki pirüvik asidin denge derişimi ile arttığı ve organik fazdaki başlangıç TOA derişiminden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Sonuçlara göre pirüvik asidin 10^{-4} ve 10^{-3} mol/L arasındaki denge derişim aralığında z değeri 0,5'ten düşük olduğu için organik fazda 1:1 asit-amin kompleksi oluştuğu düşünülmüştür. $1.0 < z < 1.5$ aralığında ise 2:1 asit-amin kompleksinin oluştuğu tahmin edilmiştir. En düşük sulu faz başlangıç pH değerinde en yüksek K_D verileri elde edilmiştir. Yüksek TOA derişimlerinde artan pH değeri ile birlikte K_D 'de belirgin keskin bir düşüş gözlenmiştir. Kinetik ölçümler, 1-

oktanol içinde çözülmüş TOA ile pirüvik asit arasındaki reaksiyonun, $0.94 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lik bir hız sabiti ile birinci dereceden olduğunu göstermiştir (Martı vd., 2011).

Senol (2013) pirüvik asit-alkol-Alamine 336 sistemleri için 293. K de özütleme dengelerini araştırmıştır. Sonuçlara göre özütleme sistemlerinin özellikleri bir çözme ilişkisi (SERLAS) ile ilişkilendirilmiştir. Mevcut sistemlerin bağlantı çizgileri, evrensel fonksiyonel aktivite katsayısı (UNIFAC) orijinal modeliyle tahmin edilmiştir. Alkol/Alamine 336 sistemleri arasında en büyük ayırma faktörüne 1-dodekanol/Alamine 336 ile ulaşılmıştır. Pirüvik asidin su+alkol/Alamine 336 karışımı içindeki dağılımının, büyük ölçüde alkolün yapısına bağlı olduğu gösterilmiştir. n-alkol/Alamine 336 ve suyun çözünürlüğü, n-alkolün karbon zincir uzunluğunun artmasıyla azalmıştır. Pirüvik asit için tüm alkoller ile dağılım katsayısının 1'den büyük olduğu bulunmuştur. Pirüvik asidin özütlenmesi için en uygun sistemin 1-dodekanol/Alamine 336 olduğu sonucuna varılmıştır. Alkol/Alamine 336 sistemleri arasında pirüvik asidin özütleme derecesi sırasıyla, sikloheksanol<1-feniletanol<1-heksanol<1-dekanol<1-dodekanol olarak azalmıştır. Ortalama hatalar dikkate alındığında, SERLAS'ın alkol içeren özütleme sistemlerinin modellenmesi için uygun bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır (Senol, 2013).

Pal ve Keshav (2015) pirüvik asidin fermentasyon ortamından geri kazanımı için tepkimeli özütleme yönteminin uygunluğunu araştırmıştır. Bu amaçla özütleyici olarak tribütülamın (TBA) ve çözücü olarak ise n-dekan, n-dekanol ve 1,2-dikloroetan kullanılarak sulu fazın başlangıç pH değerinin tepkimeli özütleme işlemi verimleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Çözücülerin etkisinin anlaşılabilmesi için ilk olarak sadece TBA kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Fakat TBA'nın yüksek viskozitesi nedeniyle istenmeyen bir üçüncü faz gözlenmiştir. Bu oluşumun üstesinden gelmek için çeşitli çözücüler kullanılmıştır. Çözücülerin eklenmesiyle üçüncü faz oluşumu en aza indirilmiş ve iki faz kolaylıkla ayrılabilmiştir. Pirüvik asit için en yüksek dağılım katsayısı ($K_D=15,30$) TBP+n-dekanol sistemi ile elde edilmiştir. Özütleme verimi sırasıyla n-dekanol> 1,2-dikloroetan> n-dekan şeklinde bulunmuştur. Kompleks içindeki n-dekanolün -OH grubu ile pirüvik asidin -C=O grubu arasında oluşan hidrojen bağından dolayı n-dekanolün diğer çözücülere göre özütleme sistemi için daha uygun olduğu ifade edilmiştir. Pirüvik asidin başlangıç pH değerindeki artışla birlikte hem K_D hem E (%) değerlerinde azalma gözlenmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde özellikle pirüvik asidin ($pK_a=2,49$) $pH > pK_a$ olduğu durumda, asidin çoğunun iyonize olup, organik faza aktarılan asit veya özütleyici ile moleküler formda

komplekslenen asidin daha az olacağını ve böylece özütleme veriminin düşeceği belirtilmiştir. Tek bir aşamada toplam pirüvik asidin yaklaşık %76'sı organikfaza aktarılmıştır. Düşük pH değerlerinde özütleme sistemi daha verimli çalışmış ve bu sebeple etkili geri kazanım için pH değerinin hedef asidin pKa değerinin altında tutulması önerilmiştir. Sonuç olarak biyoteknolojik olarak üretilen pirüvik asidin geri kazanımı için tepkimeli özütleme yönteminin etkili ve ekonomik olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Pal ve Keshav, 2015).

Pal ve diğerleri (2015) pirüvik asidin sulu çözeltilerden tepkimeli özütleme ile ayrımı için özütleyici olarak bir üçüncül amin olan trioktilamin (TOA), çözücü olarak dekanol ve kerosen kullanmıştır. İşlem için çözücü türü, özütleyici derişimi, kompleks stokiyometrisi ve sıcaklık gibi parametrelerin özütleme sistemi üzerine etkilerini irdelemişlerdir. Denge deneylerini gerçekleştirmek için farklı derişimlerde pirüvik asit ($0,03 \text{ kmol m}^{-3}$ ile $0,4 \text{ kmol m}^{-3}$) çözeltileri kullanılmıştır. Tek başına çözücü kullanılan sistemde özütleme veriminin, özütleyici-çözücü sisteminden daha düşük olduğu bulunmuştur. Dekanol+TOA ($0,114 \text{ kmol.m}^{-3}$ ile $0,343 \text{ kmol.m}^{-3}$) sistemi kullanıldığında ise özütleme verimi %86,7 ile %98,02 arasında bulunurken, kerosen+TOA sistemi kullanıldığında karşılık gelen değerlerin %37,3 ile %63,5 aralığında olduğu bulunmuştur. Bu nedenle, pirüvik asidin geri kazanımı için dekanol+TOA sisteminin kerosen+TOA'dan daha iyi bir özütleme sistemi olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuç dekanolün yüksek polarite ve nispi geçirgenliğine atfedilmiştir. Bununla birlikte, kerosenin nispi geçirgenliği ve polaritesinin çok düşük olduğunu ve hidrojen bağı oluşturmadağını belirtmişlerdir. $0,343 \text{ kmol m}^{-3}$ TOA ve $0,05 \text{ kmol m}^{-3}$ pirüvik asit seviyesinde dekanol ile %98 verim elde edilirken kerosen ile %65 verim elde edilmiştir. Sabit başlangıç pirüvik asit derişiminde özütleme veriminin TOA derişimindeki artış ile birlikte arttığı görülmüştür. Dekanol sisteminde hem (1:1) hem de (2:1) asit:amin kompleks türlerinin oluştuğu öne sürülürken kerosen içinde sadece (1:1) asit amin kompleks yapının oluştuğu öngörülmüştür. (1:1) asit:amin kompleksi için özütleme dengesi kompleksiyon sabiti, TOA+dekanol ve TOA+kerosen sistemi için sırasıyla $133,90 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ ve $5,51 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Her iki özütleme sistemi (dekanol ve kerosen) için 303-343 K aralığında sıcaklık arttıkça geri kazanım değerinin azaldığı belirtilmiştir. Ayrıca $0,228 \text{ kmol m}^{-3}$ derişimine sahip TOA+dekanol sisteminde, ΔH , ΔS ve ΔG 'nin 303 K ila 343 K sıcaklık aralığında negatif olduğu bulunmuştur. Bu sonuç özütleme sisteminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve bu nedenle belirlenen sıcaklık aralığının özütleme sistemi için uygun kabul edilebileceğini

göstermiştir. TOA+kerosen ($0,228 \text{ kmol m}^{-3}$ için bu sıcaklık aralığında ΔG değerinin sıcaklıkla doğrusal olarak değiştiği ve 289 K'nin altındaki sıcaklıklarda negatif olduğu gözlenmiştir. Bulgular ΔS ve ΔH değerlerinin negatif sayısal değerlerinin olduğunu ve 289 K'den düşük sıcaklıklarda tepkimeli özütleme işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Elde edilen sonuçların tepkimeli özütleme tasarımı için kullanılabilceği eklenmiştir (Pal vd., 2015).

Pal ve diğerleri (2015) tri-n- bütülfosfat (TBP), tri-n-oktilamin (TOA) ve Aliquat 366'ı özütleyici olarak kullanarak pirüvik asidin tepkimeli özütleme ile sulu çözeltilerden ayrımını çalışmıştır. Çalışmada başlangıç asit derişimi ve çözücü türü etkileri de incelenmiştir. Çeşitli başlangıç derişimlerinde pirüvik asidin ($0,1-0,8 \text{ kmol/m}^3$) geri kazanımı, dekanol+n-heptan çözücü sistemi kullanılarak yürütülmüştür. Farklı hacim oranlarında karışık çözücülerin geri kazanımı gözlenmiş ve K_D değerleri 0,05-0,4 arasında bulunmuştur. Dekanol-heptan oranı 1/9'dan 5/5'e yükseldiğinde özütleme veriminin E (%) %5'ten %28'e yükseldiği gözlemlenmiştir. Dekanol+heptan karışımı içinde dekanol derişimindeki artışla birlikte özütleme veriminin de arttığı belirtilmiştir. Kimyasal denge çalışmaları için %25 dekanol ve %25 heptan ile %50 özütleyici (TOA/TBP/Aliquat336) kullanılmıştır. Pirüvik asidin geri kazanımı için eşit oranlarda karışık çözücüler (dekanol+heptan) içinde çözülmüş özütleyicilerin kullanıldığı sistemlerde özütleme verimleri E (%) sırasıyla, TOA (~%96)> TBP (~%68)> Aliquat 336 (~%64) olarak bulunmuştur. Dağılım katsayısı değerleri ise TOA, TBP ve için sırasıyla 21,95-24,10, 0,69-2,17 ve 0,39-1,90 aralığında bulunmuştur. Sonuç olarak bu çalışmanın bulguları özütleyicinin olumlu etkilerini göstermiş ve tepkimeli özütleme yöntemi ile karboksilik asidin geri kazanımının tasarımı ve yoğunlaştırılması için faydalı bir çalışma olmuştur. (Pal vd., 2015).

Pal ve Keshav (2016) pirüvik asidin ($0,1-0,5 \text{ kmol/m}^3$) sulu fazlardan ayrımı için tri-n-bütülamini (TBA=%10-70) ve pirinç kepeği gibi toksik olmayan bir seyreltici kullanarak bitkisel yağ bazlı biyo-uyumlu seyrelticinin etkinliğini araştırmışlardır. Tepkimeli özütleme deneyleri sulu faz pH değerinin 7, sıcaklığın 303-304 K olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışmada fiziksel özütleme ve tepkimeli özütleme için denge değerleri özütleme izotermi ile birlikte verilmiştir. Pirinç kepeği yağı kullanarak yapılan fiziksel özütlemenin düşük dağılım katsayısı ($K_D=0,040-0,053$) verdiği görülmüştür. Fiziksel özütleme yüzdesi, çalışılan tüm asit derişim ($0,1-0,5 \text{ kmol/m}^3$) seviyelerinde %5'i geçmemiştir. Tek başına pirinç kepeği yağının pirüvik asidin geri kazanımı için yetersiz olduğu görülmüştür. İncelenen tüm asit derişimi ($0,1-$

0,5 kmol/m³) için TBA derişimindeki (%10-70) artışla birlikte özütleme veriminin E (%) arttığı görülmüştür. Buna göre özütleyici mevcudiyetinin, sadece seyreltici kullanılan özütleme işlemine kıyasla asit verimini artırdığı görülmüştür. Pirüvik asit derişiminin 0,2 kmol/m³ olduğu ve %70 TBA kullanıldığında %62 özütleme verimi elde edilmiştir. Pirüvik asit TBA+pirinç kepeği yağı sistemi için entalpi değişiminin -5,33 kJ/mol olduğu görülmüş ve negatif değer özütleme işleminin ekzotermik olduğunu işaret etmiştir. Pirüvik asidin geri kazanımı için literatürde rapor edilen farklı bulgular ve çalışma karşılaştırılmış ve TBA/pirinç kepeği yağı sisteminin pirüvik asidin sulu ortamlardan geri kazanımı için başarıyla kullanılabileceğini göstermiş olup çözücü olarak bitkisel yağ kullanılmasının çevreye duyarlı bir sürecin geliştirilebileceğini ortaya koymuştur (Pal ve Keshav, 2016).

2.2. Organofosfor Özütleyicilerin Karboksilik Asitlerin Tepkimeli Özütlenmesinde Kullanımı

Fahim ve diğerleri (1992) hekzan içerisinde TOA, TOPO veya TBP özütleyicilerinin çözünmesiyle hazırlanan organik fazlar ile asetik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımını incelemiştir. Başlangıç asetik asit derişimi 0,05-0,7 mol/L aralığında, organik fazda özütleyicilerin hacimce yüzdesi ise sırasıyla TOPO, TBP ve TOA için %5-30, %10-50 ve %10-80 aralığında değiştirilmiştir. En yüksek dağılım katsayısı değerleri TOPO, TBP ve TOA ile sırasıyla 1,019, 0,891, 0,575 olarak bulunmuştur. Kullanılan tüm özütleyiciler için artan özütleyici derişimi ile birlikte dağılım katsayısının arttığı görülmüştür. Araştırmacılar asit-özütleyici kompleks yapılarının farklı sitokiyometrilere (1:n; n= 1,2,3,4,5) oluşabileceğini belirtmişlerdir (Fahim vd., 1992).

Kumar ve diğerleri (2008) tri-noktil fosfin oksit (TOPO) ve tri-n-butil fosfat (TBP) gibi organofosforik özütleyiciler kullanarak tepkimeli özütleme yöntemi ile nikotinic asidin geri kazanımını incelemiştir. Sonuçlar saf çözücüler ile elde edilen bulgular ile karşılaştırılmıştır. Çözücü türü, başlangıç asit derişimi, özütleyici tipi ve özütleyici yüzdesinin geri kazanım derecesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneyler fazların oda sıcaklığında (298 K) 12 saat boyunca temas ettirilmesi ile yürütülmüştür. Nikotinic asidin sadece saf çözücülerden oluşan organik fazlar ile dağılım katsayıları 1-oktanol için yaklaşık $K_D=0,31$, metil izobütıl keton (MIBK) için $K_D=0,18$ ve heptan, kerosen, benzen gibi diğer inaktif çözücüler için 0,01 ile 0,025 arasında değişen

değerler olmuştur. TOPO da olduğu gibi C-P bağlantılarının sayısı arttıkça özütleme derecesinin belirgin şekilde arttığı gözlenmiş ve bu nedenle TOPO ile ulaşılan özütleme verimleri TBP'ye kıyasla daha fazla olmuştur. Lewis baziklik derecesinin TOPO için daha yüksek olması sebebiyle TBP'den daha yüksek özütleme verimlerine ulaşılmıştır. Çözücü etkisi TBP yerine TOPO özütleyicisi kullanıldığında daha net şekilde gözlenmiştir. En yüksek geri kazanım verimine başlangıç nikotinic asit derişiminin 0,10 kmol/m³ olduğu durumda TOPO ve MIBK içeren organik faz sistemi ile erişilmiştir (Kumar vd., 2008).

Kumar ve diğerleri (2011) özütleyici olarak TBP ve çözücü olarak kerosen / 1-dekanol (hacimce %1:1) kullanılan organik faz sistemi ile propiyonik asidin tepkimeli özütlemesini incelemişlerdir. Çalışmada çözücü türü ve derişiminin, başlangıç asit derişiminin, özütleyici kompozisyonu ve sıcaklığın özütleme verimi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. TBP nispeten yüksek bir viskoziteye ($3,56 \times 10^{-3}$ Pa.s) sahip bir özütleyici olması sebebiyle sulu ve organik fazların birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştırabilecek çözücüler ile birlikte kullanılmıştır. Aktif çözücülerin (1-dekanol) viskozitesi, aktif olmayan çözücülere (kerosen gibi) kıyasla daha yüksektir ve bu nedenle düşük hacimde kerosen ve 1-dekanol karışımı, daha düşük denge süresi ile daha yüksek geri kazanım değerleri elde etmek için kullanılmıştır. 1-dekanol kullanımı ayrıca ara yüzeyde üçüncü faz oluşumu olasılığını da ortadan kaldırmıştır. İnert çözücü kullanıldığında özütleme sabitinin daha küçük olduğu görülmüştür. Organik fazda TBP ve 1-dekanol derişimlerinin artmasıyla verimin arttığı bulunmuştur. Dipol momenti (μ), dielektrik sabiti ve E_T gibi parametre değerleri arttıkça çözücünün çözme gücünün arttığı, sıcaklık arttıkça geri kazanılan asit yüzdesinin azaldığı bulunmuştur. 298-334 K aralığındaki sıcaklık artışı özütleme dengesini etkilemiştir. Özütlenen asit yüzdesinin sıcaklığın artışı ile azaldığı bulunmuştur (Kumar vd., 2011).

Hasret ve diğerleri (2019) farklı kimyasal yapılara sahip altı farklı çözücü (MIBK, DIBK, DES, 1-butanol, 1-dekanol, n-oktan) ve özütleyici olarak DOA veya TOPO kullanarak oksalik asidin tepkimeli özütleme ile geri kazanımını incelemişlerdir. Ayrıca, DOA veya TOPO eklenmesinin etkisini gözlemlemek için saf çözücülerle fiziksel özütleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, geri kazanım verimliliği, dağılım katsayısı ve yükleme faktörü verileri kullanılarak değerlendirilmiştir. Prosese DOA veya TOPO eklenmesinin, oksalik asidin sulu çözeltilerinden geri kazanım verimini önemli ölçüde iyileştirdiği ve bu nedenle tek başına saf çözücülerin geri kazanım prosesi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. DOA ve TOPO'nun

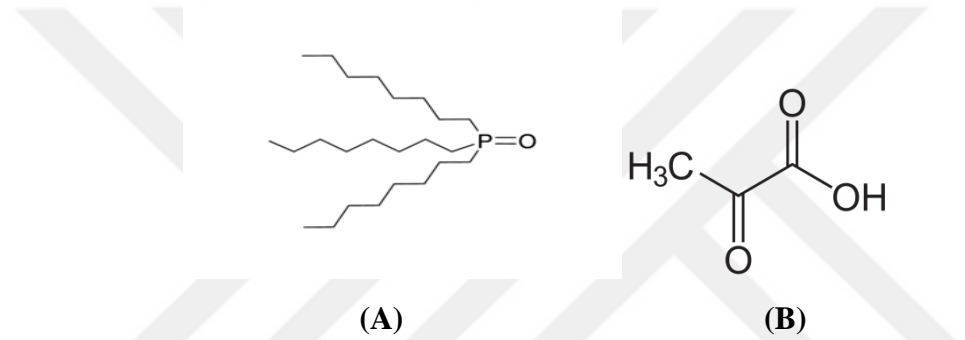
başlangıç miktarındaki artışla birlikte özütleme verimi ve dağılma katsayısı artmıştır. Tepkimeli özütleme işlemi sonucunda TOPO ile oksalik asit geri kazanım veriminin kullanılan çözücülere göre %9,25 ile %67,24 arasında değiştiği, amin bazlı bir özütleyici olan DOA'nın kullanıldığı çalışmalarda elde edilen geri kazanım veriminin ise %24,33-%98,74 aralığında değiştiği bulunmuştur. En yüksek geri kazanım verimine her iki özütleyici için de MIBK ile ulaşılmıştır (Hasret vd., 2019).

Bu yüksek lisans tezinde pirüvik asidin sulu çözeltilerden tepkimeli özütleme yöntemi ile ayırımında TOPO özütleme ajanı ve kimyasal özellikleri farklı organik çözücülerin (MIBK, toluen, oktanol, dekanol) kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışmada farklı başlangıç asit derişimlerine sahip ve yüksek saflıkta su kullanılarak hazırlanan sulu pirüvik asit çözeltileri kullanılmıştır. Organik fazlar ise TOPO'nun organik çözücüler içerisinde farklı derişimlerde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Geri kazanım işlemine özütleyici eklenmesinin etkisini gözlemlemek için sadece çözücülerin bulunduğu organik fazlarla fiziksel özütleme deneyleri yürütülmüştür. Tez çalışmaları bünyesinde özütleme ajanı derişimi, asit derişimi, pH, denge süresi, ve organik faz çözücü türü gibi çeşitli parametrelerin etkileri de irdelenmiştir. Elde edilen denge verileri kullanılarak özütleme verimi E (%), dağılım katsayısı (K_D), yükleme değeri (Z) ve kompleksleşme sabiti (K_E) değerleri hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

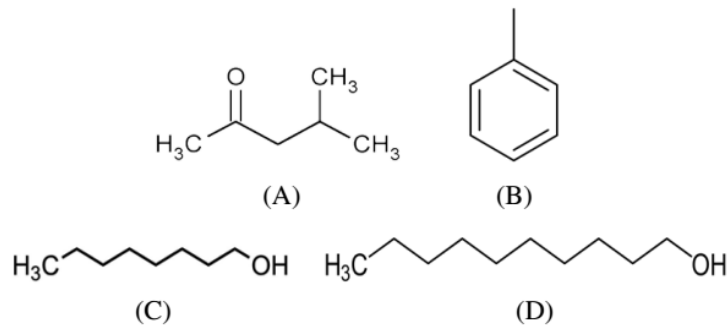
3.1. Materyal

Tez çalışmasında kullanılan kimyasalların tümü analitik saflıktadır. Deney çalışmasında kullanılan pirüvik asit (%98 saflık) yerli tedarikçiler aracılığıyla temin edilmiştir. Özütleyici olarak Acros Organics firmasından temin edilen %99 saflıkta trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanılmıştır. TOPO ve pirüvik asidin kimyasal yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir. Asit-baz titrasyon işleminde ve sulu faz pH değerinin ayarlanmasında sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Fenolftalein ise titrasyon işleminde gösterge olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan karboksilik asit ve organik faz özütleyicisinin kimyasal yapısı, (A) TOPO, (B) Pirüvik asit

Özütleme deneyleri için organik fazların hazırlanması sırasında organik faz çözücüsü olarak MIBK, oktanol, toluen ve dekanol kullanılmıştır. Ayrıca sulu çözeltileri hazırlamak için kullanılan ultra yüksek saf (UHP) su, Millipore Milli-Q 3V Sistemi’nden alınmıştır. Tüm bu kimyasallar herhangi bir ön-işlem yapılmadan kullanılmıştır. Şekil 3.2’de çözücülerin kimyasal yapıları paylaşılmıştır. Ayrıca kullanılan kimyasalların fiziko-kimyasal özellikleri Çizelge 3.1.’de verilmiştir.

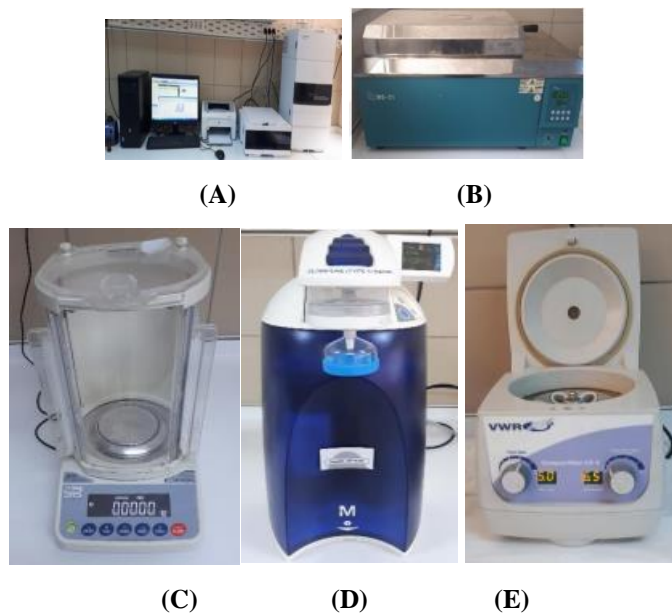


Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan organik çözücülerin kimyasal yapıları, (A) MIBK, (B) Toluen, (C) 1-oktanol, (D) 1-dekanol

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan özütleyicinin ve çözücülerin özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Suda Çözünürlük (20 °C) (g/L)	Yoğunluk (20 °C) (g/cm ³)
Tri-n-oktil fosfinoksit (TOPO)	C ₂₄ H ₅₁ OP	386,645	411,2	1	0,88
MIBK	C ₆ H ₁₂ O	100,16	117-118	19,1	0,802
1-oktanol	C ₈ H ₁₈ O	130,231	195	0,300	0,830
Toluen	CH ₃ C ₆ H ₅	92,14	110,6	0,520	0,870
1-dekanol	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	232,9	0,037	0,8297

Tez çalışmasında kullanılan cihazlara Şekil 3.3’de yer verilmiştir. Çözücülerin ve trioktilfosfinoksitin (TOPO) tartımı HR-250 AZ marka analitik terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin hazırlanması sırasında MS300HS marka manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler Jeio Tech BS-21 marka çalkalamalı su banyosunda sabit sıcaklık ve karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Sulu faz pH değerleri VWP PH330i marka pH ölçer ile ölçülmüştür. Sulu faz derişimleri ise HPLC cihazı ile belirlenmiştir. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar: (A) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, (B) Çalkalamalı su banyosu, (C) Hassas tartı, (D) Ultra saf su cihazı, (E) Santrifüj cihazı

Çizelge 3.2. Tez çalışmasında kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları

Cihazlar	Marka	Amacı
Hassas Terazi	HR-250 AZ	Tartım
Manyetik Karıştırıcı	MS300HS	Fazların hazırlanması ve karıştırılması
pH Ölçer	VWP PH330i	Sulu faz pH değerinin ölçümü
Çalkalamalı Su Banyosu	Jeio Tech BS-21	Sabit sıcaklık ve çalkalama hızında deneylerin gerçekleştirilmesi
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	Agilent Technologies-1220 Infinity LC	Sulu fazdaki pirüvik asidin derişiminin belirlenmesi

3.2. Yöntem

Özütleme deneylerinde sulu faz pirüvik asit derişimi 0,1 ile 1,0 mol/L arasında değiştirilmiştir. Organik fazda bulunan TOPO derişimi ise özütleyicinin 0,2 ile 0,8 mol/L aralığında ilgili çözücülerde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Çalışmada organik faz çözücüsü olarak dört farklı organik çözücü test edilmiştir. Deneysel çalışmalarda pH, denge süresi ve derişim etkisi gibi süreç değişkenlerinin süreç verimine etkisi belirlenmiştir.

3.2.1. Faz hazırlama

3.2.1.1. Sulu faz hazırlama

Deneysel çalışmalarda kullanılan pirüvik asidin sulu çözeltileri hazırlanırken Eşitlik Eş. 3.1 kullanılarak asidin derişimi hesaplanmıştır. Denklemden C_{PA} ortamdaki pirüvik asit derişimini (mol/L), %wt analitik saflık yüzdesini, d yoğunluğunu ve M_w molekül ağırlığını ifade etmektedir. Daha sonra Eş. 3.2 yardımıyla sulu çözeltiliye eklenecek pirüvik asit hacmi (V_{PA}) hesaplanmıştır. Pirüvik asidin farklı derişimlerde sulu çözeltilerini hazırlamak için ilk olarak belirli miktarda sıvı pirüvik asit (%98 saf) balon jöjeye aktarılmış ve balon jöjeye hacim çizgisine kadar ultra saf su eklenmiştir. Sulu faz, pirüvik asit tamamen çözününceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılarak hazırlanmıştır.

$$C_{PA} = \frac{\%wt * d * 100}{M_w} \quad (3.1)$$

$$C_{PA} * V_{PA} = C_0 * V_0 \quad (3.2)$$

3.2.1.2. Organik faz hazırlama

Organik fazlar Eş.3.3 yardımıyla TOPO ve çeşitli organik çözücüler kullanılarak hazırlanmıştır. Organik faz, çözücü ve özütleyicinin homojen bir çözelti elde edilinceye kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmasıyla elde edilmiştir.

$$m(g) = MA(g) * M (mol/L) * V(L) \quad (3.3)$$

3.2.2. Analiz ve hesaplama

Özütleme verimi ve dağılım katsayısı gibi değerlerin hesaplanabilmesi ve süreç parametrelerinin değerlendirilebilmesi için tepkimeli özütleme işlemi öncesi ve sonrasında sulu faz içindeki pirüvik asit miktarları asit-baz titrasyonu (ABT) yöntemi ve/veya HPLC ile belirlenmiştir. Asit-baz reaksiyonlarında tepkimeye giren baz ve asidin nötrleşmesi asidin derişiminin hesaplanmasını sağlamaktadır. Pirüvik asit ve sodyum hidroksitin etkin değerlikleri bire eşit olduğu için numunedeki asit derişimi Eş.3.4 ile hesaplanmıştır. Asit-baz titrasyonu için titrant olarak 0.1 M NaOH çözeltisi, indikatör olarak fenolftaleyin kullanılmıştır. Titrasyon işlemi için 250 mL' lik erlenlere yaklaşık 100 mL saf su, birkaç damla fenolftaleyin ve mikropipet yardımıyla sulu faz numunelerinden 1 mL (V_{PA}) erlenlere eklenmiştir. Titrasyon işlemi erlen içindeki çözeltinin rengi kalıcı olarak açık pembe oluncaya kadar büret içinde bulunan 0.1 M NaOH (C_{NaOH}) çözeltisinin eklenmesiyle gerçekleştirilir. Kalıcı renge ulaşılması sonucunda musluk kapatılır ve harcanan NaOH çözeltisi (V_{NaOH}) büret üzerinden hesaplanır. Eklenen NaOH hacmi belirlendikten sonra Eş. 3.4'ten yararlanılarak numunedeki PA derişimi (C_{PA}) hesaplanmıştır.

$$C_{NaOH} * V_{NaOH} = C_{PA,S} * V_{PA,S} \quad (3.4)$$

Tez çalışması boyunca gerçekleştirilen her bir deney ve numune analizi ikişer kere tekrar edilmiştir. Deneyler ve analizlerde hata oranı %1'den daha düşük olmuştur.

Ortalama değerler tepkimeli özütleme değişkenlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Analiz sonucu elde edilen veriler kullanılarak dağılma katsayısı (K_D), özütleme etkinliği E (%) ve yükleme oranı (z) değerleri belirlenmiştir. Özütleme etkinliği Eş. 3.5, dağılma katsayısı Eş. 3.6, yükleme oranı değeri ise Eş. 3.7 ile hesaplanabilmektedir.

$$\%E = \frac{C_{PA,org} * V_{PA,org}}{C_{PA,b} * V_{sulu,b}} * 100 \quad (3.5)$$

$$K_D = \frac{C_{PA,org}}{C_{PA,b}} \quad (3.6)$$

$$z = \frac{C_{PA,org}}{C_{TOPO}} \quad (3.7)$$

3.2.3. Fiziksel özütleme

Tepkimeli özütleme denemelerinden önce sadece organik çözücülerin (MIBK, toluen, oktanol ve dekanol) kullanıldığı fiziksel özütleme çalışmaları yürütülmüştür. Deneyler 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında fazların bir saat boyunca temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaşan numuneler santrifüj tüpüne alınmış ve net bir faz ayrımı gözlenene kadar santrifüj edilmiştir. Sulu fazlar analiz edilmek üzere ayrılmış ve numuneler en az iki kere analiz edilmiştir.

3.2.4. Tepkimeli özütleme

Tepkimeli özütleme deneyleri eşit hacimlerdeki sulu ve organik fazların erlenlere alınması ve çalkalamalı su banyosunda 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Deneyler 298K (25°C) sıcaklıkta yürütülmüştür. Denge süresinin belirlendiği çalışmalar haricinde tüm deneylerde fazlar dengeye ulaşılabilmesi amacıyla bir saat boyunca temas ettirilmiştir. Dengeye ulaşan numuneler santrifüj tüpüne alınıp net bir faz ayrımı gözleninceye kadar 6000 rpm hızında santrifüj edilmiştir. Sulu faz dikkatli bir şekilde tüpten alınmış ve pirüvik asit derişiminin belirlenmesi amacıyla analiz edilmiştir. Her bir deney en az iki kere tekrarlanmış ve her

bir numune en az iki kere analiz edilmiştir. Analiz sonucunda verilerin ortalamaları kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır.

3.2.5. Denge süresinin belirlenmesi

Pirüvik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu fazdan organik faza transferi için gerekli temas süresinin tayin edildiği kinetik çalışmalarda 0,6 mol/L sulu PA çözeltisi ve 0,6 mol/L TOPO çözeltisi kullanılmıştır. Organik faz çözücüsü olarak MIBK ve toluen kullanılmıştır. Deneylerde fazlar 150 rpm karıştırma hızında ve 298 K sıcaklıkta 3 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda temas ettirilmiştir. Temas süresi etkisi birden fazla deneyin aynı anda başlatılıp her birinin önceden belirlenmiş zamanlarda sonlandırılmasıyla yürütülmüştür.

3.2.6. Sulu faz pH değeri etkisi

Çalışmada sulu faz pH değerinin pirüvik asidin geri kazanım verimine etkisi, 0,6 mol/L sulu PA çözeltisi ve 0,6 mol/L TOPO içeren organik faz kullanılarak araştırılmıştır. Organik faz çözücüsü olarak MIBK kullanılmıştır. Sulu fazın pH değeri 1,0 M NaOH çözeltisi ve saf HCl ile ayarlanmıştır. Sulu fazın doğal pH değerinin pH=1,3'e eşit olduğu tespit edilmiş ve başlangıç sulu faz pH değeri etkisi pH=1-7 aralığında incelenmiştir. Deneyler 298 K sabit sıcaklıkta ve 150 rpm karıştırma hızında yürütülmüştür. Sulu fazdaki pirüvik asit derişimleri HPLC cihazıyla belirlenmiştir.

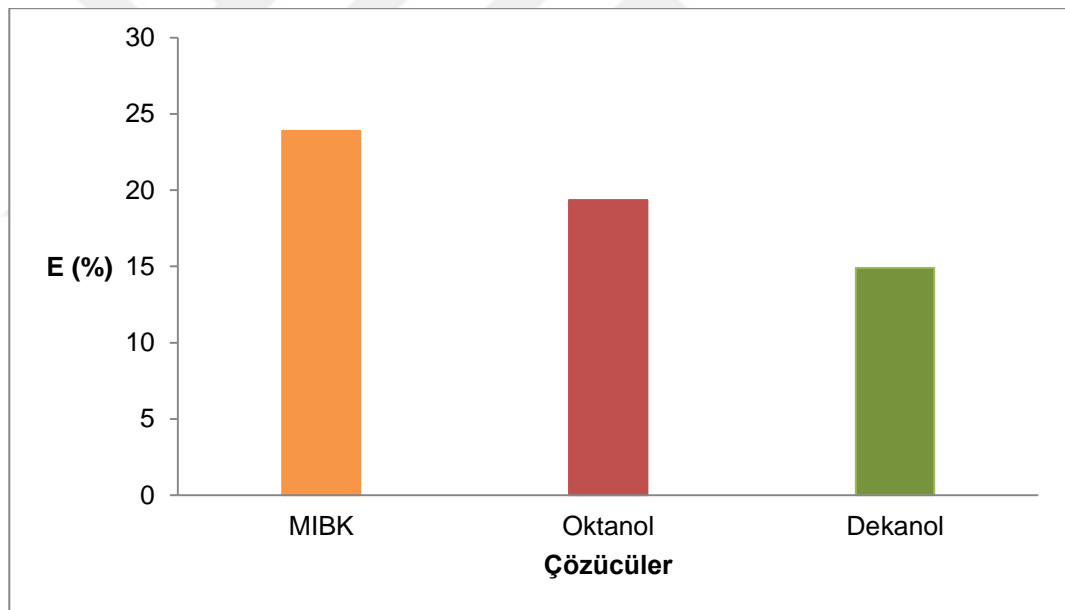
3.2.7. Derişim etkisi

Pirüvik asit ve TOPO derişiminin etkisinin incelendiği çalışmalarda organik ve sulu fazlar eşit hacimlerde 298 K sıcaklıkta 150 rpm çalkalama hızında bir saat boyunca temas ettirilmişlerdir. Deneyler pirüvik asit ve TOPO derişimlerinin sırasıyla 0,1-1,0 mol/L ve 0,2-0,8 mol/L olduğu koşullarda yürütülmüştür. Fazların dengeye erişiminin ardından numuneler santrifüj edilmiş ve sulu faz analiz edilmek üzere ortamdan ayrılmıştır. Tüm deneyler en az iki kez gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulgular tepkimeli özütleme verimine pirüvik asit ve TOPO derişimlerinin etkisinin incelenmesi, kompleks yapının sitokiyometrisi hakkında bilgi sahibi olunması ve z değerlerini hesaplanması sırasında kullanılmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Fiziksel Özütleme

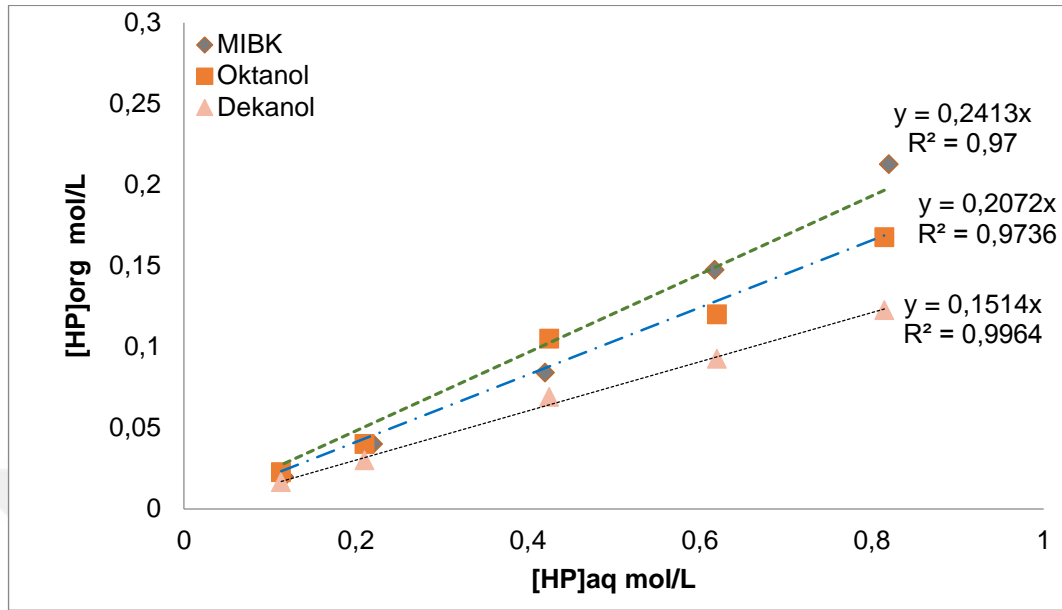
Geri kazanım işlemlerinde özütleyici eklenmesinin etkisini gözlemlemek ve fiziksel özütleme ile tepkimeli özütleme sonuçlarının karşılaştırılması amacıyla sadece çözücü içeren organik fazlar kullanılarak fiziksel özütleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Oktanol, dekanol, MIBK, ve toluen olmak üzere farklı kimyasal yapılara sahip dört farklı çözücü değerlendirilmiştir. Başlangıç pirüvik asit derişimi 0,1 mol/L ile 0,8 mol/L arasında değiştirilmiştir. Fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında bir saat boyunca temas ettirilmişlerdir. Şekil 4.1’ de görüldüğü üzere çözücülerin özütleme verimleri karşılaştırıldığında MIBK > oktanol > dekanol sonucu ile karşılaşılmıştır.



Şekil 4.1. Pirüvik asit fiziksel özütlemesi çözücü etkisi ($[PA]_0 = 0,6 \text{ mol/L}$)

MIBK'nun alkollere göre daha yüksek verim sağlamasının sebebi pirüvik asitte ek proton kabul eden ketonik grubun varlığı ve moleküller arası hidrojen bağlanmasını teşvik etmesi ile açıklanabilir. MIBK'nun keto grubu, pirüvik asidin karboksilik grubu ile güçlü bir hidrojen bağı oluşturur ve bu nedenle diğer çözücülere göre daha iyi bir geri kazanım verimine ulaşılmasını sağlar. Çizilen grafikler ve eğilimler sonucunda MIBK ile $K_{D,\zeta} = 0,241$ (%E=19,42), 1-oktanol ile $K_{D,\zeta} = 0,207$ (%E=17,15) ve 1-dekanol

ile $K_{D,\phi} = 0,151$ (%E=13,12) değerlerine ulaşılmıştır. Organik fazda sadece tolüenin çözücü olarak kullanıldığı deneylerde asit geri kazanımı sağlanamamıştır.



Şekil 4.2. Özütleyici içermeyen sistemlerde farklı organik çözücüler ile pirüvik asidin sıvı-sıvı özütleme ile iletimine ait denge eğrileri

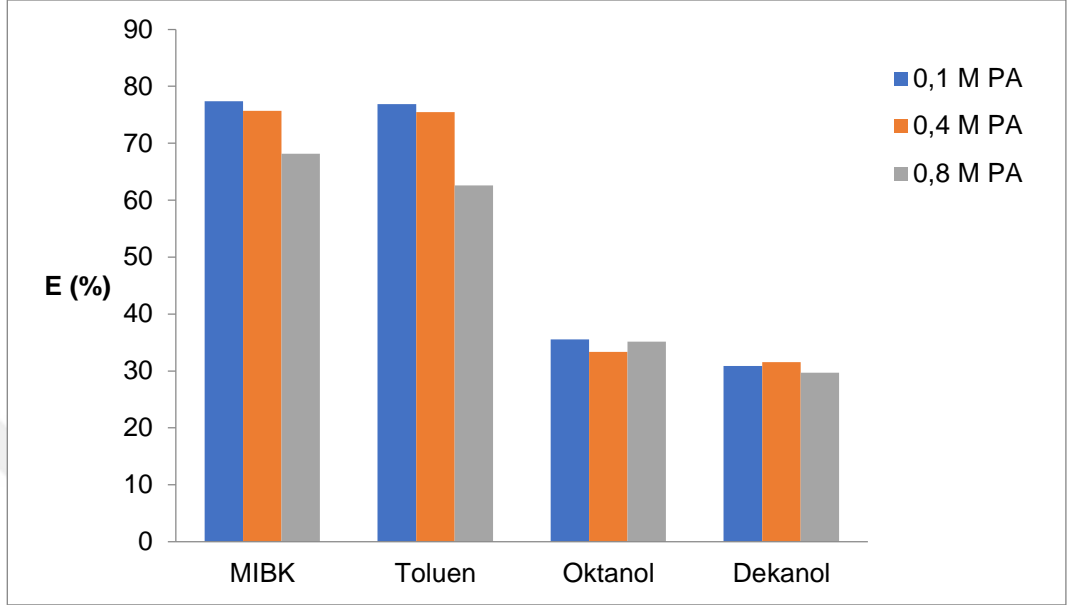
Şekil 4.2’de sulu faz içerisinde pirüvik asit denge derişiminin artışı ile birlikte organik fazdaki pirüvik asidin denge derişiminin doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Dağılım katsayılarındaki farkın ana nedeninin çözücülerin sahip olduğu polarite, dielektrik sabiti ve molekül ağırlıkları gibi kimyasal özelliklerindeki farklılıklar olduğu düşünülmektedir (Martı, 2010).

4.2. Çözücü Seçimi

Tepkimeli özütleme ve fiziksel çözücü özütleme arasındaki temel fark, organik fazdaki özütleyici ve çözünen madde arasındaki etkileşim ve tepkimedir (Kertes ve King, 1986) Tek başına çözücü ile elde edilen özütleme verimi, ticari ölçeklerde kullanılacak değerlerden çok düşüktür. Bundan yola çıkılarak pirüvik asit özütleme veriminin artırılması amacıyla organik fazlarda özütleyiciler kullanılmıştır.

Deneylerde organik faz TOPO derişimi 0,2-0,8 mol/L, sulu faz PA başlangıç derişimi ise 0,1-1,0 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Dört farklı çözücünün (oktanol, dekanol, MIBK, tolüen) kullanıldığı ve değerlendirildiği deneylerde fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında 1 saat boyunca temas ettirilerek dengeye

getirilmiştir. Şekil 4.3’de TOPO derişiminin 0,8 mol/L olarak sabit tutulduğu durumlarda değişen PA derişimleri için dört çözücü ile elde edilen verim değerleri görölmektedir.



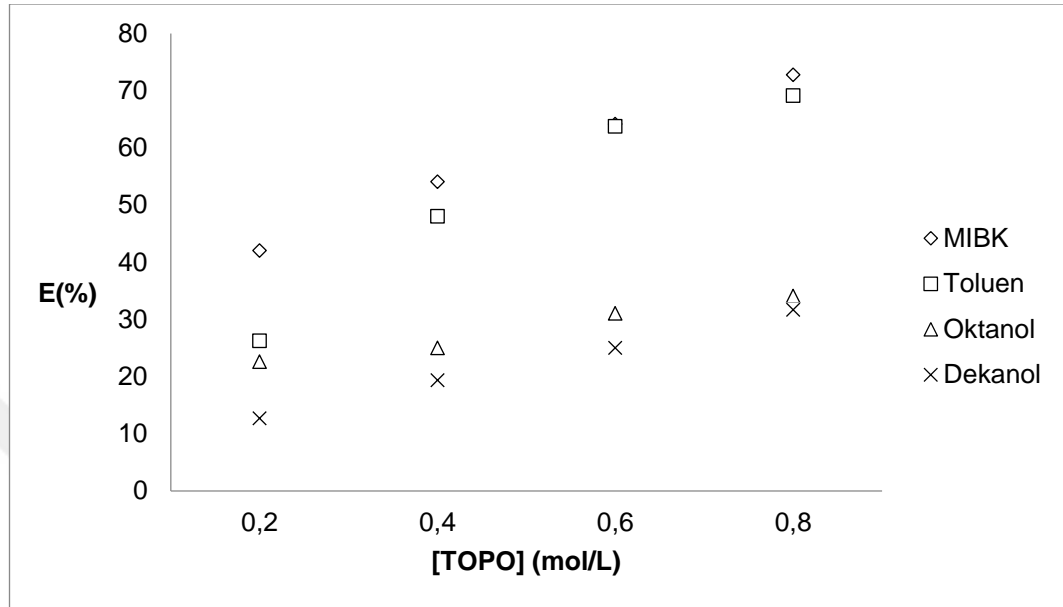
Şekil 4.3. Organik faz çözücülerinin TOPO kullanılarak pirüvik asidin tepkimeli özütlenmesi için kıyaslanması ($[TOPO]_0 = 0,8 \text{ mol/L}$)

En yüksek ayırma verimine 0,1 mol/L PA ve 0,8 mol/L TOPO derişim seviyelerinde MIBK ile %77,39 ($K_D=3,38$) olarak ulaşılmıştır. Onu tolüen %76,85 ($K_D=3,32$) ile takip etmiştir. MIBK ve tolüenin kullanıldığı deneysel çalışmalarda artan özütleyici derişimi ile birlikte geri kazanım veriminin arttığı görölmüştür. Oktanol ve dekanolün organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı geri kazanım çalışmalarında pirüvik asidin üç derişimi için de birbirine yakın E (%) değerlerine erişilmiştir.

Başlangıç pirüvik asit derişimi 0,4 mol/L olduğunda MIBK ve tolüen ile elde edilen özütleme verimleri birbirlerine yakın iken derişimin 0,8 mol/L olduğu durumda özütleme verimi MIBK için %68,18 iken tolüen ile %62,57 olarak bulunmuştur. Pirüvik asidin üç farklı başlangıç derişimi için de ayırma verimleri karşılaştırıldığında sırasıyla MIBK > tolüen > oktanol > dekanol eğilimi elde edilmiştir.

TOPO derişiminin en düşük olduğu 0,2 mol/L durumunda MIBK, tolüen, oktanol ve dekanol için elde edilen özütleme verimleri sırasıyla %55,2 ($K_D=1,23$), %48,47 ($K_D=0,94$), %20,12 ($K_D=0,25$), %15,47 ($K_D=0,18$) olarak bulunmuştur. 0,8 mol/L derişime sahip olduğu durumda ise sırasıyla %77,39 ($K_D=3,38$), %76,85 ($K_D=3,32$), %35,52 ($K_D=0,55$), %30,86 ($K_D=0,45$) olmuştur. Görüldüğü üzere TOPO ile

özütleyici ile birlikte çok daha yüksek geri kazanım verimlerine ulaşılmıştır. Ayrıca özütleyicilerin organik faz çözücüleri ile birlikte kullanıldığı durumlarda artan özütleyici derişimi ile birlikte geri kazanım veriminin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.4. Çözücülerin farklı özütleyici derişimlerinde kıyaslanması ([PA]₀ = 0,6 mol/L)

Tek başına çözücünün kullanıldığı fiziksel özütleme çalışmalarına göre, asit-TOPO kompleksinin kullanıldığı ayırma işlemlerinde daha yüksek verim elde edilmiştir. Özütleyicide bulunan alkil grupları onun Lewis bazikliğinin artmasına ve buna bağlı olarak daha yüksek dağılım katsayılarının ve özütleme verimlerinin elde edilmesine neden olur (Hong vd., 2001b).

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 birlikte incelendiğinde pirüvik asidin sulu ortamlardan ayırımı için TOPO ile birlikte test edilen çözücüler arasında en uygun alternatifin MIBK olduğu ve diğer bütün çözücülerden daha iyi ayırma ortamı sunduğu gözlenmektedir. Büyük ihtimalle yüksek polaritesi sayesinde MIBK ara fazda oluşan ve organik faza iletilen asit:özütleyici kompleks yapısı için en iyi çözünmeyi sağlamıştır (Inci vd., 2000). Çözücü polaritesi iyonlaşabilir çözünmüş maddelerin özütlenmesi için önemli bir parametredir (Kumar vd., 2008). MIBK'dan sonra en yüksek geri kazanım verimi toluen ile elde edilmiştir. Toluenin sahip olduğu aromatik π bağları ile asit-özütleyici kompleks yapısı arasındaki etkileşim sonucu yüksek geri kazanım verimi ve dağılım katsayılarına ulaşıldığı tahmin edilmektedir (Inci vd., 2000).

Alkollerin organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı tepkimeli özütleme çalışmalarında TOPO derişimindeki artışla birlikte özütleme verimi artmıştır. MIBK ve toluen ile karşılaştırıldığında alkoller ile edilen geri kazanım verimleri daha düşük kalmıştır. Oktanöl ile elde edilen geri kazanım verimi %36 ($K_D=0,56$) iken dekanöl ile %32,08'e ($K_D=0,41$) erişilmiştir. Alkoller özütleyici-asit kompleks yapısının organik fazda daha iyi çözünmesini sağlayan hidroksil grubuna sahiptirler (Martı vd., 2011). Oktanöl ve dekanölün çözücü olarak kullanıldığı durumlarda alkollerin –OH grubu ile pirüvik asidin –C=O grubu arasında hidrojen bağı kurulması mümkündür (Pal ve Keshav, 2015). Dekanölün oktanole göre daha düşük geri kazanım verimi vermesi, alkollerin karbon sayılarının artmasıyla ve buna bağı olarak polaritelerinin azalmasıyla birlikte ayırma verimlerine olan katkılarının da azalmasıyla açıklanabilir (Zeidan, 2019). Bu eğilim Uslu ve Kırbaşlar (2010) tarafından daha önce yapılan bir başka çalışmada elde edilen bulgular ile tutarlıdır. Araştırmacılar artan moleköl ağırlığı ile birlikte alkollerin polaritelerinin ve bunun sonucu olarak dağılım katsayılarının azaldığını rapor etmişlerdir.

4.3. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi

Tez çalışmasında sulu faz başlangıç pH değerinin pirüvik asidin geri kazanımı üzerindeki etkisini analiz etmek için deneyler yapılmıştır. Bir zayıf asit olan pirüvik asit düşük pH değerlerinde su içinde daha çok iyonlaşmamış formdadır (Kahya vd., 2001). Pirüvik asidin iyonlaşma katsayısı 2.8×10^{-3} tür ($pK_a= 2.49$ 25°C de). Monokarboksilik asitlerin tepkimeli özütlenmesi sırasında iki mekanizmanın gerçekleştiği düşünülmektedir:

- (1) H-bağı kurma ve
- (2) iyon çifti oluşumu (Eyal ve Canari, 1995).

Sulu faz pH değeri karboksilik asitlerin ortamda iyonlaşmasını ve bu sebeple iyonlaşmış veya iyonlaşmamış formda bulunmasına doğrudan tesir eder. Zayıf asit olan karboksilik asitler sulu çözeltilerde kısmen iyonlarına ayrışır. Eş. 4.1'de denklem verilmektedir.



İyonlaşmış (A^-) ve iyonlaşmamış asitlerin (HA) derişimleri, hidrojen iyonunun (H^+) veya pH'ın derişiminden etkilenir (Kahya vd., 2001). Belirli bir pH ve toplam asit

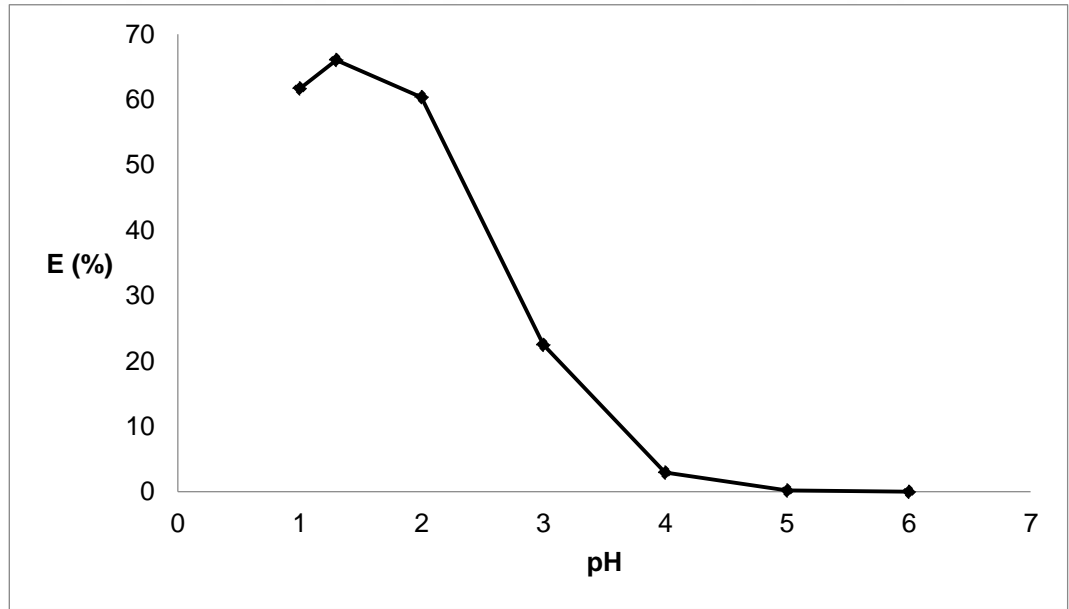
derişiminde bu asit formlarının miktarları Henderson-Hasselbach denklemi (Eş. 4.2) ile hesaplanabilir.

(1) Sulu fazda karboksilik asidin (HA) iyonlaşması Eş. 4.3’de verilmektedir:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (4.2)$$



Eş 4.2’ye göre, sulu fazdaki iyonlaşmamış asit derişimi, ilgili asidin pKa değerine ve sulu çözeltinin pH değerine bağılı olup başlangıçta ortamdaki iyonlaşmamış asit miktarı veya derişimi çözeltinin pH değerindeki artış ile birlikte azalmaktadır. Gerek özütleyici gerekse de çözücü ile ilişki kuran asit formunun iyonlaşmamış asit formu olduğu pek çok kaynakta belirtilmiştir. Bu sebeple tepkimeli özütleme ayırma işleminde yüksek geri kazanım elde edebilmek için sulu çözeltinin pH değerinin pirüvik asidin 2.49 olan pKa değerinden daha düşük olması avantaj sağlayacaktır (Martı, 2010; Martı vd., 2011).



Şekil 4.5. Başlangıç sulu faz pH değerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ([TOPO]₀=0,6 mol/L,[PA]₀= 0,6 mol/L, Çözücü:MIBK)

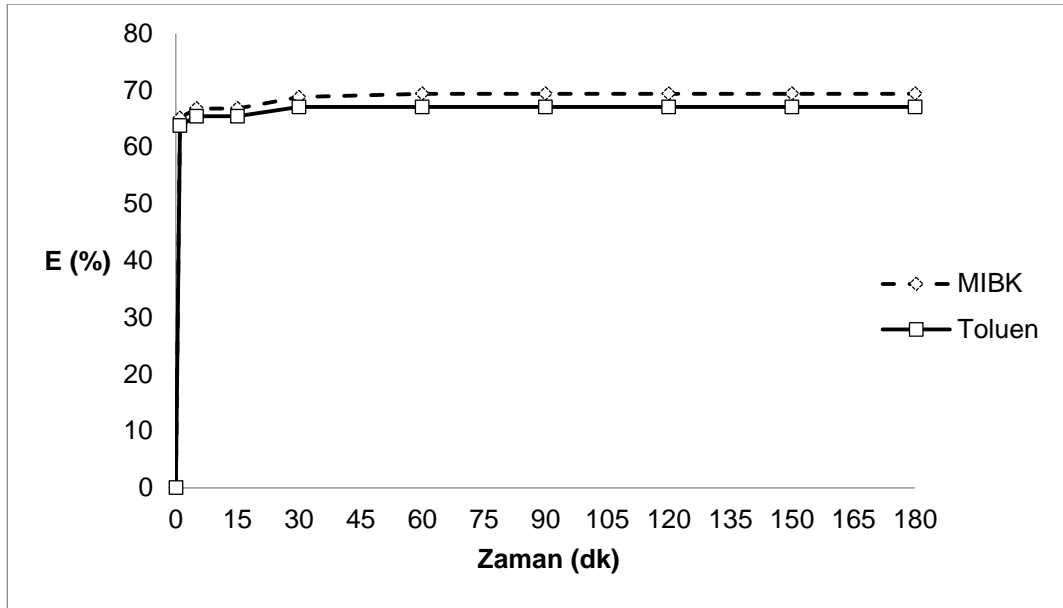
Sulu faz pH değerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi başlangıç pirüvik asit ve TOPO derişimlerinin 0,6 mol/L olduğu sulu ve organik fazlar ile gerçekleştirilen

deneylerle incelenmiştir. Sulu faz pH değerleri pH=1-7 aralığında değiştirilmiş ve deneyler 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Önceki bölümde anlatıldığı gibi çalışmada test edilen özütleyici+çözücü sistemleri arasında en yüksek ayırma verimine TOPO+MIBK ile ulaşıldığı için çözücü olarak MIBK seçilmiştir. Şekil 4.5'de de görüldüğü üzere en yüksek geri kazanım verimine 0,6 mol/L pirüvik asit çözeltisinin doğal pH değeri pH=1,3'de (%66,03) ulaşılmıştır. Sulu çözeltinin başlangıç pH değerindeki artışla pirüvik asit veriminde keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi pH=2,49 dan düşük pH larda pirüvik asit daha çok iyonlaşmamış formda iken daha yüksek pH değerlerinde iyonlarına ayrılmış formunun oranı ve derişimi artmıştır. pH=1 de pH=1,3 e nazaran iyonlarına ayrılmamış asit oranı daha yüksek iken daha düşük geri kazanım verimi elde edilmiştir. Bunun sebebinin özütleyicinin ortamın pH değerinin düşürülmesinde kullanılan kuvvetli asit ile ilişkisi olduğu tahmin edilmektedir. Elde edilen bulgular ve eğilimler literatürdeki pek çok çalışmanın sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

4.4. Denge Süresinin Belirlenmesi

Tez çalışması kapsamında tepkimeli özütleme yöntemi ile gerçekleştirilen sulu çözeltilerin organik faza aktarımının sağlanması için gerekli olan dengeye ulaşma süreleri belirlenmiştir. Deneylerde hem pirüvik asit hem de TOPO derişimleri 0,6 mol/L olarak sabit tutulmuştur. Organik faz çözücüsü olarak MIBK ve toluen seçilmiştir. Denge süresinin belirlendiği çalışmalarda ortam sıcaklığı 25 °C'de karıştırma hızı ise 150 rpm'de sabit tutulmuştur. Fazlar toplamda 3 saat boyunca temas ettirilmiştir.

Sonuçlar kullanılan her iki çözücü için de fazların dengeye ulaşma sürelerinin birbirlerine yakın olduğunu göstermiştir. Buna göre MIBK ve toluen içeren tepkimeli özütleme sistemlerinde organik ve sulu fazların tamamen temas edebilmesi ve pirüvik asidin organik faza iletilebilmesi için gerekli denge süresinin yaklaşık 60 dakika olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.6).

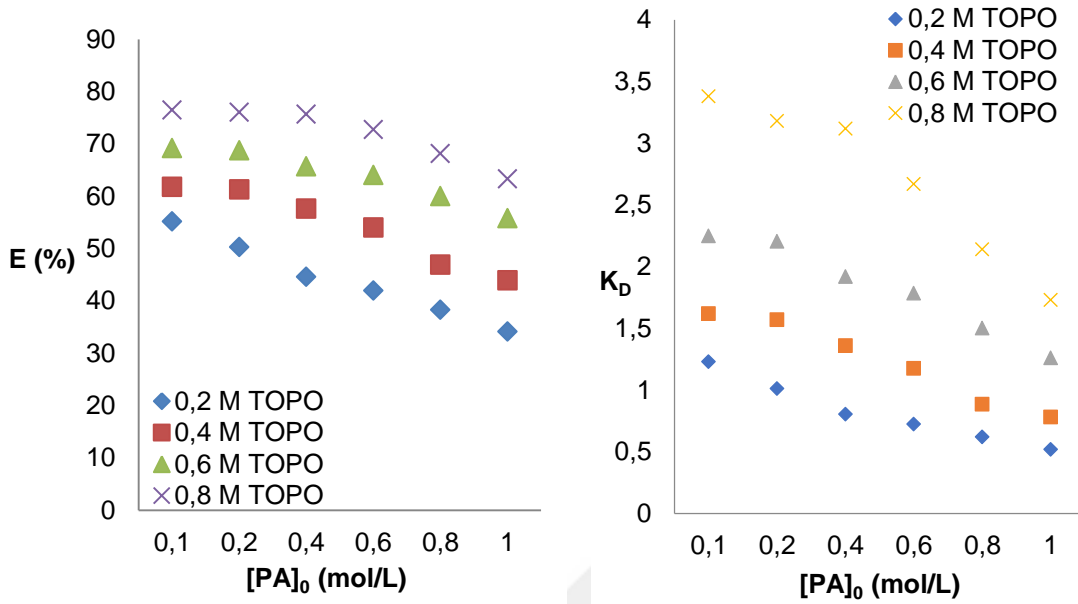


Şekil 4.6. Pirüvik asidin TOPO ile tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi ([TOPO]₀=0,6 mol/L, [PA]₀= 0,6 mol/L)

4.5. Derişim Etkisi

Karboksilik asitlerin üretim ortamlarından veya atık sulardan geri kazanımı sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli değişkenlerden biri de hedef maddenin kaynağındaki başlangıç derişimidir. Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalarda başlangıç pirüvik asit derişimi 0,1 ve 1,0 mol/L arasında değiştirilmiştir. Buna karşın organik fazdaki başlangıç TOPO derişimi ise 0,2-0,8 mol/L aralığında çalışılmıştır. Organik faz çözücüsü olarak dört organik kimyasalın test edildiği deneylerde fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında bir saat boyunca temas ettirilmiştir.

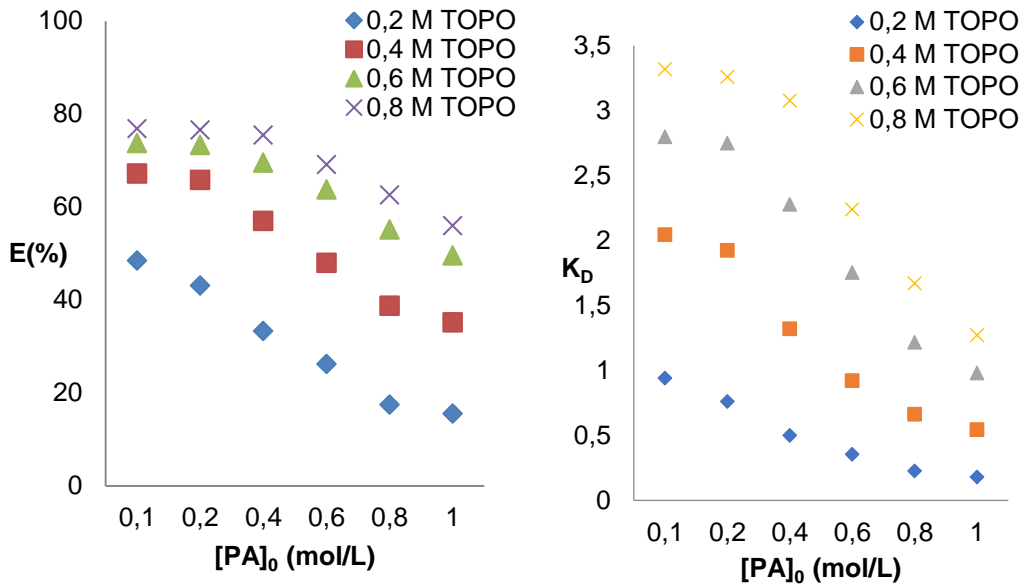
MIBK'un organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı tepkimeli özütleme çalışmalarında elde edilen sonuçlar Şekil 4.7'de görülmektedir. TOPO derişiminin 0,2 mol/L olduğunda en yüksek geri kazanım verimine %55,2 ($K_D=1,23$) olarak 0,1 mol/L pirüvik asit ile yürütülen deneyde ulaşılmıştır. TOPO derişimi 0,4 mol/L seviyesine yükseltildiğinde özütleme verimi artış göstermiş ve %61,84 ($K_D=1,62$) e ulaşılmıştır. TOPO derişiminin 0,6 ve 0,8 mol/L olduğu durumlarda ise sırasıyla %69,2 ($K_D=2,25$) ve %76,2 ($K_D=3,38$) değerlerine ulaşılmıştır. Bulgulardan anlaşılacağı üzere organik fazdaki özütleyicinin derişimi arttıkça sulu fazdan daha fazla asit organik faza çekilebilmiş ve daha yüksek dağılım katsayılarına ulaşılmıştır. Literatürde de benzer şekilde görülen bir başka eğilim de artan pirüvik asit derişimi ile birlikte geri kazanım veriminin azalmasıdır.



Şekil 4.7. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin TOPO kullanılarak tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: MIBK)

Test edilen alternatifler arasında MIBK çözücüsünden sonra en yüksek ayırma performansına toluen ile ulaşılmıştır. Toluen için pirüvik asit ve TOPO derişimleri ile birlikte görülen eğilimler önceki çözücü (MIBK) ile elde edilenler ile benzerlik göstermiştir. TOPO derişiminin 0,8 mol/L olduğu durumda 0,1-1,0 mol/L aralığında artan asit derişimi ile birlikte elde edilen geri kazanım verimleri sırasıyla %76,85 ($K_D=3,32$), %76,54 ($K_D=3,26$), %75,47 ($K_D=3,077$), %69,1 ($K_D=2,24$), %62,57 ($K_D=1,67$), %55,945 ($K_D=1,27$) olarak bulunmuştur. Literatür ile tutarlı bir şekilde ayırma verimleri artan asit derişimi ile azalmış ve özütleme ajanı miktarı ile birlikte artmıştır (Şekil 4.8).

Alkoller özütleyici-asit kompleks yapısının organik fazda daha iyi çözünmesini sağlama potansiyeli olan hidroksil gruplarına sahiptirler (Martı vd., 2011). Çözücü olarak oktanol veya dekanol kullanıldığı durumlarda alkollerin sahip olduğu hidroksil grubu ile kompleks içindeki pirüvik asidin karboksil grubu arasında hidrojen bağının kuruluyor olması mümkündür (Pal ve Keshav, 2015).



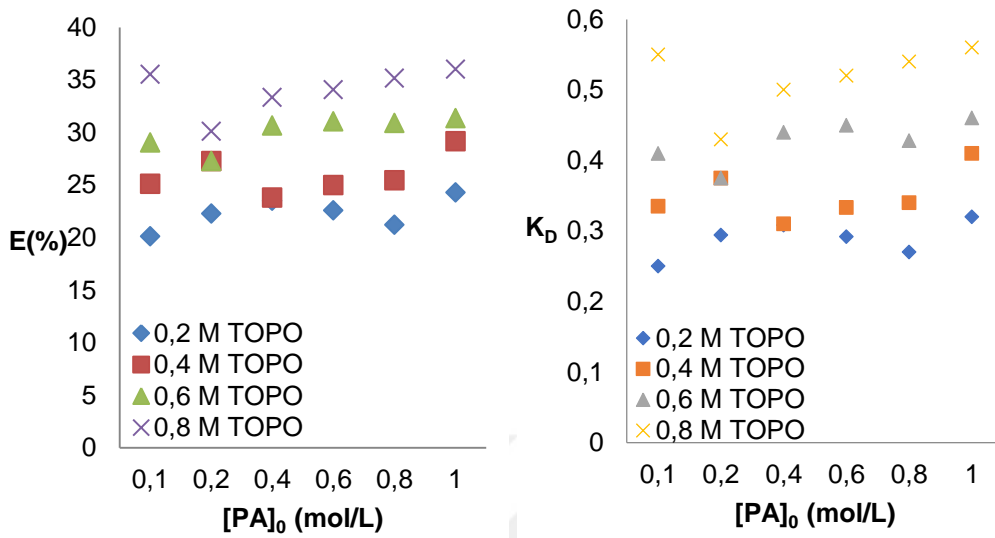
Şekil 4.8. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Toluen)

Şekil 4.9’da pirüvik asidin oktanol ile tepkimeli özütlenmesi sırasında elde edilen bulgular paylaşılmıştır. Eğilimlerin MIBK ve tolüen ile olduğu kadar net bir şekilde anlaşılır olmadığı gözlenmiştir. Oktanol ile erişilen en düşük verim %20,12 ($K_D=0,25$) olurken en yüksek geri kazanım verimine %36 ($K_D=0,56$) olarak 0,8 mol/L TOPO ve 1,0 mol/l pirüvik asit derişim seviyesinde ulaşılmıştır. Geri kazanım yüzdesi artan asit derişimi ile birlikte bazı aralıklarda artış gösterirken bazılarında düşüş göstermiştir.

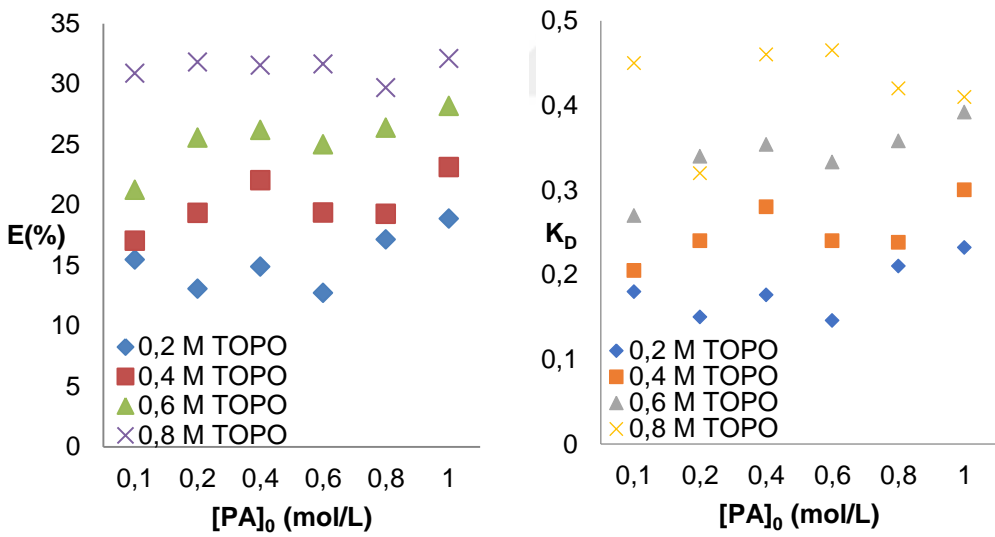
Organik faz çözücüsü olarak dekanol kullanıldığı sistemlerde oktanol ile benzer sonuçlara ve eğilimlere erişilmiş artan TOPO miktarı ile artan ayırma verimi asit derişimi ile birlikte düşmüştür (Şekil 4.10). Oktanol ile derişim etkisinin daha net şekilde gözlemlendiği düşünülmektedir.

Yükleme oranı (z) organik fazdaki özütleyici ile etkileşim halinde olan veya tepkimeye giren asit derişiminin özütleyicinin başlangıç derişimine oranı olarak tanımlanmaktadır. Bu oran, organik fazda asit ve özütleyici arasında gerçekleşen tepkime sonucunda oluşan komplekslerin stokiyometrisi hakkında bilgi vermektedir (Martı ve Oflaz, 2013). Yükleme oranı değerinin birden düşük olduğu durumlarda ($z<1,0$) asit ve özütleyici arasında sitokiyometrik olarak 1:1 asit-özütleyici kompleks yapının oluşması beklenir veya oluştuğu tahmin edilebilir. Yükleme oranı hesabı sırasında özütleyici ile reaksiyona giren asit derişimini hesaplayabilmek için organik faz

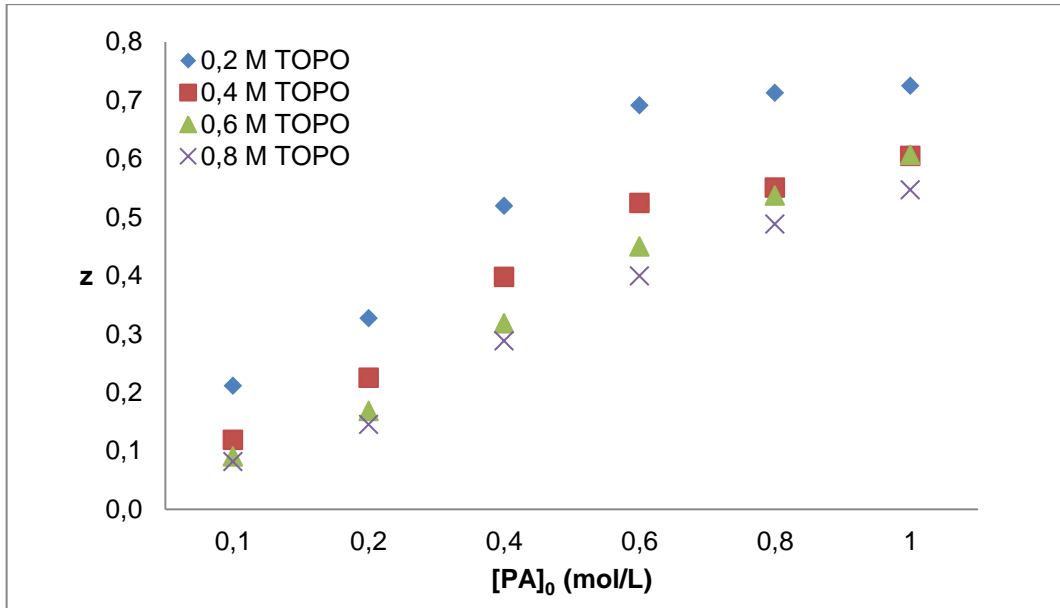
çözücüsü tarafından tutulan asit derişimi organik faza aktarılan toplam asit derişiminden çıkarılmalıdır (Martı, 2010).



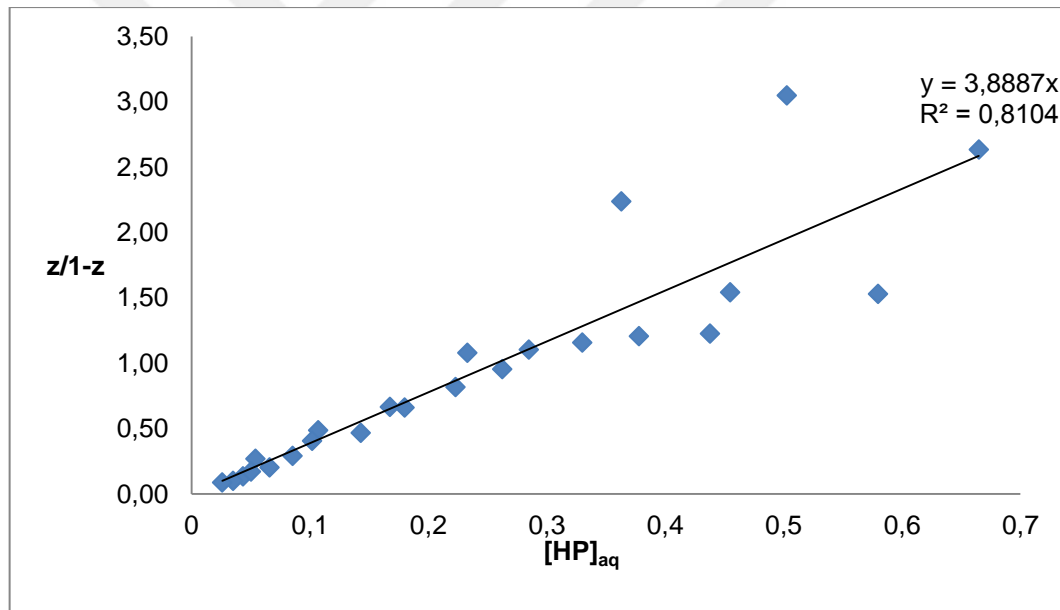
Şekil 4.9. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Oktanol)



Şekil 4.10. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin pirüvik asidin tepkimeli özütlenme verimine ve dağılım katsayısına etkileri (Çözücü: Dekanol)



Şekil 4.11. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: MIBK)



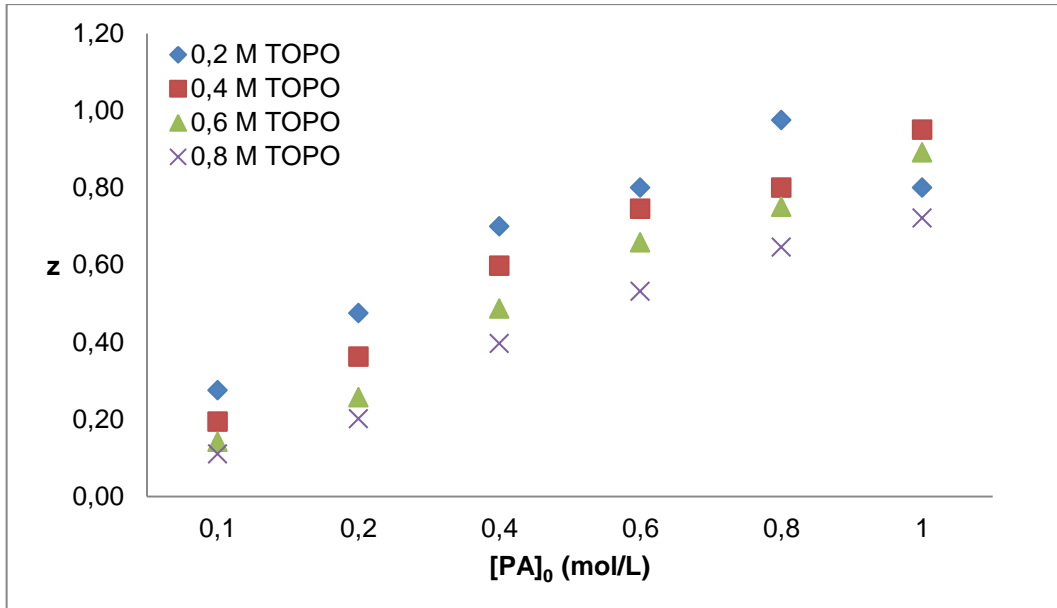
Şekil 4.12. MIBK içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı

Organik faz çözücüsü olarak MIBK kullanıldığında elde edilen yükleme oranı değerleri Şekil 4.11'de görülmektedir. Daha önce de belirtildiği üzere pirüvik asit için MIBK ile elde edilen fiziksel dağılım katsayısı $K_{D,\phi}=0,2413$ olarak bulunmuştur. Bu nedenle z hesaplanırken ortamdaki çözücü miktarı göz önünde bulundurularak düzeltme yapılmıştır. Erişilen z değerleri 0,08-0,72 aralığında değişirken tüm pirüvik asit başlangıç derişimleri (0,1-1,0 mol/L) için artan TOPO derişimi ile birlikte z azalmıştır. Yükleme oranı değerlerinin birden küçük olması nedeni ile tepkimeli özütleme

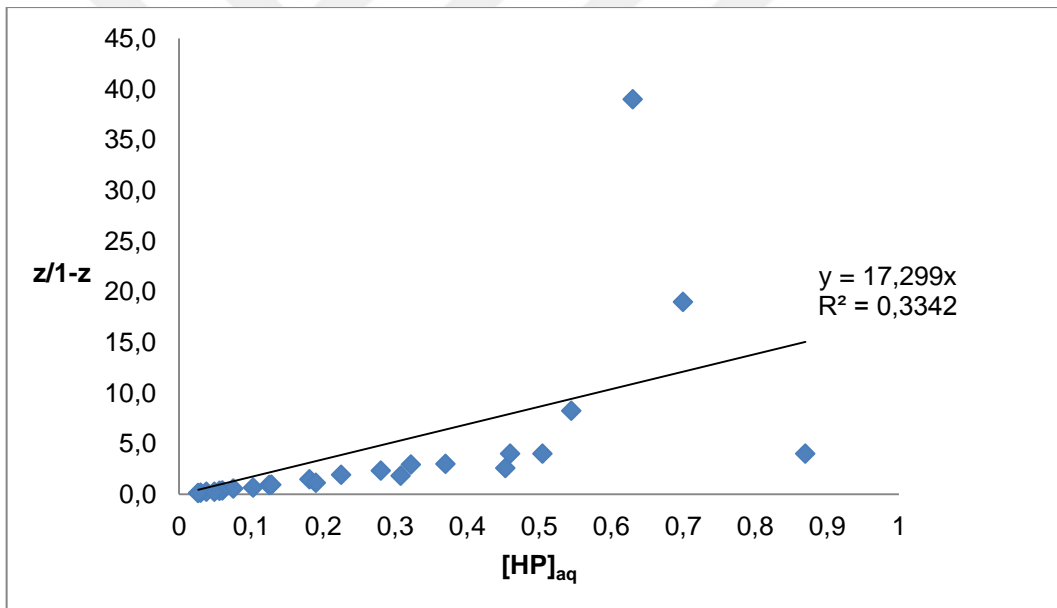
sürecinde MIBK içerisinde oluşan asit-özütleyici kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 olduğu düşünülmektedir. Oluşan kompleks yapının kompleksleşme sabiti (K_E) değeri Eş. 1.10 ve Şekil 4.12 kullanılarak $K_E=3,888$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.13 ve 4.14'de sırasıyla organik faz çözücüsü olarak toluen kullanıldığında elde edilen yükleme oranı değerleri ve kompleksleşme sabitini hesabında kullanılan grafiğe yer verilmiştir. Hatırlanacağı üzere pirüvik asidin yalnızca toluen içeren organik faz ile fiziksel özütlenmesinde asit transferine ulaşamamıştı. Bu sebeple z değeri hesaplanırken organik fazdaki asit derişiminin düzeltilmesine ihtiyaç duyulmamıştır. Tüm başlangıç asit derişimleri için TOPO derişiminin artışı ile birlikte z değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Çalışılan en yüksek başlangıç pirüvik asit derişim (1,0 mol/L) seviyesinde z değerleri 0,55 ve 0,72 arasında değişmiştir. Değerlerin birden küçük olması nedeni ile kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 olduğu tahmin edilmektedir. Grafik 4.14 aracılığı ile kompleksleşme sabitinin $K_E=17,299$ olduğu bulunmuştur. MIBK ile elde edilen verimler toluen ile olanlardan daha yüksek olmasına karşın K_E değeri toluen için daha yüksek çıkmıştır. Bunun MIBK ile z değerleri hesaplanırken çözücünün etkileşim halinde olduğu varsayılan pirüvik asidin organik fazdaki toplam pirüvik asit miktarından çıkarılırken toluen yalnız başına asit özütleyemediği için bu işlemin toluen için yapılmamış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

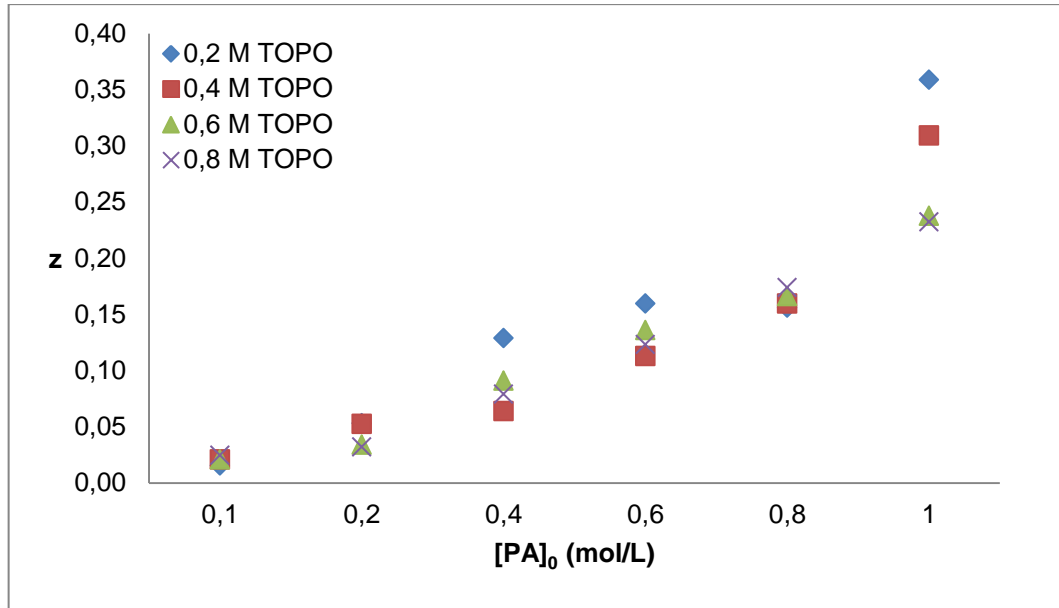
Benzer olarak organik faz çözücüsü olarak alkollerin kullanıldığı durumlar için de z değerleri ve kompleksleşme sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 4.15 ve 4.16 oktanol için Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 ise dekanol ile erişilen bulguları göstermektedir. Her iki çözücü için de yükleme oranı değerleri MIBK ve toluen ile olduğu gibi birden düşük olmuştur. Yükleme oranı değerleri oktanol ve dekanol için sırasıyla 0,02-0,36 ve 0,01-0,29 arasında değişmiştir. Değerlerin her iki alkol için de birden düşük olması sebebiyle oluşan asit: özütleyici komplekslerinin 1:1 sitokiyometrisine sahip olduğu tahmin edilmiştir. Şekil 4.16 ve 4.18 kullanılarak kompleksleşme sabiti değerleri oktanol ve dekanol için sırasıyla $K_E=0,4301$ ve $K_E=0,3332$ olarak hesaplanmıştır.



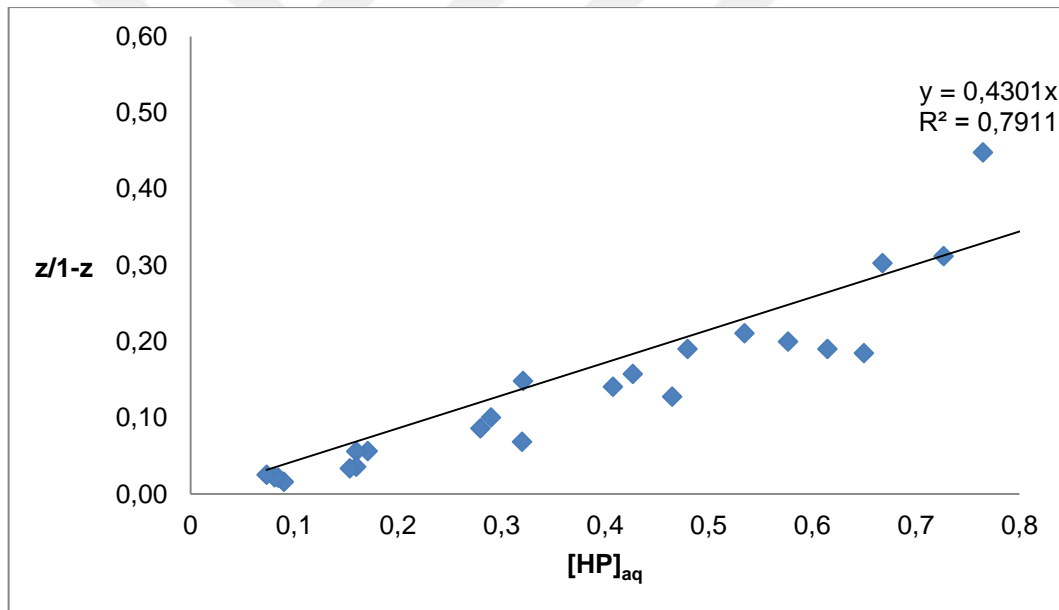
Şekil 4.13. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Toluen)



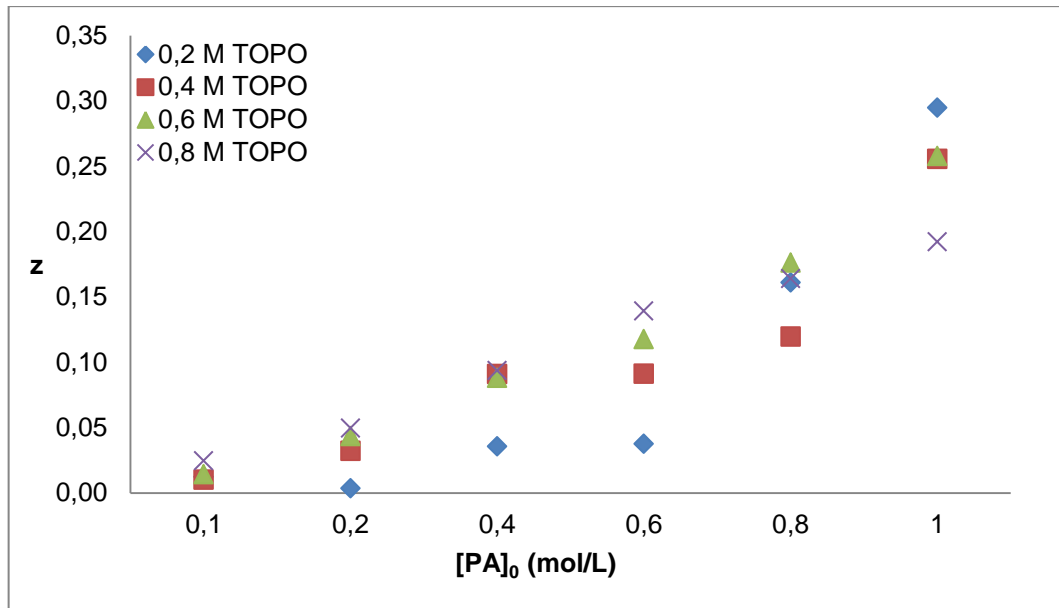
Şekil 4.14. Toluen içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı



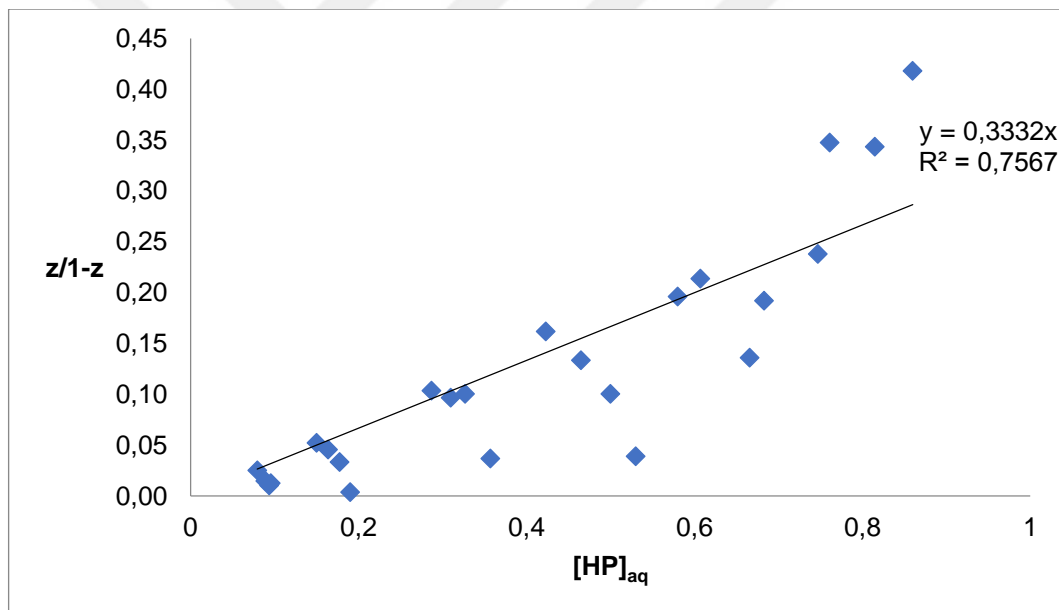
Şekil 4.15. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Oktanol)



Şekil 4.16. Oktanol içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_d değerinin hesabı



Şekil 4.17. Başlangıç asit ve özütleyici derişimlerinin yükleme oranına (z) etkisi (Çözücü: Dekanol)



Şekil 4.18. Dekanol içerisinde 1:1 asit-özütleyici kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde pirüvik asidin tepkimeli özütlemeye yöntemi ile çeşitli çözücüler ve bir organofosforik bileşik olan trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanılarak sulu çözeltilerden geri kazanımı çalışılmıştır. Tez kapsamında dört farklı organik faz çözücüsü (MIBK, toluen, oktanol, dekanol) kullanılmıştır. Öncelikle fiziksel özütlemeye deneylerine yer verilen deneylerde tepkimeli özütlemeye verimine organik çözücü türü, denge süresi, pH ve derişim gibi değişkenlerin etkileri de değerlendirilmiştir. Gerekli karşılaştırmalar ve değerlendirmeler dağılım katsayısı ve özütlemeye verimi değerleri üzerinden yapılmıştır.

İlk olarak yürütülen fiziksel özütlemeye denemelerinde dağılım katsayılarının MIBK>oktanol>dekanol sıralaması ile azaldığı gözlenmiştir. Organik fazda sadece toluen olduğunda pirüvik asidin özütlenemediği tespit edilmiştir. Daha sonra gerçekleştirilen tepkimeli özütlemeye denemelerinde fiziksel özütlemeye kıyasla çok daha yüksek geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Tepkimeli özütlemeye çalışmalarında ise MIBK > toluen > oktanol > dekanol sıralaması ile karşılaşılmış ve tüm organik çözücüler için organik fazda artan TOPO derişimi ile birlikte gerek dağılım katsayılarının gerekse de özütlemeye verimlerinin arttığı gözlenmiştir. MIBK ve toluen ile erişilen birbirlerine çok yakın iken alkoller ile elde edilen değerlerin de birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. TOPO'nun en yüksek derişime sahip olduğu (0,8 mol/L) durumda her bir çözücü için en yüksek geri kazanım verimlerine ulaşılmış ve değerler MIBK, toluen, oktanol ve dekanol için sırasıyla %77,39 ($K_D=3,38$), %76,85 ($K_D=3,32$), %36 ($K_D=0,56$) ve %32,08 ($K_D=0,41$) olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar pirüvik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımı sırasında özellikle TOPO+MIBK ve TOPO+toluen sistemlerinin başarıyla kullanılabileceğini göstermiştir.

Takip eden deneysel çalışmalarda ilk olarak özütlemeye verimine başlangıç sulu faz pH değerinin etkisi incelenmiştir. Bulgular değişkenin verim üzerinde önemli tesirinin olduğunu göstermiştir. TOPO+MIBK sisteminin kullanıldığı ve başlangıç pirüvik asit derişiminin 0,6 mol/L olduğu çalışmalarda en yüksek ayırma verimine sulu çözeltilerin doğal pH değeri pH=1,3'de erişilmiştir. Geri kazanım verimi sulu fazın başlangıç pH değerindeki artış ve azalma ile azalmıştır. Sulu faz başlangıç pH değeri 4 olduğunda hemen hemen hiç pirüvik asit transferinin olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple takip eden denemelerde sulu faz pH değeri ayarlanmamış veya değiştirilmemiştir. 150 rpm çalkalama hızında ve 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde olup dengeye

ulaşma süresinin 60 dakika olduğu belirlenmiştir. Başlangıç derişim etkisinin incelendiği çalışmalarda organik fazdaki özütleyicinin derişimi ile birlikte dağılım katsayısının ve özütleme veriminin arttığı görölmüştür. Buna karşın sulu fazın başlangıç derişiminin artmasıyla birlikte pirüvik asidin dağılım katsayısında azalma gözlenmiştir. Gerek eğilimler gerekse de bulgular literatürdeki sonuçlar ile tutarlılık göstermiştir. Yükleme oranı değerlerinin kullanılan tüm organik faz çözücülerinde birden düşük olduğu görölmüştür. Buna göre asit özütleyici kompleks yapısının sitokiyometrisinin 1:1 olduğu düşünölmüştür.

Deneysel ve teorik çalışmalar doğrultusunda ulaşılan sonuçlar pirüvik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu çözeltilerden geri kazanımı sırasında MIBK ve toluen özücülerinin TOPO ile birlikte başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Çalışmada pirüvik asidin sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltileri kullanılmıştır. Fakat yüksek lisans tezi kapsamında elde edilen bulgular pirüvik asidin fermantasyon ile elde edildiği üretim ortamlarından geri kazanımına ışık tutmaktadır. Bu nedenle takip eden çalışmalarda tez bulgularına göre öne çıkan sistemlerin pirüvik asidin fermantasyon ortamından geri kazanımında test edilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aghapour Aktij, S., Zirehpour, A., Mollahosseini, A., Taherzadeh, M. J., Tiraferri, A., & Rahimpour, A. (2020). Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 81, 24–40.
- Burdick, B. A., & Schaeffer, J. R. (1987). Co-immobilized coupled enzyme systems on nylon mesh capable of gluconic and pyruvic acid production. *Biotechnology Letters*, 9(4), 253–258.
- Datta, D. (2012). *Experimental and Theoretical Studies on Reactive Extraction of Carboxylic Acids DIPALLOY DATTA Dr Sushil Kumar BIRLA INSTITUTE OF TECHNOLOGY AND SCIENCE (BITS) PILANI (RAJASTHAN) INDIA 2012.*
- Datta, D., Kumar, S., & Uslu, H. (2015). Status of the reactive extraction as a method of separation. *Journal of Chemistry*, 2015(September 2014).
- Djas, M., & Henczka, M. (2018). Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review. *Separation and Purification Technology*, 201(February), 106–119.
- Eda, S., Borra, A., Parthasarathy, R., Bankupalli, S., Bhargava, S., & Thella, P. K. (2018). Recovery of levulinic acid by reactive extraction using tri-n-octylamine in methyl isobutyl ketone: Equilibrium and thermodynamic studies and optimization using Taguchi multivariate approach. *Separation and Purification Technology*, 197(January), 314–324.
- Eyal, A. M., & Canari, R. (1995). pH Dependence of Carboxylic and Mineral Acid Extraction by Amine-Based Extractants: Effects of pKa, Amine Basicity, and Diluent Properties. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(5), 1789–1798.
- Fahim, M. A., Qader, A., & Hughes, M. A. (1992). Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents. *Separation Science and Technology*, 27(13), 1809–1821.
- Gemici, A. (2014). *Bazı organik asitlerin sulu çözeltilerden tepkimeli ekstraksiyonla ayrılması.*
- Hasret, E., Kırbaşlar, Ş. I., & Uslu, H. (2019). Comparison of Extractability of Oxalic Acid from Dilute Aqueous Solutions Using Dioctylamine and Trioctylphosphine Oxide. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(3), 1275–1280.
- Hong, Y. K., Hong, W. H., & Han, D. H. (2001a). Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 6(6), 386–394.
- Hong, Y. K., Hong, W. H., & Han, D. H. (2001b). *Application of Reactive Extraction to*

Recovery of Carboxylic Acids. 386–394.

- Hsu, S. -T, & Yang, S. -T. (1991). Propionic acid fermentation of lactose by *Propionibacterium acidipropionici*: Effects of pH. *Biotechnology and Bioengineering*, 38(6), 571–578.
- Inci, I., Hasdemir, M., Bilgin, M., & Aydin, A. (2000). Investigation of extraction of lactic acid with Alamine -336 using different diluting solvents. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 24(1), 47–54.
- Jin, D., Liu, S., Xu, L., & Ye, H. (2011). Study of a cleaner extraction of pyruvic acid from fermentation broth. *African Journal of Biotechnology*, 10(64), 14083–14089.
- Kahya, E., Bayraktar, E., & Mehmetoğlu, Ü. (2001). Optimization of process parameters for reactive lactic acid extraction. *Turkish Journal of Chemistry*, 25(2), 223–230.
- Kertes, A. S., & King, C. J. (1986). Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids. *Biotechnology and Bioengineering*, 28(2), 269–282.
- Kumar, Sushil; Mavelly, T. R. B. B. V. (2010). Reactive Extraction of Carboxylic Acids (Butyric-, Lactic-, Tartaric-, Itaconic- Succinic- and Citric Acids) using Tri-n-Butylphosphate (TBP) Dissolved in 1-Dodecanol and n-Octane (1:1 v/v). *Birla Institute of Technology and Science (BITS)*, 031.
- Kumar, S., Datta, D., & Babu, B. V. (2011). Differential evolution approach for reactive extraction of propionic acid using tri-n-butyl phosphate (TBP) in kerosene and 1-decanol. *Materials and Manufacturing Processes*, 26(9), 1222–1228.
- Kumar, S., Wasewar, K. L., & Babu, B. V. (2008). Intensification of nicotinic acid separation using organophosphorous solvating extractants by reactive extraction. *Chemical Engineering and Technology*, 31(11), 1584–1590.
- Li, Y., Chen, J., & Lun, S. Y. (2001). Biotechnological production of pyruvic acid. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57(4), 451–459.
- Luo, Z., Yu, S., Zeng, W., & Zhou, J. (2021). Comparative analysis of the chemical and biochemical synthesis of keto acids. *Biotechnology Advances*, 47(September 2020), 107706.
- Ma, C. Q., Li, J. C., Qiu, J. H., Wang, M., & Xu, P. (2006). Recovery of pyruvic acid from biotransformation solutions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 70(3), 308–314.
- Marti, M. E. (2017). Recovery of Formic Acid By Reactive Extraction Using an Environmentally-Friendly Solvent. *Selcuk University Journal of Engineering ,Science and Technology*, 5(1), 26–37.
- Marti, Mustafa E., & Gurkan, T. (2015). Selective recovery of pyruvic acid from two and three acid aqueous solutions by reactive extraction. *Separation and*

Purification Technology, 156, 148–157.

- Marti, Mustafa E., Gurkan, T., & Doraiswamy, L. K. (2011). Equilibrium and kinetic studies on reactive extraction of pyruvic acid with trioctylamine in 1-octanol. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(23), 13518–13525.
- Marti, Mustafa Esen. (2016). Solvent modification effect on the physical and chemical extraction of acetic acid. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(11), 1806–1816.
- Marti, Mustafa Esen, & Oflaz, K. (2013). *Formik Asidin Alamine-336 Ve Çeşitli Çözücülerle Tepkimeli Özütlenmesi*. 19(1), 384–398.
- Marti, Mustafa Esen, Zeidan, H., & Uslu, H. (2016). Reactive extraction of pimelic (heptanedioic) acid from dilute aqueous solutions using trioctylamine in decan-1-ol. *Fluid Phase Equilibria*, 417, 197–202.
- Marti, M. (2010). Reactive extraction of pyruvic acid from aqueous single and mixed acid solutions. *Middle East Technical University*, July.
- Pal, D., & Keshav, A. (2014). Extraction equilibria of pyruvic acid using tri-n-butyl phosphate: Influence of diluents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59(9), 2709–2716.
- Pal, D., & Keshav, A. (2015). Separation of Pyruvic Acid Using Reactive Extraction : Back Dharm Pal *, Amit Keshav. *International Journal of ChemTech Research*, 7(4), 1889–1894.
- Pal, D., & Keshav, A. (2016). Recovery of Pyruvic Acid using Tri-n-butylamine Dissolved in Non-Toxic Diluent (Rice Bran Oil). *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 97(1), 81–87.
- Pal, D., Keshav, A., Mazumdar, B., Kumar, A., & Uslu, H. (2017). Production and Recovery of Pyruvic Acid: Recent Advances. *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 98(2), 165–175.
- Pal, D., Mishra, P., Pandey, P., Chaudhary, A, K., Singh, D., & Keshav, A. (2015). Reactive extraction of pyruvic acid : effect of modifier. *Chemcon 2015*, March.
- Pal, D., Thakre, N., Kumar, A., & Keshav, A. (2016). Reactive extraction of pyruvic acid using mixed extractants. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(7), 1141–1150.
- Pal, D., Tripathi, A., Shukla, A., Gupta, K. R., & Keshav, A. (2015). Reactive extraction of pyruvic acid using Tri- N -octylamine diluted in decanol/kerosene: Equilibrium and effect of temperature. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 60(3), 860–869.
- Patil, K. D., & Mokashi, A. T. (2018). Review of Reactive Extraction Process for Recovery of Pyruvic Acid. *International Journal of Thermodynamics and*

Chemical Kinetics, 4(2), 1–7.

- Senol, A. (2013). Liquid-liquid equilibria for mixtures of (water + pyruvic acid + alcohol/Alamine). Modeling and optimization of extraction. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(3), 528–536.
- Tamada, J. A., & King, C. J. (1990). Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction, and Process Considerations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29(7), 1333–1338.
- Uslu, H., & Kirbaşlar, Ş. I. (2010). Extraction of aqueous of malic acid by trioctylamine extractant in various diluents. *Fluid Phase Equilibria*, 287(2), 134–140.
- Wasewar, K. L. (2005). *Separation of Lactic Acid: Recent Advances*. 19(2), 159–172.
- Wasewar, K. L. (2012). *Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation*. 3(4).
- Wasewar, K. L., Yawalkar, A. A., Moulijn, J. A., & Pangarkar, V. G. (2004). *Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review*. 5969–5982.
- Zeidan, H. (2019). *Levülinik, Asetik Ve Formik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi İle Çok Asit Bileşenli Sulu Çözeltilerden Seçici Geri Kazanımı*.
- Zhang, J., & Gao, N. fa. (2007). Application of response surface methodology in medium optimization for pyruvic acid production of *Torulopsis glabrata* TP19 in batch fermentation. *Journal of Zhejiang University. Science. B.*, 8(2), 98–104.