



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**TARTARİK ASİDİN ÇEVRE DOSTU
ÇÖZÜCÜLER VE TRİOKTİLAMİN
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
TEPKİMELİ ÖZÜTLENMESİ**

AYLİN GÜLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır
TEZ KABUL VE ONAYI

TEZ KABUL VE ONAYI

Aylin GÜLER tarafından hazırlanan “Tartarik Asidin Çevre Dostu Çözücüler ve Trioktilamin Kullanılarak Sulu Çözeltilerinden Tepkimeli Özütlenmesi” adlı tez çalışması 01/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Üye

Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

İmza

.....
.....
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Koordinatörlüğü tarafından 17201135 numaralı proje ile desteklenmiştir.

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.

Aylin GÜLER

Tarih: 01.07.2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TARTARİK ASİDİN ÇEVRE DOSTU ÇÖZÜCÜLER VE TRIOKTİLAMİN KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN TEPKİMELİ ÖZÜTLENMESİ

Aylin GÜLER

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2019, 64 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Tartarik asit (TA), özellikle üzüm, portakal, ahududu ve muz meyvelerinde doğal olarak bulunan bir dikarboksilik asittir. Tartarik asit ve tuzları beyaz renkli ve kristal yapıya sahiplerdir. Bunlar yaygın olarak gıda ve ilaç sektörlerinde kullanılmaktadırlar. Tartarik asidin fermantasyon ortamları ve endüstriyel atık sular gibi sulu çözeltilerden geri kazanımı için çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve test edilmiştir. Çeşitli avantajları sebebiyle tepkimeli özütleme yöntemi bu yöntemlere tercih edilmiştir. Süreçte hedef madde fiziksel özütlemenin yanında kimyasal özütleme ile de organik faza transfer edilebilir. Fakat süreç elemanlarının toksik etkilerinin giderilmesi gerekmektedir.

Bu yüksek lisans tezinde, tartarik asidin bitkisel yağlar ve trioktilamin (TOA) kullanılarak tepkimeli özütleme ile sulu çözeltilerden ayrımı araştırılmıştır. Sekiz farklı bitkisel yağın (kanola, ayçiçek, aspir, fındık, badem, soya, susam ve mısır yağı) performansı incelenmiş ve sonuçlar oktanol ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Süreç 60 dakikada dengeye ulaşmıştır. Geri kazanım verimleri sulu faz pH ve sıcaklık artışından olumsuz etkilenmiştir. Doğal çözücüler arasında en yüksek özütleme verimine kanola yağı ile ulaşılmıştır. Ayrırma verimleri TA derişimi ile azalmış ve TOA derişimi ile artmıştır. Eğilim her iki çözücü için de gözlenmiştir. En yüksek özütleme verimleri kanola yağı ve oktanol ile sırasıyla %89,55 ($K_D=8,57$) ve %97,23 ($K_D=35,09$) olmuştur. Her iki organik faz seyrelticisi ile elde edilen değerler birbirlerine çok yakın olmuştur.

Organik faza özütlenen tartarik asidin tamamı başarılı bir şekilde geri özütleme süreci ile ikinci sulu faza transfer edilmiştir. En yüksek özütleme verimi NaNO_3 ile elde edilmiştir. Bu yüksek lisans tezi tartarik asidin tepkimeli özütleme ile geri kazanımı sırasında bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağlar, Doğal çözücüler, Tartarik asit, Tepkimeli özütleme, Üçüncül aminler

ABSTRACT

MS THESIS

REACTIVE EXTRACTION OF TARTARIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS USE ENVIRONMENTAL SOLVENT AND TRIOCTYLAMINE

Aylin GÜLER

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2019, 64 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ
Assoc. Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

Tartaric acid (TA) is a dicarboxylic acid naturally exists in especially grapes, oranges, raspberries and bananas. Tartaric acid and its salts are white in color and have crystalline structures. They are extensively employed in food and pharmaceutical industries. Several methods have been developed and tested for the recovery of tartaric acid from aqueous solutions such as fermentation media and industrial wastewaters. Reactive extraction has been preferred to these methods due to its various advantages. In the process, target material can be transferred into the organic phase via chemical extraction besides physical extraction. However, toxic effects of the process members need to be eliminated.

In this MS thesis, separation of tartaric acid by reactive extraction using vegetable oils and trioctylamine (TOA) was investigated. The performances of eight vegetable oils (canola, sunflower, canola, safflower, almond, hazelnut, soybean, sesame, corn oil) were probed and the results were compared with those obtained with octanol. The process reached the equilibrium by 60 minutes. The recovery efficiencies were negatively influenced by the increase in the pH of the aqueous phase and temperature. The highest extraction efficiency was obtained with canola oil among the natural diluents studied. Separation efficiencies decreased with TA concentration and increased with TOA concentration. The trend was observed for both solvents. The highest recovery efficiencies were 89,55% ($K_D=8,57$) and 97,23% ($K_D=35,09$) with canola oil and octanol, respectively. The values obtained with the two organic phase diluents were very close to each other.

The tartaric acid extracted into the organic phase was successfully transferred into the second aqueous phase by back extraction process. The maximum extraction efficiency was obtained with NaNO_3 . This MS thesis exhibited that the vegetable oils can be used as the organic phase solvents during the recovery of tartaric acid by reactive extraction.

Keywords: Vegetable oils, Natural solvents, Tartaric acid, Reactive extraction, Tertiary amines

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, birikimlerini paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bana bilgileriyle yol gösteren, yardımını esirgemeyen, tezimin deneysel kısımlarını gerçekleştirirken her konuda yardımcı olan Hani ZEİDAN'a,

Eğitim hayatım boyunca her zaman her koşulda sabır ve anlayışla beni destekleyen asla yalnız bırakmayan, umudumu kaybettiğimde yapabilirsin sana güveniyoruz diyen annem Sıdıka GÜLER, babam Habil GÜLER, ablam Vesile GÜR'e ve diğer aile üyelerime,

Çalışmalarıma katkı sağlayan ve manevi desteklerini her zaman hissettiren laboratuvar arkadaşlarım Aybikenur ERDAŞ, Sinem ALTINIŞIK, Murat IŞIK, Omer Taha AL-TAIE ve Ruya ALBAKER'e

Bana her zaman moral veren beni asla yalnız bırakmayan kuzenlerim Alper GÜLER, Gözde YURTSEVER, İlker GÜLER ve Simay AKTAŞ'a her şey için teşekkür ederim.

Aylin GÜLER
KONYA- 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Karboksilik Asit	2
1.1.1. Karboksilik asitlerin üretim yöntemleri	3
1.1.1.1. Fermantasyon yöntemi ile karboksilik asit üretimi	3
1.1.1.2. Organik sentez yöntemleri ile karboksilik asit üretimi.....	4
1.2. Tartarik Asit	5
1.2.1. Tartarik asidin tarihçesi	8
1.2.2. Tartarik asidin üretim yöntemleri	8
1.2.2.1. Tartarik asidin fermantasyon yöntemi ile üretimi.....	8
1.2.2.2. Tartarik asidin sentetik yöntemler ile üretimi.....	9
1.2.2.3. Doğal tartarik asit üretimi	10
1.2.3. Tartarik asidin kullanım alanları	11
1.3. Karboksilik Asitlerin Geri Kazanımı	11
1.3.1. Özütleme	12
1.3.2. Adsorpsiyon	12
1.3.3. Kromatografi.....	13
1.3.4. Çöktürme	14
1.3.5. Damıtma.....	14
1.3.6. Membran süreçleri	15
1.4. Tepkimeli Özütleme	15
1.5. Bitkisel Yağlar	21
1.5.1. Ayçiçek yağı	22
1.5.2. Kanola yağı	22
1.5.3. Aspir Yağı.....	23
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	24
2.1. Tartarik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Fazlardan Ayrımı	24
2.2. Karboksilik Asitlerin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Ayrımında Bitkisel Yağların Kullanımı	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Materyal	36

3.2. Yöntemler	38
3.2.1. Sulu faz hazırlama	38
3.2.2. Organik faz hazırlama	38
3.2.3. Analiz ve hesaplama	39
3.2.4. İleri özütleme çalışmaları.....	40
3.2.4.1. Sulu faz pH değeri etkisi.....	41
3.2.4.2. Temas süresi tayini ve kinetik çalışmalar	41
3.2.4.3. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar	41
3.2.4.4. Asit ve özütleme ajanı derişimi etkisi.....	42
3.2.5. Geri özütleme çalışmaları	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	43
4.1. Çözücü Seçimi	43
4.2. Sulu Faz pH Değeri Etkisi	44
4.3. Denge Süresinin Tespiti.....	45
4.4. Sıcaklık Etkisi	46
4.5. Asit ve Amin Başlangıç Derişimi Etkisi.....	48
4.6. Geri Özütleme.....	55
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	65

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Karboksilik asidin kimyasal yapısı.....	2
Şekil 1.2. Asit türevlerinden karboksilik asit sentezi (Brown ve March, 2018).....	5
Şekil 1.3. L(+) tartarik asidin kimyasal yapısı (Anonymous, 2011b)	6
Şekil 1.4. 2016 yılı Dünya tartarik asit tüketim oranları (Anonymous, 2017a)	8
Şekil 1.5. Tepkimeli özütleme yönteminin şematik gösterimi (Datta, 2015).....	16
Şekil 1.6. Yağ asitlerinin zincir yapısı (Przybylski, 2000).....	21
Şekil 3.1. Trioktilamin, oktanol ve tartarik asidin zincir yapısı (Anonymous, 2019d; 2019c; 2019b)	36
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar: (A) ultra saf su cihazı, (B) hassas terazi, (C) santrifüj, (D) HPLC, (E) çalkalamalı sıcak su banyosu.....	37
Şekil 4.1. Tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine çözücü türü etkisi ($[TA]_0=0,4$ mol/L, $[TOA]_0=0,6$ mol/L).....	43
Şekil 4.2. Başlangıç sulu faz pH değerinin tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[TOA]_0=0,6$ mol/L, $[TA]_0=0,6$ mol/L)	44
Şekil 4.3. Tartarik asidin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi (Çözücü: Kanola yağı, Özütleyici: TOA)	46
Şekil 4.4. Sıcaklığın tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Kanola yağı, $[TA]_0=0,2-1,0$ mol/L).....	47
Şekil 4.5. Sıcaklığın tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Oktanol $[TA]_0=0,2-1,0$ mol/L)	47
Şekil 4.6. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Kanola yağı).....	49
Şekil 4.7. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3 boyutlu gösterim) (Çözücü: Kanola yağı)	49
Şekil 4.8. Başlangıç TA ve TOA derişiminin dağılım katsayısına etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Kanola yağı).....	50
Şekil 4.9. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Oktanol).....	51
Şekil 4.10. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)	51
Şekil 4.11. Başlangıç TA ve TOA derişiminin dağılım katsayısına etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)	52
Şekil 4.12. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütlemeye etkisi ($[TOA]_0=0,2$ $[TOA]_0=0,6$ $[TOA]_0=1,0$ mol/L).....	52
Şekil 4.13. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Kanola yağı)	53
Şekil 4.14. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)	54
Şekil 4.15. Kanola yağı içindeki 1:1 ait-amin kompleks yapısına ait K_E değeri hesabı. 54	
Şekil 4.16. Seyreltici çeşitlerinin geri özütleme verimleri	55

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Fermantasyon ile üretilen bazı karboksilik asitler (Rosenberg ve ark., 1999; Datta, 2012)	4
Tablo 1.2. Tartarik asidin dört yapısı (Başaran, 2006)	6
Tablo 1.3. Tartarik asidin dört farklı yapısının 298 K'deki fiziksel özellikleri (Kassaian, 2011)	6
Tablo 1.4. Çalışmada kullanılan bitkisel yağların yağ asidi içeriği (Anonim, 2012)	22
Tablo 1.5. Farklı araştırma grupları tarafından belirlenen aspir yağı yağ asidi bileşimi. (Yağ asidinin karbon sayısı:çift bağın bulunduğu karbon numarası) (Khalid ve ark., 2017)	23
Tablo 2.1. Bitkisel yağların tepkimeli özütleme süreçlerinde organik faz seyreltici olarak kullanıldığı literatür yayınları	34
Tablo 3.1. Trioktilamin, oktanol ve tartarik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Anonymous, 2011b; 2019a; 2019d; 2019c)	36
Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları	37

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$C_{H2T,b}$	Başlangıç tartarik asit derişimi
$C_{H2T,org}$	Organik fazdaki tartarik asit derişimi
$C_{H2T,s}$	Sulu fazda kalan tartarik asit derişiminin iki katı
C_{NaOH}	Sodyum hidroksit çözeltilisinin derişimi
D	Dimerizasyon sabiti
E	Özütleme verimi
GE	Geri özütleme verimi
H_2T_{org}	Organik fazdaki tartarik asit
H_2T_{sulu}	Sulu fazdaki tartarik asit
K_a	Asidin ayrışma sabiti
K_D	Dağılma katsayısı
K_E	Denge sabiti
P	Ayrılma katsayısı
$V_{H2T,1}$	Analiz için alınan tartarik asit numunesinin hacmi
V_{NaOH}	Sodyumhidroksit çözeltilisinin hacmi
Z	Yükleme değeri
[] ₀	Başlangıç derişimi
[] _{org}	Organik fazda derişimi
[] _{sulu}	Sulu fazda derişimi

Kısaltmalar

MIBK	Metil izo bütül keton
TA	Tartarik asit
TBA	Tri bütülamin
TBP	Tri-n-bütül fosfat
TDDA	Tridodesilamin
TED	Tespit edilemeyen düzey (< %0,05)
TOMAC	Tri-n-oktilmetilamonyumklorat
TOA	Trioktilamin

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler gıda, ilaç, yüzey aktif madde, boya, kozmetik, deterjan ve polimer endüstrilerinin ürünlerinde hammadde olarak veya çeşitli amaçlar için kullanılmaktadırlar (Hong ve ark., 2001). Petrol tabanlı kimyasalların üretim maliyetlerindeki artışlar nedeniyle, pek çok kimyasal gibi karboksilik asitler de fermantasyon veya biyolojik tabanlı üretim teknikleri ile üretilmeye başlanmıştır. Ayrıca pek çok endüstride kullanılmaları sebebiyle karboksilik asitlere çeşitli sanayi atık sularında da rastlanmaktadır. Pek çok diğer bileşeni de içeren biyolojik üretim ortamlarından ve atık sulardan karboksilik asitlerin ayırma yöntemleri kullanılarak geri kazanılmaları gerekmektedir (Kertes ve King, 1986).

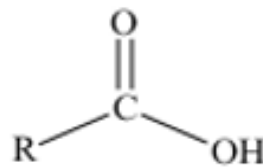
Araştırmacılar uzun bir süredir karboksilik asitlerin su tabanlı çözeltilerden geri kazanımı için verimli ve sürdürülebilir yöntem(ler) bulma çabası içindedirler. Bu amaçla sıvı-sıvı özütleme, ultra filtrasyon, ters osmoz, elektro-diyaliz, damıtma, membran prosesleri, anyon değişimi, çökeltme ve adsorpsiyon gibi çeşitli ayırma teknikleri test edilmiştir. Bu tekniklerin kimisi çevre dostu olmayan kimyasalların kullanılmaları kimisi de yüksek maliyetleri sebebiyle ticari üretim süreçleri ile bütünleştirilememektedirler (Kumar ve Babu, 2008a; Martı ve Gürkan, 2015; Uslu ve Martı, 2017).

Karboksilik asitlerin su tabanlı fazlardan geri kazanımı için tepkimeli özütleme yöntemi ile umut verici sonuçlara ulaşılmıştır (Kertes ve King, 1986; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Tekniğin yüksek verim ve süreç basitliği nedeniyle metallerin, alkollerin, karboksilik asitlerin, aminoasitlerin, proteinlerin ve bitkilerden elde edilen ürünlerin geri kazanımında kullanılabileceği belirtilmiştir (Datta ve ark., 2015; Martı ve Gürkan, 2015; Pal ve ark., 2015). Yöntemin uygulanması sırasında uygun organik faz elemanlarının yani özütleme ajanı ve seyrelticilerin kullanılması gerekir. Seçilen kimyasalların genellikle düşük viskozite, yüksek seçicilik, su ile karışmama, yüksek kapasite ve düşük yüzey gerilimi gibi özelliklere sahip olması arzu edilmektedir (Ma ve ark., 2006; Martı ve Gürkan, 2015). Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımı için tepkimeli özütleme yöntemi pek çok avantajlar sağlasa da organik fazlarda kullanılan özütleme ajanlarının ve seyrelticilerin yüksek zehirlilik (toksik) etkileri yöntemin en önemli problemi (Keshav ve ark., 2012).

Bu yüksek lisans tezinde endüstride geniş kullanım alanına sahip bir dikarboksilik asit olan tartarik asidin su tabanlı çözeltilerinden tepkimeli özütlenmesi sırasında çevre dostu organik faz çözücülerinin kullanımı değerlendirilmiştir. Çalışmada özütleme ajanı olarak bir üçüncül amin seçilirken sekiz çeşit bitkisel yağın organik faz seyrelticisi olarak kullanımı test edilmiştir. Bitkisel yağlar ile elde edilen sonuçlar literatürde en çok önerilen organik çözücülerden biri olan oktanol ile elde edilen bulgularla karşılaştırılmış ve böylece önerilen çevre dostu seyrelticilerin süreç için uygunluğu tartışılmıştır. Çevre dostu bu doğal çözücülerin işlem maliyetinin düşürülmesine de katkısı olacaktır.

1.1. Karboksilik Asit

Karboksilik asitler, hücrel metabolizmada ve doğadaki karbon döngüsünde bulunan en az bir karboksil grubuna sahip bileşiklerdir. Yapılarında buldukları karboksil grubunun sayısına göre mono-, di- veya trikarboksilik asit olarak isimlendirilirler (Crocker, 2012). Karboksil grubu ($-\text{CO}_2\text{H}$ veya $-\text{COOH}$), bir karbon-oksijen çift bağı ve aynı karbon atomuna bağlı bir OH grubu içeren fonksiyonel bir gruptur. Genel olarak karboksilik asitler, RCOOH formülü (Şekil 1.1) ile temsil edilmektedir. Karboksil grubu ($-\text{COOH}$), düşük molekül ağırlıklı karboksilik asitlere polar karakter kazandırır. Buna karşın alifatik grup (R-) da uzunluğuna bağlı olarak kimyasala apolar karakter kazandırabilir. Bu da karboksilik asitlere hem polar hem de apolar çözücüler içinde çözünebilme özelliği katar (Tuğtaş, 2011; Ball ve ark., 2012). Karboksilik asitlerin özellikleri karbon zinciri uzunlukları, moleküler yapıları ve ilave fonksiyonel grupların varlığına göre önemli ölçüde değişmektedir (Yang ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Karboksilik asidin kimyasal yapısı

Endüstriyel kimya alanının önemli sentez bileşiklerinden olan karboksilik asitler aynı zamanda ilaç, boya, tekstil, gıda, kozmetik gibi sanayinin birçok kolunda farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Kumar ve Babu, 2008b; Silva ve Miranda, 2013).

Karboksilik asitler genellikle kimyasal sentez yoluyla petrol bazlı hammaddelerden veya fermantasyon yöntemiyle çeşitli hidrokarbon kaynaklarından üretilebilmektedir (Yang ve ark., 2007).

1.1.1. Karboksilik asitlerin üretim yöntemleri

1.1.1.1. Fermantasyon yöntemi ile karboksilik asit üretimi

Fermantasyon, bir mikroorganizmanın nişasta veya şeker gibi karbonhidratları hedef madde(lere)ye dönüştürdüğü anaerobik veya aerobik olarak gerçekleşebilen bir metabolik işlemdir. Fransız kimyager Louis Pasteur 1857'de fermantasyon işleminin canlı maya hücreleri ile gerçekleştiğini bulmuştur. 1897 yılında Eduard Buchner, fermantasyonun canlı hücrelere has bir olay olmadığını, maya hücrelerinin parçalanması sonucu elde edilen sıvının da fermantasyon gücüne sahip olduğunu göstermiştir. Buechner'ın çalışmasının biyokimya biliminin başlangıcı olduğu kabul edilmiştir (Helmenstine, 2019). Biyokimya biliminin yardımıyla gelişen biyoteknoloji biliminde ise fermantasyon terimi daha genel bir anlam kazanmış ve küçük-büyük farketmeksizin biyoreaktörlerde büyütülen mikroorganizmalara yaptırılan her türlü üretime fermantasyon denilmiştir (Anonim, 2006).

İçinde bulunduğumuz yıllarda artan ve gelecekte daha da kritik boyutlara ulaşması muhtemel olan petrol ve türevlerinin yüksek maliyeti ve erişim zorluğu, yeni üretim yöntemlerinin bulunmasını zorunlu kılmaktadır. Buna çevrenin korunması ile ilgili endişelerin de eklenmesi ile birlikte global boyutta pek çok kimyasal gibi organik asitlerin de fermantasyon yöntemi ile üretimi büyük önem kazanmıştır (Silva ve Miranda, 2013). Karboksilik asitlerin gerek pek çok hammadde gerekse de özel kimyasalların üretiminde kritik rollere sahip olmaları sebebiyle yüksek saflıkta üretilmeleri veya üretim ortamlarından seçici bir şekilde geri kazanılmaları gerekmektedir. Bu da fermantasyon yöntemi ile üretilmiş asitlerin üretim ortamlarından ayırımına ve saflaştırılmalarına büyük önem katmaktadır (Hong ve ark., 2001).

Fermantasyon işleminin karboksilik asit üretimi için uygunluğu ve performansı, mikroorganizma türüne ve asidin üretildiği biyokimyasal yollara bağlıdır (Yang ve ark., 2007). Birtakım karboksilik asitler (propiyonik asit, laktik asit, itakonik asit, tartarik asit ve sitrik asit) glikolitik ve glioksilat döngüleri sonucu aerobik olarak fermantasyon aracılığı ile üretilebilmektedir. Fermantasyon ile üretilen karboksilik asitlerin pK_a

değerleri genellikle 2,5 ile 6,5 arasındadır (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Karboksilik asitlerin fermantasyon yöntemi ile üretimi sonrasında, hedef ürünün ortamdaki ayrılması ve saflaştırılması gibi ek işlemlere ihtiyaç duyulur ki bu da üretim maliyetlerini artırarak yöntemin ticari açılımını dezavantajlı hale getirebilmektedir. Bu nedenle, fermantasyon tabanlı üretilen karboksilik asitlerin kimyasal pazara girebilmesi için fermantasyon ve geri kazanım teknolojilerinde önemli gelişmelere ihtiyaç vardır (Yang ve ark., 2007). Tablo 1.1'de literatürden fermantasyon işlemiyle üretilen bazı karboksilik asitlere yer verilmiştir.

Tablo 1.1. Fermantasyon ile üretilen bazı karboksilik asitler (Rosenberg ve ark., 1999; Datta, 2012)

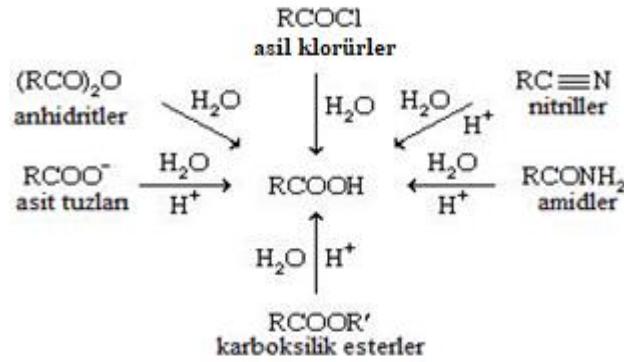
Asit türü	Mikroorganizma	Karbon kaynağı	Uygulama alanları	Kaynak
Asetik asit	Propionibacterium acidipropionici	Glikoz	Asitlik düzenleyici, sirke bileşeni, solvent ve kaplamaların öncüsü	Woskow and Glatz, 1991
İtakonik	Aspergillus terreus	Glikoz	Sentetik reçineler, kaplamalar, boyalarda katkı maddesi	Yahiro ve diğerleri, 1995
Tartarik	Nocardia tartaricans	cis-epoksisüksinat	Koruyucu madde, ilaç, asitlik düzenleyici, yardımcı madde	Rosenberg ve diğerleri, 1999
Sitrik	Aspergillus niger	Şeker kamışı	Yiyecek ve içeceklerde lezzet verici ve koruyucu madde	Ikram-ul ve diğerleri, 2004
Bütirik	Clostridium butyricum	Glikoz	Yiyecek aromaları, parfüm katkıları, kolorektal kanser ve hemoglobinopatilerin tedavisi	Guo-qing, 2005
Laktik	Lactobacillus delbrueckii	Hidrolize şeker kamışı	Polimer öncüsü, gıda, kozmetik	Kadam ve diğerleri, 2006
Süksinik	Corynebacterium glutamicum	Glikoz	Yiyecek, yumuşatıcı, kanser tedavi ilaçları için aroma maddeleri	Okino ve diğerleri, 2008

1.1.1.2. Organik sentez yöntemleri ile karboksilik asit üretimi

Karboksilik asit sentez yöntemleri asit türevlerinin hidrolizi ve çeşitli bileşiklerin oksidasyonu ile gerçekleştirilebilmektedir.

a) Asit türevlerinin hidrolizi ile karboksilik asit sentezi

Hidroliz yöntemi ile tüm asit türevlerinden karboksilik asit elde edilebilmektedir (Şekil 1.2). Süreç sıcaklık ve katalizör desteğiyle gerçekleşmektedir. Üretim koşulları bileşiğe bağlı olarak değişebilmektedir.



Şekil 1.2. Asit türevlerinden karboksilik asit sentezi (Brown ve March, 2018)

Su ile parçalanması en kolay asit türevi, sadece su ilavesi gerektiren asil klorürlerdir. Karboksilik asit tuzları, sadece su ve hidroklorik asit gibi güçlü bir asit (Şekil 1.2'deki denklemlerde H^+ olarak gösterilmiştir) ile muamele edildiğinde oda sıcaklığında karboksilik asitlere dönüştürülebilmektedir. Esterler, nitriller ve amidler daha az reaktiftir ve bu nedenle karboksilik asit elde etmek için su ve güçlü bir asit veya baz eklenerek sıcaklık uygulanmalıdır. Eğer baz kullanılırsa karboksilik asit yerine ilgili asidin tuzu elde edilir ve bu hidroklorik asit ile muamele edilerek kolayca aside dönüştürülebilir. Bu üç tür asit türevinden en az reaktif olan amidlerdir. Bu durumda karboksilik asit sentezi için daha yüksek sıcaklık ve daha uzun süre gerekmektedir (Brown ve March, 2018).

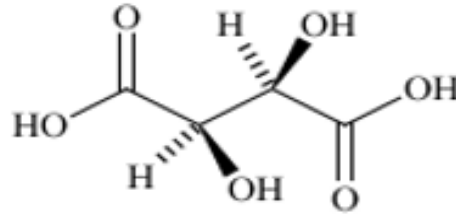
b) Oksidasyon yöntemi ile karboksilik asit sentezi

Birincil alkollerden, aldehytlerden, aromatik alkollerden oksidasyon ile karboksilik asitlerin sentezi yaygındır. Oksidasyon, kromik asit (H_2CrO_4), potasyum permanganat (KMnO_4) ve nitrik asit (HNO_3) gibi güçlü bir oksitleyici ajan kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Brown ve March, 2018).

1.2. Tartarik Asit

Tartarik asit, kapalı kimyasal formülü $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ olan, suda ve alkolde kolayca çözünebilen zayıf bir asittir. 2,3-dihidroksisüksinik asit ve resmi IUPAC

isimlendirmesine göre 2,3-dihidroksibütandioik asit olarak da bilinmektedir (Kassaian, 2011).



Şekil 1.3. L(+) tartarik asidin kimyasal yapısı (Anonymous, 2011b)

İki hidroksil ve iki karboksil grubu içeren tartarik asit, iki asimetric karbona sahiptir. Optik olarak aktif olan L(+) tartarik (Şekil 1.3) ve D(-) tartarik asit, optik olarak aktif olmayan rasemik DL-tartarik asit ve mezotartarik asit olmak üzere dört yapısı mevcuttur (Church ve Blumberg, 1951). Tablo 1.2’de tartarik asidin dört farklı yapısı görülmektedir. Bu dört tartarik asit türünün fiziksel özellikleri birbirine benzemektedir. Ancak optik olarak aktif olan yapılar ile olmayanlar arasındaki bazı fiziksel özellikler Tablo 1.3’te gösterildiği gibi farklıdır.

Tablo 1.2. Tartarik asidin dört yapısı (Başaran, 2006)

dekstro tartarik asit (D (-) tartarik asit)	levotartarik asit (L (+) tartarik asit)	mezotartarik asit	rasemik tartarik asit
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} = \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \\ \text{CH}(\text{OH}) \\ \\ \text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{COOH} \end{array} = \begin{array}{c} \text{HO} - \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{COOH} \end{array}$	

Tablo 1.3. Tartarik asidin dört farklı yapısının 298 K’deki fiziksel özellikleri (Kassaian, 2011)

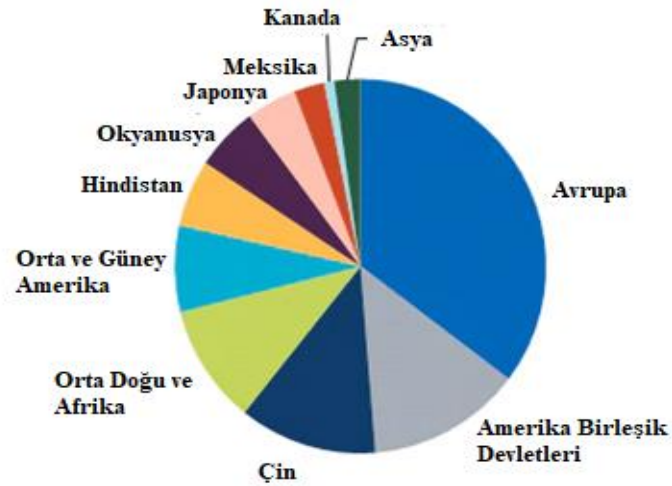
	L(+), D(-) tartarik asit	rasemik tartarik asit	mezo-tartarik asit
Kristal şekli	monoklinik prizmalar	triklinik prizmalar	dörtgen plakalar
Yoğunluk (g/cm³)	1,7598	1,788	1,666
Erime noktası (°C)	169 - 170	206	159 - 160

Çözünürlük (g/100g H₂O 25°C)	147	25	167
----------------------------------------------------	-----	----	-----

L(+) tartarik asit çeşitli bitkilerde, özellikle demir hindi, üzüm, portakal ve muzda doğal olarak bulunan tartarik asit formudur. Ayrıca şarap ve pekmez endüstrilerinin atık sularında da genellikle bu tartarik aside rastlanır. Moleküler yapısı ayna görüntüsünde D(-) tartarik asittir (Uslu, 2007; Sharma ve ark., 2017) Şarapta ve şarap atık sularında tartarik asit, esas olarak tartar, tortu ve tartarat olarak bulunmaktadır. Bu atıklar potasyum bitartarat ve az miktarda kalsiyum tartarat içermektedirler (Church ve Blumberg, 1951; Kassaian, 2011).

Tartarik asit piyasasının 2018 ve 2023 yılları arasında ılımlı bir yükselme kaydetmesi beklenmektedir. Değişen yaşam tarzları nedeniyle dünyanın dört bir yanında gelişmekte olan ekonomilerde paketlenmiş gıda talebinin artmasının, şarap endüstrisinin Asya-Pasifik bölgesindeki en hızlı büyüyen endüstrilerden biri olmasının ve Güneydoğu Asya ülkelerinde büyüyen turizmin tartarik asit ihtiyacını önemli boyutlarda artırması beklenmektedir. Ayrıca ilaç üretiminde de kullanılıyor olması sebebiyle endüstride tartarik asit kullanımının artacağı tahmin edilmektedir. 2017 yılında en büyük tartarik asit pazarının Avrupa olduğu rapor edilmiştir (Anonymous, 2018). Avrupa ülkelerini Kuzey Amerika, Çin ve diğer Asya ülkeleri izlemektedir. İnşaat, çimento ve alçı endüstrileri Avrupa'da tartarik asit için en büyük kullanım alanları olmuştur (Anonymous, 2017a).

İtalya, İspanya ve Fransa gibi şarap üreten ülkeler, doğal tartarik asidin çoğunluğunu tedarik ederken Çin ise sentetik tartarik asidin en büyük üreticisidir (Anonymous, 2017a). Başaran (2006) Türkiye'nin 2000 yılı tartarik asit ve tuzları ihtiyacının 670 ton mertebelerinde olduğunu ve bunun için yurt dışına 2 milyon dolar harcadığını belirtmiştir (Başaran, 2006).



Şekil 1.4. 2016 yılı Dünya tartarik asit tüketim oranları (Anonymous, 2017a)

1.2.1. Tartarik asidin tarihçesi

İlk Yunanlılar ve Romalılar şarap üretiminde yan ürün olarak potasyum tuzunu yani tortu şeklindeki tartarik asidi elde etmişlerdir. Ayrıca günümüzde hala kullanılan pek çok kimyasal işlemin öncülüğünü yapan simyacı Cabir İbni Hayyan tarafından M.Ö. 800 yıllarında tartarik asit potasyum tartarattan izole edilmiştir (Solieri ve Giudici, 2009). Tartarik asidin elde edildiği ilk modern işlem 1769'da İsveçli kimyacı Carl Wilhelm Scheele tarafından geliştirilmiştir (Inci ve ark., 2011). İsveçli kimyager Berzelius 1830'da tartarik asidin yapısal formülünü oluşturmuştur (Kassaian, 2011). Tartarik asit kimyasal kiralitenin keşfinde de önemli bir rol oynamıştır. Tartarik asidin bu özelliği ilk olarak 1832 yılında polarize ışığı döndürme yeteneğini keşfeden Fransız fizikçi ve matematikçi Jean Baptiste Biot tarafından gözlenmiştir (Başaran, 2006). 1848 ve 1860 arasında Pasteur rasemik tartarik asit, levotartarik ve dekstrotartarik asit arasındaki ilişkiyi kurmuş ve tartarik asit tuzlarının asimetrisi ve optik aktivitesini inceleyerek organik kimyadaki en temel keşiflerden birini yapmıştır. Pasteur sodyum amonyum tuzundan saf bir levotartarik asit örneği üreten ilk kişi olmuştur (Kassaian, 2011).

1.2.2. Tartarik asidin üretim yöntemleri

1.2.2.1. Tartarik asidin fermantasyon yöntemi ile üretimi

Mikrobiyal fermantasyon işlemi ile çeşitli karbon kaynaklarından karboksilik asitlerin üretimi son yıllarda daha da fazla tercih edilmektedir. Bunların pek çoğunda

karbon kaynağı olarak glikoz kullanılmıştır. Bugün bu işlem ile birçok karboksilik asit üretilmektedir (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Tartarik asidin fermantasyon yöntemi ile üretimi üzerine literatürde çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Yamada ve diğerleri (1971) glikozun amonyum metavanadat varlığında glukonobakter oksidanlar tarafından tartarik aside biyolojik dönüşümü üzerine çalışmışlardır (Yamada ve ark., 1971). Kotera ve diğerleri (1972) 5-ketoglukonik asit ve karbon kaynağı olarak glikoz kullanarak fermantasyon yöntemi ile tartarik asit üretimini gerçekleştirmişlerdir. Ancak fermantasyon sırasında ortamda biriken glikolik asit, bakterilerin büyümesini önleyerek tartarik asit oluşumunu sınırlandırmıştır. Bu nedenle 5-ketoglukonik asit üreticisi olarak bilinen *Glukonobakter suboxydans* IAM\1829 kullanılarak verimin artmasını sağlamışlardır (Kotera ve ark., 1972). L(+) tartarik asit doğal olarak şarap üretiminin yan ürünü tartardan ve biyoteknolojik olarak şeker tabanlı substratlardan veya cis-epoksisüksinik asitten üretilmektedir. Cis-epoksisüksinik asidin L(-) tartarik aside dönüşümü çeşitli *Nocardia*, *Agrobacterium* ve *Rhizobium* türleriyle gerçekleştirilebilmektedir. Rosenberg ve diğerleri (1999) substrat olarak cis-epoksisüksinik asit kullanılarak pektat jeli N. tartarikanların immobilize edilmiş hücrelerinin etkisiyle L(+) tartarik asidin üretimi üzerine çalışmışlardır (Rosenberg ve ark., 1999). Xuan ve Feng (2019) cis-epoksisüksinik asit hidrolazların (CESH) enantiyomerik tartarik asit üretimi için gelecekteki araştırma ve uygulamalarını incelemişler ve mikrobiyal yöntemlerin L(+) tartarik asit ve D(-) tartarik asit üretimi için çok daha basit ve daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir (Xuan ve Feng, 2019).

1.2.2.2. Tartarik asidin sentetik yöntemler ile üretimi

Ticari üretimlerde kullanmak için çok büyük miktarlarda L(+) tartarik asit üretimi gereklidir. Church ve Blumberg tarafından 1951 yılında bu amaçla bir sentez yöntemi önerilmiştir. Bu işlemde maleik anhidrid su içinde eritilir ve ortama hidrojen peroksit ile birlikte tungstik oksit (metalik bir katalizör) içeren katalizör çözeltisi ilave edilir. Çözelti 12 saat boyunca 343 K sıcaklıkta tepkime kabında tutulur. Tepkime kabındaki karışım daha sonra soğutulularak asidin kristalleşmesi sağlanır. Santrifüj işlemi ile tartarik asit kristalleri karışımdan ayrılır. İşlem sonunda tartarik asit, yeterli bir saflıkta elde edildiği için ilave bir saflaştırma aşaması gerekmemektedir (Church ve Blumberg, 1951; Anonymous, 2011a).

U.S. Food and Drug (FDA) tarafından 2006'da ilan edilen tartarik asit üretim yönteminde (GRAS Yöntemi) maleik anhidrid hammadde olarak kullanılmaktadır. Bu dönüşüm için hareketsizleştirilmiş *Rhodococcus ruber* hücrelerinde bulunan "cis-exposuccinate hydrolase" enzimi kullanılmıştır. Bu hücreler fermantasyon yoluyla üretilmekte veya çoğaltılabilmekte ve yaygın olarak kullanılan gıda katkı maddesi olan "carrageenan" ilavesiyle hareketsiz hale getirilmektedir. Reaksiyon substratı maleik anhidrat, metal bir katalizör varlığında hidrojen peroksit ile tepkimeye sokulur. Reaksiyon substratı daha sonra tartarik asit oluşturacak şekilde kalsifiye edilerek ayrılır ve asitleştirilir (Anonymous, 2011b; 2011a). GRAS sentetik tartarik asit üretiminde en yaygın kullanılan işlem olarak bildirilmiştir (Anonymous, 2011b).

1.2.2.3. Doğal tartarik asit üretimi

Doğal tartarik asit, şarap üretimi sırasında oluşan ve şarap atık sularındaki doğal tartarik asit kaynağı olan tartarat, tortu, tartarlardan ve üzüm, ahududu, muz, kara hindi bağı gibi yapısında tartarik asit bulunduran bitkilerden üretilmektedir (Sortwell ve Woo, 1996). Doğal kaynaklarda bulunan tartarik asit kalsiyum tartarat formunda kalsiyum tuzları ile çöktürülmektedir. Kalsiyum tartarat, döner bir filtre üzerinde süzülme ve ana çözeltiden ayrılarak yıkanmaktadır. Yıkama işleminden sonra kalsiyum tartaratın sulu çözeltisine sülfürik asit eklenmektedir. Bu işlem sonucunda Eşitlik (Eş.) 1.1'deki tartarik asit çözeltisi ve kalsiyum sülfat çökeltisi oluşmaktadır.



Tartarik asit çözeltisi kristaller ortaya çıkana kadar 343 K sıcaklıkta vakum altında bekletilmektedir. Bu sıvı-kristal karışımı daha sonra en yüksek kristal verimi için yavaşça soğutulmaktadır. Karışım soğutulduktan sonra santrifüj ile kristallerin ana çözeltiden ayrılması sağlanmaktadır. Ana çözelti, yüksek miktarda tartarik asit elde etmek için tekrar tekrar buharlaşma, granülasyon ve kurutma işlemlerine tabii tutulmaktadır. Her işlemde elde edilen granüller soğutulur ve varsa fazla demir ve sülfürik asit, aktif kömür ile kimyasal olarak arıtılır. Arıtma işlemi yapılan tartarik asit çözeltisi bir filtre-presten geçirilerek neredeyse renksiz hale getirilir. Saflaştırılmış granüller, 413 K sıcaklıkta fırında kurutulur ve 2000 ile 100 mm (toz) arasında farklı tanecik boyutlarına ayrılması için bir elekten geçirilir (Kassian, 2011). Bunun

sonucunda üretim maliyetinin yaklaşık %50'si ayırma ve arındırma işlemlerinde harcanır. Süreç sırasında atık olarak çok büyük miktarda kalsiyum sülfat çamuru ortaya çıkar. Çevre için büyük tehlike arz eden bu atık sebebiyle tartarik asidin ayrımı ve saflaştırılması için alternatif teknikler ortaya çıkarılmalıdır (Sharma ve ark., 2017).

1.2.3. Tartarik asidin kullanım alanları

Tartarik asidin kiral (chiral) formları bağcılık, ilaç, gıda, kozmetik, yapı, elektronik ve tekstil sektörlerinde kullanılmaktadır. Tartarik asit şarap ve içecek sektöründe asitleştirme, pH ayarlama, ürünlerin bozulmasını engelleme, lezzet artırımı, mikroorganizmaların büyümesini kontrol etme işlevlerini yerine getirir. Gıda sektöründe marmelat, dondurma, reçel, konserve gibi yiyeceklerin bozulmasını önleyerek koruyucu görevi görmektedir. İlaç sektöründe suda eriyen tabletlerin hazırlanmasında ve kozmetik sektöründe vücut kremi yapımında katkı maddesi olarak görev yapmaktadır. Yapı sektöründe ise tartarik asit, çimento ve alçı taşı üretiminde katılaşmayı engelleyici madde olarak kullanılır. Ayrıca metallerin parlatılması ve temizlenmesinde de etkilidir (Kassaian, 2011; Anonymous, 2017b; 2019). Tekstil sektöründe ve galvano kimyada renk sabitleyici ve asidik bir indirgeyici ajan olarak kullanılmaktadır (Yamada ve ark., 1971). Tartarik asit ayrıca enantiyoselektif kimyasal sentezlerde asimetrik organokatalist olarak da görev almaktadır (Xuan ve Feng, 2019).

1.3. Karboksilik Asitlerin Geri Kazanımı

Endüstriyel atık suların içerisindeki çevreye zararlı olabilecek fakat endüstri için kıymetli organik malzemelerin ayrımı ve saflaştırılması, çevre kirliliğinin önlenmesi ve faydalı malzemelerin tekrar kazandırılması açısından büyük önem taşımaktadır (Marti, 2017; Zeidan ve Marti, 2019). Pek çok endüstriyel atık suda (farmasötik, polimer, gıda, deri, tekstil vb.) farklı tür ve derişimde karboksilik asit (formik, asetik, propiyonik, tartarik, vb.) bulunmaktadır. Katma değeri yüksek bu organik asitlerin atık sulardan geleneksel yöntemlerle ayrımı yüksek maliyetli ve çevre için tehlikeli atık malzemelerin ortaya çıktığı dezavantajlı bir yöntemdir (Wisniewski ve Pierzchalska, 2005; Kumar ve Babu, 2008a; Datta, 2012). Bu sebeple hem düşük maliyetli hem çevre dostu hem de yüksek verimli alternatif ayırma ve saflaştırma işlemlerine gereksinim duyulmaktadır.

Literatürde amaca ulaşmak için fraksiyonel damıtma, özütleme, adsorpsiyon, çökeltme, iyon değişimi, kristalizasyon vb. yöntemler denenmiştir. Çeşitli avantajları yanında dezavantajlara da sahip bu yöntemlerle ilgili detay bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3.1. Özütleme

Özütleme, katı, sıvı veya gaz karışımlardan değerli veya istenen bir maddeyi ayırmak ya da çözünen fakat istenmeyen safsızlıkları karışımlardan uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bir ayırma işlemidir. Kelime anlamı, çekip çıkarma, çekip almadır (Özden ve ark., 2004). Özütleme, karboksilik asitlerin birincil geri kazanımı için en çok çalışılan teknolojilerden biri olmuştur (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Karboksilik asitlerin geri kazanımında özütleme uygulamaları üzerine ilk raporlar, 1960'ların sonlarına kadar uzanmakta olup ne yazık ki endüstriyel uygulamalarda halen bazı zorluklar aşılamamıştır. Özütleme işlemlerinde organik faz olarak genellikle alkoller, ketonlar, eterler ve alifatik hidrokarbonlar gibi geleneksel çözücüler kullanılmaktadır. Yöntem, kullanılan kimyasallar sebebiyle ucuz değildir. Organik fazların genellikle tekrar kullanılmaması sebebiyle yine aynı çözücülerden ötürü sorunlu atıklar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca fermantasyon ortamında ve sulu atıklarda karboksilik asitler düşük derişimlerde bulunduğu için hedef maddenin tamamının alınabilmesi için özütleme işleminin birçok kez tekrarlanması gerekmektedir. Bu durum gereksinim duyulan iş gücünün artmasının yanında fazla enerji ve çözücü tüketimine de neden olmaktadır (Yang ve ark., 1991).

1.3.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazdan katı bir yüzeye atomların, iyonların veya moleküllerin tutunması olarak tanımlanmaktadır (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014; Helmenstine, 2018). Adsorpsiyon işleminde ortamdan ayrılan veya alınan maddeye adsorbat, adsorbatın üzerinde biriktirildiği maddeye (katıya) adsorban adı verilir (Karaman, 2010; Can, 2018). Belirli bir kimyasalın bir çözüciden adsorpsiyonu ortam şartlarının yanında adsorbanın polaritesi, fonksiyonel grupları ve gözenekliliğinden de etkilenmektedir. Adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması ve tanımlanabilmesi için Lineer, Freundlich, Langmuir, Temkin, BET (Brunauer, Emmett ve Teller) ve Kisliuk gibi adsorpsiyon izotermelerinden faydalanılır (Helmenstine, 2018). Birtakım araştırmacılar tarafından bir tür adsorpsiyon süreci olarak kabul edilen iyon değiştirme

yöntemi de karboksilik asitlerin su tabanlı çözeltilerinden geri kazanımında sıklıkla kullanılır. Adsorpsiyon işleminde adsorbat adsorban üzerinde biriktirilirken iyon değiştirme yönteminde hedef iyonlar ile adsorban üzerindeki fonksiyonel gruplardaki iyonlar yer değiştirir. Gerek iyonlarına ayrılmış gerekse de ayrılmamış formlarının asidik özellikleri sebebiyle karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımında genellikle anyon değiştirici reçineler kullanılır (Douglas ve ark., 1999; Schute ve ark., 2016). Genellikle adsorpsiyon ile ayırma işlemlerinde zayıf bazik reçineler, iyon değiştirme işlemlerinde ise kuvvetli bazik reçineler kullanılır (Can, 2018). Bunun yanında çeşitli sentetik veya doğal adsorbanlar da literatürde karboksilik asitlerin su tabanlı ortamlardan ayırımında test edilmişlerdir. Kawabata ve diğerleri (1982) inorganik tuzların varlığında piridin iskelet yapılı bir polimerik adsorban kullanarak karboksilik asitleri seçici ve yüksek verimde ayırmayı başarmıştır (Kawabata ve ark., 1982; Kumar ve Babu, 2008a). Uslu ve İnci (2009) şaraphane atıklarındaki tartarik asidin adsorpsiyon ile geri kazanımını incelemek için tartarik asidin sentetik çözeltilerini hazırlamış ve adsorban olarak alümina kullanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri üç farklı sıcaklıkta (298-325 K) yürütülmüştür. L(+) tartarik asidin adsorpsiyon veriminin asit derişimine ve alümina miktarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Çalışmada adsorpsiyon verisinin Langmuir izoterm modeli ile uyum için olduğu not edilmiştir (Uslu ve İnci, 2009). Genel olarak adsorpsiyon işlemlerinde seçicilik düşük ve verim diğer ayırma işlemleri kadar yüksek değildir (Tuğtaş, 2011).

1.3.3. Kromatografi

Kromatografi, nicel ve nitel analiz için bir karışımın bileşenlerinin ayrılmasını, tanımlanmasını ve saflaştırılmasını sağlayan önemli bir tekniktir (Coşkun, 2016). Kromatografi, hedef maddenin biri sabit değeri ise belirli bir yönde hareket eden iki faz arasındaki dağılımı prensibine dayanır. Genellikle katı halde olan sabit faz üzerinde akan hareketli faz gaz veya sıvı haldedir. Hareketli faz sıvı ise sıvı kromatografi (LC), gaz ise gaz kromatografi (GC) olarak adlandırılır. Kromatografi, endüstrideki en seçici yöntemlerden biridir fakat büyük ölçekli üretimler için gerekli ekipmanların ve işletim giderlerinin yüksek maliyeti karboksilik asitlerin ayırımında kullanımlarını engellemektedir (Gerberding ve Byers, 1998; Donald ve ark., 2006; Coşkun, 2016).

1.3.4. Çöktürme

Çöktürme, organik asitlerin fermantasyon ortamından verimli bir şekilde geri kazanımını sağlar. Organik asitlerin fermantasyon ortamından geri kazanımında genellikle kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) ve kalsiyum oksit (CaO) çöktürme ajanı olarak kullanılır ve işlem dört aşamada gerçekleşir. İlk aşamada fermantasyon çözeltisi süzülür ve safsızlıklar giderilir. Daha sonra ana çözeltiye çöktürme ajanları ilave edilir ve organik asidin kalsiyum tuzu süzülür. Üçüncü aşamada kalsiyum tuzu istenen asidin kalsiyumdan kurtulabilmesi için süzüntü yüksek derişimli sülfürik asit ile muamele edilir. Son aşamada ise filtre üstündeki serbest asit, farklı yöntemlerle saflaştırılarak asit kristalleri elde etmek için buharlaştırılır. Yüksek oranda seçici olması, faz geçişi olmaması ve yüksek ürün saflığına sahip olması çöktürme yönteminin avantajlarıdır (Li ve ark., 2016). Bu işlemin dezavantajı ise büyük miktarlarda katı bulamacın işlenmesi, çok miktarda kalsiyum sülfat atığının üretilmesi ve yine büyük miktarda son ürün kaybıdır (Hong ve ark., 2001; Waghmare ve Punjarwar, 2015). Versari ve diğerleri (2001) de endüstriyel atık sulardaki tartarik asidi çöktürme yöntemi ile geri kazanmaya çalışmışlar fakat çöktürme ajanı olarak kalsiyum klorür (CaCl_2) kullanmışlar ve yüksek geri kazanım verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir (Versari ve ark., 2001).

1.3.5. Damıtma

Damıtma, farklı uçucu bileşenler için en yaygın kullanılan ayırma yöntemlerinden biridir. Genel olarak damıtma, düşük asit derişimlerinde daha etkilidir (Huang ve ark., 2008; Errico ve Rong, 2012; Li ve ark., 2016). Fakat yüksek kaynama noktalı iç esterlerin oluşumu, dimerleşme ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajlara sahiptir (Waghmare ve Punjarwar, 2015). Maliyeti düşürmek için deneylerde ve endüstriyel üretimde vakum damıtma yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Rao ve diğerleri (2014) laktik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımını tepkimeli distilasyon yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada başlangıç asit derişimi, mol oranı ve katalizör miktarı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Katalizör olarak Amberlite kullanılmış ve artan katalizör miktarı ile birlikte geri kazanım verimi artmıştır. Araştırmacılar laktik asidin %95'ini geri kazanmayı başarmışlardır (Rao ve ark., 2014).

1.3.6. Membran süreçleri

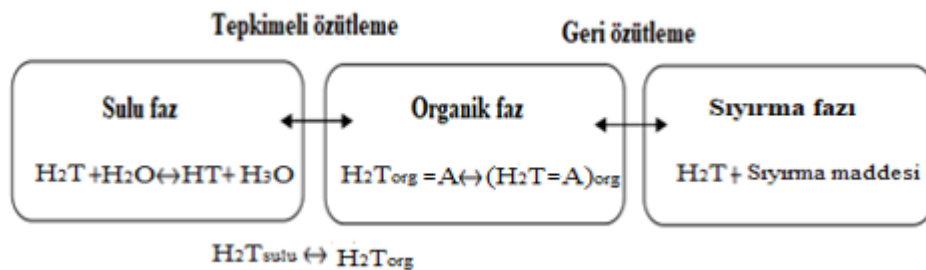
Membranla ayırma yöntemi pek çok kimyasalın geri kazanımında ve seçici ayırımında kullanılan metotlardan biridir. Geri kazanım süreçlerinin ve malzeme teknolojisinin gelişmesiyle birlikte membranla ayırma işlemleri de büyük gelişme göstermiştir (Li ve ark., 2016). Elektrodializ, ultrafiltrasyon, ters ozmos, diyaliz, membran destilasyonu, nanofiltrasyon, pervaporasyon sanayide kimyasalların geri kazanımında kullanılan membranla ayırma süreçlerindedir (Başlıoğlu, 2012). Sürekli ayırım olanağı, yüksek verim, seçicilik membranla ayırma tekniklerinin avantajlarındandır. Buna karşın membran ömrünün kısa olması, çabuk kirlenme, yüksek maliyet ve artan asit derişimi ile işlem veriminin azalması gibi dezavantajları mevcuttur. Kontogiannopoulos ve diğerleri (2017) şarap endüstrisi atıklarından tartarik asidi çeşitli membran sistemleri kullanarak ayırmayı denemişler ve bu yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliği üzerine çalışmışlardır (Kontogiannopoulos ve ark., 2017).

1.4. Tepkimeli Özütleme

Tepkimeli özütleme endüstride ve akademide iyi bilinen ayırma tekniklerden biri olan geleneksel sıvı-sıvı özütleme veya çözücü özütleme tekniğinin modifiye edilmiş halidir ve de onun gibi iki sıvı fazdan oluşmaktadır. Genellikle bu fazlardan biri hedef maddeyi içeren sulu faz diğeri ise organik fazdır. Orijinal yöntemden farkı, tepkimeli özütlemelerde organik fazda çözücü ile birlikte bulunan ve özütleme ajanı adı verilen, hedef madde ile tepkime verebilen kimyasalın varlığıdır (Kertes ve King, 1986; Tamada ve ark., 1990; Bart, 2001a; Antony ve Wasewar, 2018). Bu sayede fiziksel özütleme yanında kimyasal özütleme ile de hedef asit sulu fazdan organik faza aktarılabilir. Dolayısıyla fazlar arası temas öncesinde organik faz, özütleme ajanının bir seyreltici veya çözücü içinde çözünmesi ile hazırlanır. Fazların teması sırasında ara yüzeyde buluşan hedef karboksilik asit ve özütleme ajanı tepkime verir ve oluşan kompleks yapı sulu fazda çözünemeyeceği için organik fazın derinliklerine doğru ilerler (Tamada ve ark., 1990; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014; Martı, 2016). Bu sayede çözücü özütlemesi ile kıyaslandığında çok daha yüksek verimlere ulaşılır. (Martı, 2017). Ayrıca yöntem metallerin, alkollerin, karboksilik asitlerin, aminoasitlerin, proteinlerin ve bitkilerden elde edilen spesifik ürünlerin geri kazanımında kullanılmaya son derece uygundur (Bart, 2001b; Datta ve ark., 2015; Martı ve Gürkan, 2015).

Yukarıda da belirtildiği gibi tepkimeli özütleme sürecinde karboksilik asitler özütleme ajanı ile kompleks yapı oluştururlar. Fakat takip eden aşamada asidin bu kompleks yapıdan koparılması gerekir. Bu sebeple organik faza iletilen asidin organik fazdan uzaklaştırılması için ikinci bir özütleme işlemi, geri özütleme sürecine ihtiyaç vardır. Bu sırada asitler ikinci bir sulu faza aktarılarak geri kazanılır. Ayrıca asitten arındırılan organik faz da başka bir tepkimeli özütleme işleminde tekrar kullanılabilir. Literatürde yalnız su ile gerçekleştirilen geri özütleme işlemleri verimsiz olmuştur. Sıcaklık ve pH değişiklikleri ile asitler transfer edilmeye çalışılsa da çok başarılı sonuçlara ulaşamamıştır. Bu sebeple tepkimeli özütleme sürecinin ilk basamağına benzer bir şekilde, özütleme ajanlarının kullanıldığı bir ayırma işlemine ihtiyaç duyulur. Bunun için trimetilamin ve trietilamin gibi amin tabanlı düşük molekül ağırlıklı üçüncül aminler ile birlikte NaOH ve HCl gibi geri özütleme ajanları da test edilmişlerdir (Wasewar ve Yoo, 2012).

Organik fazdaki asit-amin kompleks yapısından asidin ayrılmasıyla birlikte özütleme ajanı ve seyreltici yani organik faz elemanları tekrar tepkimeli özütleme yönteminde kullanılmaya uygun hale gelmektedir (Yabannavar ve Wang, 1987; Wasewar ve ark., 2004; Kumar ve Babu, 2008a). Geri özütleme adımı, düşük maliyet ve yüksek enerji gereksinimi olmadan karboksilik asidin sulu çözeltisinin elde edilmesini sağlarken organik faz elemanlarının da tekrar kullanımına olanak sağlar. Böylece süreç maliyeti de önemli ölçüde düşebilir ki bu da yöntemin ticari üretimlerde uygulanabilirliğinde belirleyici bir faktördür.



Şekil 1.5. Tepkimeli özütleme yönteminin şematik gösterimi (Datta, 2015)

Literatürdeki araştırmalar fiziksel özütleme ile çözücülerin asit özütleme verimlerinin tepkimeli özütleme ile ulaşılan verimlerle kıyaslandıklarında ihmal edilebilir boyutlarda olduklarını göstermektedir (Marinova ve ark., 2005; Keshav ve ark., 2012; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Kertes ve King (1986) tepkimeli özütleme için kullanılan organik özütleme ajanlarını fosfor bağlı oksijen taşıyıcı

özütleme ajanları ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler olmak üzere iki kategoride ele almışlardır (Kertes ve King, 1986; Yang ve ark., 1991). Yazarlar bu özütleme ajanlarının genellikle karbon bağlı oksijen içeren organik çözücülerde çözüldüğünde yüksek geri kazanım verimlerine ulaşıldığını bildirmişlerdir. Fosfor bağlı özütleme ajanlarının toksisitesi alifatik aminlerden daha düşüktür fakat alifatik aminler fosfor bağlı oksijen taşıyan özütleme ajanlarından daha etkili ve ucuzdur (Wardell ve King, 1978; Yang ve ark., 1991; Hong ve ark., 2001). Alifatik aminler karboksilik asit molekülü ile tepkimeye girebilir ve proton transferi veya iyon çifti oluşumu ile asit-amin kompleksleri oluşturabilmektedirler (Kertes ve King, 1986; Marti ve ark., 2011).

Alifatik aminler birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül aminler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Birincil aminlerin bazılarının oda sıcaklığında suya karışabilmeleri veya su içerisinde çözünmesi veya çözünme olasılığı işlem için uygunluklarını tehlikeye atmaktadır. İkincil aminler ise genellikle iki faz arasında hedef maddeyi de içeren emülsiyon fazının oluşmasına sebep oldukları için tavsiye edilmemektedirler (Kertes ve King, 1986; Hong ve ark., 2001). Dördüncül aminlerin ise genellikle yüksek pH değerlerinde aktif oldukları ve üçüncül aminlerle kıyaslandıklarında aktivitelerinin düşük olduğu rapor edilmiştir. Bu sebeple üçüncül aminlerin tepkimeli özütleme işlemleri için en avantajlı özütleme ajanları oldukları literatürde deneysel ve teorik çalışmalar sonucunda ortaya konmuştur (Wennersten, 1983; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014).

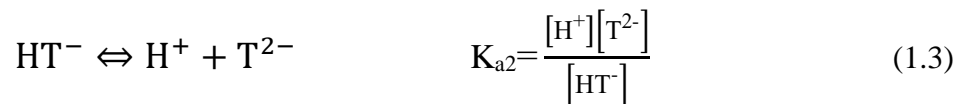
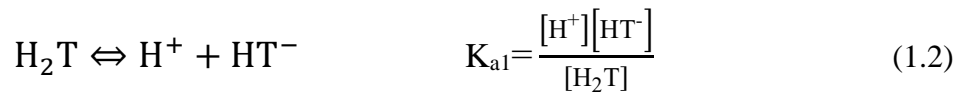
Üçüncül aminler kısmen daha hidrofobik yapıya sahip olup sulu çözeltilerde asit için yüksek seçicilik sağlamaktadır. Aminler, alkil amonyum katyonunun asit anyonu ile iyon çifti oluşturma eğilimine bağlı olarak yüksek dağılım katsayısı sağlamaktadır (Keshav ve ark., 2012). Amin özütleme ajanını içeren organik faza aktarılan asit artık bir asit olarak değil amonyum tuzu olarak kabul edilmektedir (Hong ve ark., 2001). Karboksilik asitlerin hidrofobik yapılu uzun zincirli amin özütleme ajanları tarafından diğer aminlerden daha iyi tepkimeli özütleme sonuçları vereceği literatürdeki pek çok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Kertes ve King, 1986; Tamada ve ark., 1990; Yang ve ark., 1991; Marti ve ark., 2011). Üçüncül aminlerin yüksek verimlerle ayırma sağlayabilmelerine karşın viskoz ve aşındırıcı doğaları nedeniyle bir seyreltici ile birlikte kullanılmaları önerilmektedir (Bizeic ve ark., 1993). Bu aynı zamanda kütle aktarımını ve faz ayrımını da etkileyecek olan viskozite ve ara yüzey gerilimi gibi özellikleri geliştirmek ve aynı zamanda maliyeti de düşürmesi açısından da önemlidir (Lopez-Garzon ve Straathof, 2014). Organik faz seyrelticilerinin veya çözücülerinin

özellikle fonksiyonel gruplara sahip olanlarının özütleme ajanının davranışlarını önemli ölçüde etkileyeceği ve bunun sonucu olarak asit ile tepkimesini ve oluşan kompleks yapının kararlılığına, sitokiyometrisine ve asit yüklemesine etki edeceği literatürde belirtilmiştir (Marti, 2016).

Hong ve diğerleri (2001) seyrelticileri aktif ve aktif olmayan (inert) olarak iki sınıfa ayırmışlardır. Aktif seyrelticilerin asit-amin kompleks yapısının (iyon çiftinin) kararlılığını artıran fonksiyonel gruplara ve göreceli olarak polar özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Bu seyrelticilere, klorlu hidrokarbon, keton, alkol ve halojen aromatik çözücüler örnek gösterilmektedir. Aktif olmayan (inert) seyrelticiler ise alkanlar, benzen ve alkil ile ikame edilmiş aromatikleri içermektedir. Bu çözücülerin organik fazdaki kompleks yapı ile farklı polarite durumları nedeniyle daha az asidin transfer edilmesine sebep olduğu belirtilmiştir (Hong ve ark., 2001).

Nispeten küçük hacimde çözücü madde ihtiyacı, sisteme su karışma riskinin az olması, daha küçük özütleme ekipmanı sağlayan sistemde yüksek derecede faz ayrımı, basit kullanım, biyolojik ürünlerin ısıl kararlılığını etkilememe, yüksek verim, seçicilik, düşük enerji ihtiyacı ve maliyet, tepkimeli özütleme sürecinin tercih edilmesini sağlayan avantajlardır. Belirtilen avantajlar sayesinde karboksilik asitlerin ağırlıkça %10 veya daha düşük asit derişimlerine sahip olduğu fermantasyon ortamlarından ve atık su gibi seyreltik sulu çözeltilerden tepkimeli özütleme ile geri kazanımı üzerine çalışmalar giderek artmaktadır (Yang ve ark., 2007; Kumar ve Babu, 2008b; Keshav ve ark., 2009; Uslu ve Kırbaşlar, 2010; Marti ve ark., 2011; Lopez-Garzon ve Straathof, 2014).

Üçüncül amin özütleme ajanı ile hedef karboksilik asit (örn. tartarik asit) arasında gerçekleşen tepkimeli özütleme sürecinin mekanizması aşağıda verilmiştir. Tartarik asit iki ayrışma sabitine sahip bir dikarboksilik asittir. Asidin sulu fazdaki iyonlaşma mekanizması Eş. 1.2 ve 1.3'te verilmiştir.



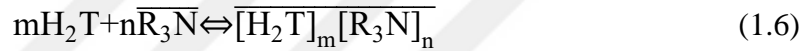
Tepkimeli özütleme yönteminde özütleyici olarak seçilen üçüncül amin sulu fazdan sadece iyonlarına ayrışmamış (iyonlaşmamış) asitleri (H_2T) özütleyebilmektedir.

Belirli bir pH ve başlangıç asit derişiminde iyonlarına ayrılmamış asit derişimi Henderson-Hasselbach denklemi (Eş. 1.4) ile hesaplanabilmektedir. İyonlarına ayrılmamış asidin sulu ve organik fazlar arasında dağılımı Eş. 1.5 ile gösterilmiştir.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left(\frac{[\text{HT}^-]_{\text{sulu}}}{[\text{H}_2\text{T}]_{\text{sulu}}} \right) \quad (1.4)$$



Organik fazda ve ara yüzeyde tartarik asit ve üçüncül amin (TOA) arasında oluşan kompleks Eş. 1.6'da verilmiştir.



Organik fazdaki asit derişiminin sulu fazdaki asit derişimine oranı olan dağılım katsayısı ve sulu fazdan organik faza çekilebilen asit miktarını ifade eden özütleme verimi tepkimeli özütleme yöntemi için önemli iki ölçüttür. Dağılım katsayısı (K_D) ve özütleme verimi (%E) sırasıyla Eş. 1.7 ve Eş. 1.8 ile hesaplanmaktadır.

$$K_D = \frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{T}}]_{\text{org}}}{[\text{C}_{\text{H}_2\text{T}}]_{\text{sulu}}} \quad (1.7)$$

$$\%E = \frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{T}}]_{\text{org}}}{[\text{C}_{\text{H}_2\text{T}}]_0} = \frac{K_D}{1+K_D} \quad (1.8)$$

Yükleme oranı (z) organik fazda özütleyici ile tepkimeye giren asit miktarının organik fazdaki başlangıç amin derişimine oranı olarak tanımlanmaktadır. Amin-seyreltici sisteminden oluşan organik fazın asit özütleme etkinliği hakkında fikir veren yükleme oranı (z) değeri Eş. 1.9 kullanılarak hesaplanır.

$$z = \frac{[\text{C}_{\text{H}_2\text{T}}]_{\text{org}}}{[\text{R}_3\text{N}]_{\text{org}}} \quad (1.9)$$

Literatürde z değerlerinin düşük olduğu durumlarda genellikle sitokiyometrik olarak genellikle 1:1 asit-amin kompleks yapısı olduğu tahmin edilmiştir. Buna göre Eş. 1.10'a göre sulu fazdaki asit derişimine karşılık çizilen z/1-z değerleri sonucu elde edilen doğrunun eğimi asit-amin kompleksleşme değerini vermektedir (Marti ve ark., 2011).

$$\frac{z}{1-z} = K_{E_1} [H_2 T]_{\text{sulu}} \quad (1.10)$$

Daha yüksek z değerlerinde sitokiyometrik olarak n:1 asit-amin kompleksi oluşacağı tahmin edilmektedir. Bundan yola çıkılarak tepkimeye ait kompleksleşme sabiti değeri Eş. 1.11 ile hesaplanabilir (Marti, 2016).

$$\frac{z}{n-z} = K_{E_n} [H_2 T]_{\text{sulu}}^n \quad (1.11)$$

Tepkimeli özütleme sürecinin yaygın ve elverişli kullanımı önündeki en büyük engel organik faz elemanlarının toksik etkileridir. Organik faz elemanları ile ilgili bir diğer sorun da kullanılan bu kimyasalların genellikle ithal edilmesi nedeniyle maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Literatürde bu iki dezavantajı ortadan kaldırabilmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmeye başlanmıştır. Tepkimeli özütleme işleminin maliyetinin düşürülebilmesi için yerli süreç elemanlarının bulunmasına ihtiyaç vardır. Organik fazda organik faz seyreltici, özütleme ajanına oranla daha fazla miktarda kullanılmaktadır. Bu sebeple toksik olmayan ve çevreye zararı bulunmayan alternatif organik faz çözücülerinin bulunması önemli avantajlar sağlayacaktır. Bunun için bitkisel yağlar, yapıları ve apolar özellikleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Bitkisel yağlar birçok ülkede yerel olarak yetiştirilen bitkilerden elde edilebilmektedir. Ayrıca bitkisel yağlar toksik olmayan çevre dostu organik çözücülerdir. Bitkisel yağların sağladığı bu avantajların, tepkimeli özütleme yönteminin yukarıda bahsedilen iki büyük sorununa çözüm olabileceği düşünülmektedir.

1.5. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar sadece bitkisel kaynaklardan elde edilen ve temel olarak yağ asitleri gliseritlerinden oluşan, doğal yapısı gereği az miktarda fosfatidler gibi diğer lipidleri, sabunlaşmayan bileşenleri, gliserol ve serbest yağ asitlerini içeren yağ grubudur (Anonim, 2012). Yağı meydana getiren öğelerden gliserol bütün yağ bitkilerinde bulunmaktadır. Buna karşılık yağı oluşturan diğer unsur olan yağ asitleri de her bir yağ bitkisinde değişik kompozisyonlarda bulunmaktadır.

Yağ asidi yapısında karboksil grubu (-COOH) taşıyan düz bir hidrokarbon zinciri olup yağın en önemli ögesidir. Bitkisel yağlarda en yaygın yağ asitleri 18 karbon içerenlerdir. Bu yağ asitleri stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitlerdir. Yağ asitleri bir karboksil grubu ve 4 ile 24 karbon atomu arasında değişen hidrokarbon zincirinden oluşur. Hidrokarbon zincirinin yapısındaki farklılıklar yağ asitlerinin belirgin ve farklı özelliklerinin kaynağıdır.

Bitkisel yağların özellikleri elde edildikleri bitki türü ve içerdikleri yağ asitlerinin oranlarına göre değişmektedir. Bu sebeple yağ asitlerinin kompozisyonlarının bilinmesi bitkisel yağların uygun amaçlar için kullanılmasına ve yürütülen çalışmaların yorumlanmasına yardımcı olmaktadır (Yara-Varon ve ark., 2017). Şekil 1.6'da çalışmada kullanılan bitkisel yağların kompozisyonlarında en çok bulunan dört yağ asidinin yapısı verilmiştir. Tablo 1.4'te ise bu yağ asitlerinin çeşitli bitkisel yağlar içerisindeki yüzde oranları paylaşılmıştır.



Şekil 1.6. Yağ asitlerinin zincir yapısı (Przybylski, 2000)

Tablo 1.4. Çalışmada kullanılan bitkisel yağların yağ asidi içeriği (Anonim, 2012)

Bitkisel Yağlar				
Tip	Doymuş yağ asidi	Tekli doymamış yağ asidi	Çoklu doymamış yağ asitleri	
	Sterik asit	Oleik asit	Linolenik asit	Linoleik asit
Aspir	1,9-2,9	8,4-21,3	TED-0,1	67,8-83,2
Kanola	0,8-3,0	51,0-70,0	5,0-14,0	15,0-30,0
Ayçiçek(>%70 oleik)	2,9-6,2	75,0-90,7	TED-0,3	2,1-17,0
Ayçiçek(<%60 linoleik)	2,1-6,5	14,0-71,8	TED-0,5	18,7-74,0

1.5.1. Ayçiçek yağı

Ayçiçek yağı *Helianthus annuus L.* bitkisinin tohumlarından elde edilen uçucu olmayan açık sarı renkli bitkisel bir yağdır. Bitki tohumu %39-45 oranında yağ içermektedir (Orsavova ve ark., 2015). Ayçiçek yağında %1-7 oranında stearik asit, %4-9 oranında palmitik asit, %48-74 oranında linoleik asit ve %14-40 oranında oleik asit bulunmaktadır. Ayçiçek yağının iki temel türü linoleik ve yüksek oleik türleridir. Linoleik ayçiçek yağı günlük kullanılan pişirme yağı olarak bilinmekte ve yüksek düzeyde çoklu doymamış yağ içermektedir. %80'nin üzerinde oleik asit içeren oleik ayçiçek yağları ise yüksek düzeyde tekli doymamış yağ oranına sahiptir (Polat, 2010).

1.5.2. Kanola yağı

İlk olarak Kanada'da üretilen kanola yağı *Brassica napus L.*, *Brassica campestris L.* ve *Brassica juncea L.* nin tohumlarından elde edilmektedir (Przybylski, 2000). Kanola yağının diğer bir adı ise “Düşük Asitli Kanada Yağı (CANadian Oil-Low)”dır. Tipik olarak palmitik (%4), stearik (%2), oleik (%62), linoleik (%22) ve linolenik (%10) yağ asitlerini içerir. Diğer bitkisel yağlardan daha az toplam doymuş yağ asidine sahiptir. Kanola yağında bulunan kükürt yağın kalitesini olumsuz yönde

etkileme potansiyeli taşısa da aynı zamanda yağın kararlılığını artırmaktadır (Przybylski, 2000).

1.5.3. Aspir Yağı

Compositae familyasından (*Carthamus tinctorius L.*) olan aspir bitkisi gıda endüstrisinde yemeklik yağ, salata sosu, margarin üretimi ve renklendirici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Yüksek poli-doymamışlığı önemli bir kimyasal özelliktir (Conte ve ark., 2016). En yüksek orana sahip yağ asidinin linoleik asit olduğu gözlenmiştir (Khalid ve ark., 2017).

Tablo 1.5. Farklı araştırma grupları tarafından belirlenen aspir yağı yağ asidi bileşimi. (Yağ asidinin karbon sayısı:çift bağın bulunduğu karbon numarası) (Khalid ve ark., 2017)

Yağ asidi (C)	İçerikleri (%)		
	(Sabzalian ve ark., 2008)	(Kostik ve ark., 2013)	(Al Surmi ve ark., 2015)
Palmitik (C16:0)	6,48	4,00	6,03-6,66
Stearik (C18:0)	2,3	2,50	2,01-2,61
Oleik (C18:1)	14,17	16,60	11,22-14,19
Linoleik (C18:2)	73,87	76,0	74,6-78,24
Linelonik (C18:3)	0,37	-	0,07-0,08

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Tartarik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Fazlardan Ayrımı

Juang ve Huang (1996) organik fazda özütleme ajanı olarak trioktilamin (TOA) ve çözücü olarak da ksilen içeren organik fazları kullanarak tartarik asit (TA) ve süksinik asidi tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu fazlardan ayırmaya çalışmışlardır. Başlangıç özütleme ajanı ve asit derişimi sırasıyla 0,05–1,0 mol/L ve 0,008–1,0 mol/L aralığında değiştirilirken sıcaklık etkisi 293–323 K arasında çalışılmıştır. Araştırmacılar sıcaklık ve başlangıç derişimi gibi değişkenlerin özütleme verimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Veriler kullanılarak entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Fiziksel özütleme deneylerinde süksinik asit ile nispeten daha yüksek bulgular elde edilirken tepkimeli özütleme denemelerinde TA ile daha yüksek geri kazanım verimlerine ulaşılmıştır. Araştırmacılar TA için çeşitli sitokiyometrik oranlarda asit-amin kompleks yapıların oluşabileceğini eklemiştir (Juang ve Huang, 1996).

Marinova ve diğerleri (2004) TA ve laktik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımında üç farklı özütleme ajanını (Tri-n-bütıl fosfat (TBP), TOA ve Aliquat 336) test etmişlerdir. Araştırmacılar organik faz çözücüsü ve modifiyecisi olarak sırasıyla n-dodekan ve 1-dekanol kullanmışlardır. Laktik asit ve TA başlangıç derişimleri sırasıyla 8 g/L (0,089 mol/L) ve 5 g/L (0,033 mol/L) olarak seçilmiştir. En yüksek ayırma verimlerine TOA+1-dekanol+dodekan ve TBP+dodekan sistemleri ile ulaşılmıştır. Üçüncül amin derişimi laktik asidin iletimini pozitif yönde etkilemiştir. Olumlu tesir, TA için hacimce %30 TOA seviyesine kadar gözlenmiş ve bu seviyeden sonra artan özütleme ajanı derişimleri ile birlikte geri kazanım verimi azalmıştır. TBP+dodekan sistemlerinde ise artan TBP derişimi ile birlikte her iki asit için de özütleme verimi artmıştır. TBP kullanılan çalışmalarda geri kazanım verimlerinin laktik asit için kısmen daha yüksek olduğu gözlenmiştir. En yüksek özütleme verimleri hacimce yüzdelerin TOA %15+1-dekanol %15+dodekan %70 olduğu organik fazlar ile TA ve laktik asit için sırasıyla %90 ve %40 mertebelerinde olmuştur (Marinova ve ark., 2004).

Takip eden çalışmalarında Marinova ve diğerleri (2005) bir önceki çalışmada en yüksek performansı gösteren organik fazlar ile çalışmalarına devam etmişlerdir. Ek olarak Aliquat 336 da test edilmiştir. Araştırmacılar üç farklı sistemi değerlendirirken pH, özütleme ajanı türü, özütleme ajanı derişimi ve modifiye edici etkilerini irdemişlerdir. Organik faza eklenen 1-dekanol miktarının TA özütlemesine olumlu

tesiri gözlenmiştir. Aliquat 336 ile düşük pH değerlerinde yürütülen çalışmalarda 1-dekanol etkisi ihmal edilecek kadar düşük boyutlarda olmuştur. Yazarlar TOA ile Aliquat 336'nın birlikte kullanıldığı çalışmalarda önemli bir sinerji yakalandığını ve özütleme ajanlarının yalnız başlarına kullanıldıkları durumla karşılaştırıldığında çok daha yüksek geri kazanım verimlerine ulaşıldığını rapor etmişlerdir (Marinova ve ark., 2005).

Uslu (2007) çeşitli organik çözümleri test ettiği çalışmada özütleme ajanı olarak bir üçüncül amin karışımı olan Alamine 336'yı kullanmıştır. Özütleme ajanı derişiminin 0,422–1,736 mol/L arasında değiştii çalışmada başlangıç TA miktarı 0,347 olarak sabitlenmiştir. Metilizobütil keton (MIBK), tolüen, hekzan, siklohekzan ve bütan-1-olün test edildiği çalışmada en yüksek geri kazanım verimlerine keton yapıdaki organik çözümlü (MIBK) ile ulaşılmıştır. Çalışmada değerlendirilen organik çözümler, TA transfer performansı için karşılaştırıldıklarında sıralamanın MIBK>bütan-1-ol>tolüen>siklohekzan>hekzan şeklinde olduğu görülmüştür. Yazar en düşük geri kazanım verimlerine alkanlar ile erişildiğini ve bunun çözümlerin apolar yapılarından kaynaklandığını belirtmiştir. Ara yüzeyde buluşan ve etkileşime giren amin yapıdaki özütleme ajanı ve karboksilik asit, bu etkileşim sonucunda nispeten polar yapıda bir kompleks yapı oluşturur ve ara yüzeyi terk ederek organik faza aktarılır. Uslu özütleme ajanının derişimi arttıkça özütleme veriminin de arttığını rapor etmiştir. Çalışmada sekiz farklı organik faz sistemi test edilmiş ve en yüksek verim %98,75 olarak %50 (v/v) oranında hazırlanan tolüen+MIBK karışımı ile elde edilmiştir. Araştırmacı organik fazda 1:1, 1:2 ve 2:3 stokiyometrisine sahip asit-amin kompleks yapıların oluştuğunu düşünmüştür. Deney sonuçları LSER modeli ile analiz edilmiştir (Uslu, 2007).

Marchitan (2009) tartarik asidin sulu çözeltilerden çeşitli seyrelticiler ve Amberlite LA-2 ile tepkimeli özütlenmesine hidrofobiklik, pH ve derişim gibi faktörlerin etkilerini incelemiştir. Deneysel çalışmalar başlangıç sulu faz pH değerinin 2,5 olduğu sulu fazlar ile gerçekleştirilmiştir. Tartarik asit başlangıç derişimi 0,01 mol/L olarak ayarlanmıştır. Apolar yapıdaki benzen, karbontetraklorür, kerosen, heptan, n-dodekan ve polar yapıdaki kloroform, MIBK, bütül asetat, 1-bütanol organik faz seyrelticisi olarak test edilmişlerdir. Organik fazlar 1-dekanol veya 1-oktanol ile modifiye edilmişlerdir. En yüksek özütleme verimine 1-bütanol+1-dekanol+1-oktanol+Amberlite LA-2 sistemi ile erişilse de süreç esnasında ara yüzeyde oluşun emülsiyon fazı endüstriyel uygulamalar için dezavantaj oluşturmaktadır. Bu sebeple organik faz çözümlüsü olarak kloroform veya bütül asetatın kullanımı önerilirken

modifiye edicilerin miktarı ile birlikte kütle aktarım veriminin arttığı rapor edilmiştir (Marchitan, 2009).

2010 yılında Marchitan ve diğerleri sulu çözeltiden Amberlite LA-2 özütleme ajanı ile TA ayrımını iki farklı optimizasyon programını (yüzey yanıt metodu (RSM) ve yapay sinir ağları (ANN)) kullanarak analiz etmiştir. Çalışmada organik faz çözücüsü olarak bütil asetat ve modifiye edici olarak hacimce %20 1-dekanol tercih edilmiştir. Modelde özütleme verimi, başlangıç TA derişimi, sulu çözelti pH değeri ve organik fazdaki amin derişiminin bir fonksiyonu olarak belirlenmiş ve süreç optimize edilmiştir. RSM ve genetik algoritma tarafından sunulan optimal koşullar ile %83,06 özütleme verimine ulaşılabacağı belirtilmiştir. Genel algoritma ile birleştirilen ANN modeli, tartarik asidin başlangıç sulu faz derişimi 5,58 g/L, pH değeri 1,84 ve organik fazdaki Amberlite LA-2 derişimi hacimce %6,99 iken en uygun koşulların oluştuğunu belirlemiş ve %96,08'lik özütleme verimine ulaşılabacağını iddia etmiştir. ANN modeli ile oluşturulan bu optimum noktada hata oranı %10 olarak rapor edilmiştir (Marinova ve ark., 2005).

İnci ve diğerleri (2011) de aynı özütleme ajanını (Amberlite LA-2) kullandıkları çalışmada beş farklı seyrelticiyi (1-oktanol, sikloheksan, isooktan, hekzan ve MIBK) TA transferi için test etmişlerdir. Çalışmada dağılım katsayısı, özütleme verimi ve yükleme faktörü değerleri hesaplanmıştır. 25°C'de gerçekleştirilen deneylerde başlangıç asit derişimi 0,77 mol/L iken özütleme ajanı derişimi ise 0,18–0,92 mol/L arasında değiştirilmiştir. Araştırmacılar en yüksek özütleme verimine (%91.43) ve dağılım katsayısına (10,66) MIBK çözücüsü içerisinde çözünmüş 0,92 mol/L Amberlite LA-2 ile ulaşmışlardır. Organik faz seyrelticileri karşılaştırıldığında sıralama MIBK>1-oktanol>sikloheksan>isooktan>hekzan şeklinde olmuştur. Test edilen beş organik çözücü için de yükleme faktörleri artan amin derişimi ile birlikte artmıştır ki bunun sonucunda organik fazda asit başına birden fazla amin içerdiği sonucuna varmışlardır (İnci ve ark., 2011).

Sharma ve diğerleri (2017) organik faz seyrelticisi olarak polar yapıdaki 1-oktanol ve apolar yapıdaki n-heptan ve daha apolar yapıdaki keroseni kullandıkları çalışmada bir dördüncül amonyum tuzu olan Aliquat 336 özütleme ajanını TA geri kazanımı için değerlendirmişlerdir. Başlangıç TA derişiminin 0,1–1,0 mol/L arasında değiştirildiği çalışmada başlangıç Aliquat 336 derişimi 0,22–0,88 mol/L aralığındadır. Araştırmacılar denge pH değerinin sulu fazın başlangıç pH değerinden (2,6-3,2) daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Fiziksel özütleme işlemlerinde n-heptan, kerosen ve

1-oktanol ile elde edilen dağılım katsayıları sırasıyla 0,019-0,050, 0,008-0,064, 0,02-0,63 aralıklarında olmuştur. Tartarik asidin düşük uçuculuğu ve yüksek çözünürlüğü sulu çözeltilerinden ayrımını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle çözücüler organik fazda tek başlarına kullanıldıklarında verimler çok düşük kalmıştır. Süreçte üçüncü bir faz oluşumuna sebebiyet vermemek için özütleme ajanı derişimi düşük tutulmuştur. Organik fazda n-heptan veya kerosen kullanıldığında üçüncü faz oluşumu amin ve asit derişiminden etkilenmiştir. Araştırmacılar seyreltici polaritesinin dördüncül amonyum tuzları ile özütlemeye üçüncül aminlerde olduğu kadar etkili olmadığını ifade etmişlerdir. Çalışmada yükleme oranları genellikle 0,5'den düşük olmuştur. Bu da organik fazda sadece 1:1 asit-amin kompleks yapısının oluştuğuna işaret etmiştir (Sharma ve ark., 2017).

2.2. Karboksilik Asitlerin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Ayrımında Bitkisel Yağların Kullanımı

Bölüm 2.1'de anlatıldığı gibi literatürde tartarik asidin tepkimeli özütleme tekniği ile su tabanlı çözeltilerden ayrımında genellikle organik çözücüler (alkoller, ketonlar vb.) tercih edilmiştir. Organik çözücülerin yüksek zehirlilik seviyesi tepkimeli özütleme yönteminin pek çok avantajını gölgede bırakmakta ve özellikle gıda ve ilaç gibi endüstriyel uygulamalarda yöntemin kullanımını engellemektedir. Bu da literatürde işlem sırasında kullanılacak alternatif organik faz çözücüsü veya seyreltici arayışını başlatmıştır. Bunun için bitkisel yağların önemli bir potansiyeli olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir. Aşağıda bu yayınlara ait özet literatür bilgisi paylaşılmıştır.

Harington ve Hossain (2008) bir dördüncül amonyum tuzu olan Aliquat 336 ve bir üçüncül amin olan TOA özütleme ajanlarını test ettikleri çalışmalarında laktik asidin fermantasyon ortamından geri kazanımını çalışmış ve üç farklı organik faz seyreltici (tri-n-bütil fosfat (TBP), ayçiçek yağı, oleik asit) kullanmışlardır. Ayırma işlemini fermantasyon ortamının pH değerine yakın bir değerde yapmaya çalışan araştırmacılar bir yandan yüksek verime ulaşmaya çalışırken bir yanda da düşük toksik etkiye sahip bir organik faz oluşturmayı hedeflemişlerdir. Sulu laktik asit çözeltisindeki başlangıç derişimini ve pH değerini sırasıyla 0,2 mol/L ve pH=2,4 olarak belirleyen yazarlar ayırma işlemi için çeşitli özütleme ajanı kombinasyonlarını denemişlerdir. Çalışmada en yüksek dağılım katsayısı (K_D) değerine hacimce %15 TOA+%15 Aliquat 336+Ayçiçek

yağından oluşan organik faz sistemi ile ulaşılmıştır. Sulu faz pH=4,5,6'da gerçekleştirilen deneylerde en yüksek ayırma verimi pH=4'te elde edilmiştir. Ortam sıcaklığının işlemi pozitif yönde etkilediğini rapor eden araştırmacılar hacimce %15 TOA+%15 Aliquat 336+%35 Ayçiçek yağı+%35 TBP'den oluşan organik faz sisteminin laktik asit geri kazanımı için hem düşük toksisite hem de yüksek verim ihtiyaçlarını karşılayabildiğini göstermişlerdir. Geri özütleme işlemleri pH=5 ve 35°C şartlarında yürütülmüştür. Araştırmacılar geri özütleme ajanı olarak 0,5 mol/L sodyum karbonat çözeltisi kullanıldığında organik fazdaki laktik asidin yaklaşık %90'ının ikinci sulu faza aktarılabildiğini rapor etmişlerdir (Harington ve Hossain, 2008).

Wasewar ve diğerleri (2011) itakonik asidi sulu çözeltilerinden ayırdıkları çalışmada organofosforlu bir bileşik olan tri-n-bütil fosfat (TBP) ve Aliquat 336'yı özütleme ajanı olarak seçmişlerdir. Çevre dostu organik faz seyrelticisi olarak ise Harington ve Hossain (2008) gibi ayçiçek yağını tercih etmişlerdir. Yazarlar başlangıç asit derişimini literatürdeki üretim değerlerinden esinlenmiş, Aliquat 336 ile 0,05-0,2 mol/L aralığında TBP ile 0,05-0,4 mol/L aralığında çalışmışlardır. Fiziksel özütleme çalışmalarında elde edilen en yüksek geri kazanım verimi 0,2 mol/L başlangıç asit derişimi seviyesinde %20,66 olarak hesaplanmıştır. Aliquat 336 ile gerçekleştirilen tepkimeli özütleme çalışmalarında da en yüksek ayırma verimine aynı asit derişim seviyesinde, başlangıç amin derişimi 0,59 iken (hacimce %30) %48,67 olarak ulaşılmıştır. TBP ile en yüksek verim ise %80 olarak başlangıç asit miktarı 0,05 mol/L iken hacimce aynı fakat molce 1,1 mol/L derişim seviyesinde gerçekleşmiştir. Yazarlar özütleme ajanlarının daha yüksek derişimlerinde daha fazla asit yükleyebilmelerine rağmen kullanılan organik faz seyrelticisi ayçiçek yağının yüklemeyi sınırlandırdığı yorumunda bulunmuşlardır. Çalışmada karşılaştırılan özütleme ajanlarının benzer başlangıç derişimlerinde verim sonuçlarının olmaması kıyaslamaların sağlıklı bir şekilde yapılmasını engellemektedir. Araştırmacılar deneysel verileri kullanarak kompleksleşme sabiti (K_E) değerlerini hesaplamışlardır. Daha yüksek K_E değerine sahip Aliquat 336'nın TBP'den daha başarılı bir özütleme ajanı olduğunu söylemişlerdir. Elde edilen en yüksek ayırma verimleri bu sonuca ışık tutmasa da benzer başlangıç özütleme ajanı derişim seviyelerindeki kıyaslamalar bu sonucu desteklemektedir (Wasewar ve ark., 2011).

Keshav ve diğerleri (2012) pirinç kepeği, soya, ayçiçek ve susam yağlarını organik faz seyrelticisi olarak ve TOA'yı özütleme ajanı olarak kullandıkları çalışmada sitrik asidin tepkimeli özütleme metodu ile sulu çözeltilerden ayırmasını araştırmışlardır.

Başlangıç asit derişimi 0,1 ile 0,8 mol/L arasında değiştirilirken organik fazdaki özütleyici hacmi %10-30 olarak seçilmiştir. Bitkisel yağların kullanıldığı fiziksel özütleme deneylerinde çok düşük dağılım katsayıları görülmüştür. Organik faza özütleyicinin eklenmesiyle yani kimyasal özütlemenin eklenmesiyle iletim yüzdesinde kayda değer artış gözlenmiştir. Amin derişiminin işlemleri pozitif yönde etkilediği ve en yüksek özütleme verimine belirlenen en yüksek özütleme ajanı derişiminde ulaşıldığı gösterilmiştir. Pirinç kepeği, ayçiçek, soya fasulyesi ve susam yağları ile ulaşılan en yüksek dağılım katsayıları sırasıyla 18,51, 12,82, 15,09 ve 16,28 olmuştur. Başlangıç amin derişimi ile artan dağılım katsayıları artan başlangıç asit derişimleri ile birlikte azalmıştır. En yüksek verime pirinç kepeği yağı (~%95) ile ulaşılmış olursa da sabit asit ve amin derişiminde bitkisel yağlar karşılaştırıldığında ayçiçek yağı pek çok durumda diğer yağlara üstünlük sağlamıştır. Araştırmacılar organik fazdaki özütleme ajanı hacminin %30'dan fazla olduğu şartlarda özütleme verimindeki artışın ihmal edilebilecek ölçülerde olduğunu belirtmişlerdir (Keshav ve ark., 2012).

Athankar ve diğerleri (2013) aromatik bir bileşik olan fenilasetik asidin sulu çözeltilerinden fiziksel özütleme ve özütleme ajanı tri-n-bütil fosfat (TBP) kullanılarak tepkimeli özütleme yöntemi ile geri kazanımını çalışmışlardır. Polar olmayan aromatik yapılu benzen, polar uzun zincirli hekzanolü ve toksik olmayan pirinç kepeği yağını organik faz seyreltici olarak kullanmışlardır. Başlangıç asit derişimlerini atık sularda ve fermantasyon ortamındaki asit derişim değerlerini baz alarak 0,005-0,099 mol/L aralığında belirlemişlerdir. Bu kadar düşük başlangıç asit derişiminde çalışılmasının diğer bir sebebi de fenilasetik asidin suda iyi çözünmemesi olabilir. Özütleme ajanı derişimi ise hacimce %20 veya %40 olmuştur. Fiziksel özütleme çalışmalarında ayırma verimi hekzanol, benzen ve pirinç kepeği yağı için yaklaşık %96,7, %81,3 ve %70,8 şeklinde olmuştur. Tepkimeli özütleme çalışmaları hekzanol için sembolik olmuştur ve hacimce %40 TBP ile bile ancak %98 verim mertebelerine çıkılabilmektedir. Pirinç kepeği yağının organik faz çözücüsü olduğu organik fazlarda TBP'nin hacimce derişimi %20 iken %95,8, %40 iken %94,9 verime ulaşılmıştır. Benzer eğilim organik fazda seyreltici olarak benzen kullanıldığında da görülmüş ve %20'de %97,8 verime, %40'da %97,4 ayırma verimi elde edilmiştir. Sonuçlar TBP'nin katkısı ile çevre dostu organik faz seyreltici ile elde edilen verilerin hekzanol ile elde edilenlerle kıyaslanabilir olduğunu ve böylece organik faz toksisitenin azaltılabileceğini göstermiştir (Athankar ve ark., 2013).

Özütleme ajanı olarak tridodesilamin (TDDA) ve tribütülamın (TBA), organik faz seyreltici olarak da kanola, badem ve susam yağlarının kullanıldığı çalışmada Uslu ve diğerleri (2014) fumarik asidin tepkimeli özütlemesini araştırmışlardır. Sonuçlar ağırlıklı en küçük kareler yöntemi kullanılarak karşılaştırılmıştır. Asit derişimi 0,054 mol/L'de sabitlenmiş, TDDA ve TBA derişimleri ise 0,157-0,798 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Fiziksel özütleme çalışması sonucunda kanola, badem ve susam yağları ile sırasıyla %63, %51 ve %50 geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Susam, badem ve kanola yağlarının fumarik asit için ayrılma katsayıları (P) ve dimerizasyon sabitleri (D) sırasıyla 0,3819-0,8364, 0,4739-50,28, 0,7535-43,51 olarak bulunmuştur. Çevre dostu organik faz seyrelticileri TBA özütleme ajanı ile birlikte kullanıldığında P değerleri 0,93-0,84-0,81 iken TDDA özütleme ajanı ile birlikte kullanıldıklarında 0,98-0,89-0,86 olmuştur. Yükleme oranlarının TDDA ve TBA ile birlikte sırasıyla 0,062-0,248 ve 0,061-0,248 arasında değiştiği ve benzer değerler elde edildiği belirtilmiştir. Bu değerler yazarlara göre her bir amin molekülünün kompleks oluşturmak için yalnızca bir asit molekülü ile tepkimeye girdiğini göstermektedir. Yani işlemde her iki özütleme ajanının da fumarik asit ile sitokiyometrik olarak 1:1 asit-amin kompleksleri oluşturduğu düşünülmüştür. Ayrıca denge kompleksleşme sabitleri hesaplanmıştır. Deneyleerde amin derişimi arttıkça özütleme veriminin de arttığını gözlenmiştir. En yüksek verimler kanola yağı kullanıldığında fakat farklı başlangıç amin derişimlerinde elde edilmiş olup değerler birbirlerine çok yakındır. 0,759 mol/L (hacimce %90) TDDA derişimine sahip organik faz ile %92,59 ($K_D=12,5$) verime ulaşılırken 2,080 mol/L (hacimce %90) TBA derişime sahip organik faz ile %92,50 ($K_D=12,4$) ayırım sağlanmıştır (Uslu ve ark., 2014).

Kar ve diğerleri (2017) akrilik asidin tepkimeli özütleme ile geri kazanımında çevre dostu çözücülerin kullanımını değerlendirmişlerdir. Organik fazlar, özütleme ajanı TBP'nin seyreltici olarak kullanılan soya fasulyesi, ayçiçek ve pirinç kepeği yağları içerisinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Sulu fazda akrilik asidin başlangıç derişimi 0,05–0,5 mol/kg aralığında, organik fazlarda TBP başlangıç derişimi 0,366–1,464 mol/kg aralığında değiştirilmiştir. Fiziksel özütleme deneylerinde artan akrilik asit derişimi ile birlikte geri kazanım verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Çalışılan yağlar arasında en yüksek ayırma verimlerine pirinç kepeği yağı ile ulaşılırken ($K_D=0,444$) onu sırasıyla soya fasulyesi yağı ($K_D=0,196$) ve ayçiçek yağı ($K_D=0,117$) izlemiştir. Tepkimeli özütleme ile birlikte ayırma verimleri kayda değer ölçüde artış göstermiştir. En yüksek fiziksel özütleme değeri soya fasulyesi ile %29 mertebelerinde iken

tepkimeli özütleme ile yaklaşık %72 verime ulaşılmıştır. Ayçiçek yağı ile %18'lerden %66,5'lara ve pirinç kepeği yağı ile ise yaklaşık %48'lerden %69,4'lere çıkılmıştır. Görüldüğü üzere artış en fazla ayçiçek yağı ile olmuştur. Akrilik asit derişimlerinin tümü için TBP derişimi ile birlikte yükleme oranı değeri düşmüştür. Yükleme oranları genellikle 0,5'den düşük olduğu için yazarlar organik fazda sitokiyometrik olarak 1:1 asit-TBP kompleksi oluştuğunu ifade etmişlerdir (Kar ve ark., 2017).

Martı (2017) formik asidi ayçiçek yağı+Alamine 336 karışımını kullanarak tepkimeli özütleme ile sulu fazlardan ayırmaya çalışmıştır. Asit derişimi 0,2-1,0 mol/L ve Alamine 336 derişimi hacimce %10-50 aralığında değiştirilmiştir. Çevre dostu organik faz seyreltıcısının başarısının ölçülebilmesi amacıyla çalışmada ayçiçek yağı ile elde edilen veriler oktanol ile elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Kimyasal özütlemeden önce gerçekleştirilen fiziksel özütleme çalışmalarında oktanol ile özütleme verimi %19, dağılım katsayısı (K_D) da 0,23 olarak bulunurken; ayçiçek yağı ile formik asit transferi ihmal edilebilecek ölçülerde olmuştur. Gerçekleştirilen kimyasal özütleme deneylerinde Alamine 336 derişimi arttıkça geri kazanım veriminde artış olduğu gözlenmiştir. Asit derişimindeki artışla birlikte 1-oktanol ile geri kazanım verimlerinde düşüş gözlenirken, seyreltici olarak ayçiçek yağı kullanıldığında asit derişimi özütleme verimini olumlu etkilemiştir. Çalışılan değişken aralığında en yüksek özütleme verimi ayçiçek yağı ile %82,6 iken oktanol ile ise %98,6 olarak bulunmuştur. Yükleme faktörü (z) hesaplamaları organik fazda her iki seyreltici ile de sitokiyometrik olarak sadece 1:1 asit-amin kompleksinin oluşabileceğini göstermiştir. Deney sonuçları ayçiçek yağının formik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımında seyreltici olarak kullanılabilmesini ortaya koymuştur (Martı, 2017).

Deshpande ve diğerleri (2017) literatürde en çok çalışılan özütleme ajanlarından biri olan TBP'yi ve pirinç kepeği yağını asetik asidin sulu çözeltilerden tepkimeli özütlenmesinde kullanmışlardır. Çalışmada elde edilen en yüksek dağılım katsayısı ve özütleme verimi sırasıyla 0,624 ve %38,44 olmuştur. Sistemin özütleme başarısı artan özütleme ajanı miktarı ile birlikte önce artmış olsa da yüksek derişimlerde düşüş gözlenmiştir. Araştırmacılar TBP'nin asetik asit için iyi bir özütleme ajanı olduğunu bildirmiş olsalar da düşük dağılım katsayıları sistemin iyileştirilmeye ya da modifiye edilmeye ihtiyacını olduğunu düşündürmektedir (Deshpande ve ark., 2017).

Aynı asidin tepkimeli özütlenmesini yine aynı özütleme ajanı ile birlikte fakat bu sefer soya fasulyesi yağı ile birlikte test eden Dahiya ve diğerleri (2018) sıcaklık etkisini 32-41°C aralığında çalışmışlardır. Başlangıç asetik asit derişimini ve TBP miktarını

sırasıyla 0,5 mol/L ve hacimce %50 olarak sabit tutan yazarlar bitkisel yağ içinde çözülmüş TBP ile saf TBP'den daha yüksek özütlenme verimi elde edildiğini rapor etmişlerdir. Bitkisel yağa kıyasla nispeten daha viskoz olan TBP'nin organik fazdaki miktarının artmasıyla birlikte iki fazın temasının zorlaştığını ve bu sebeple de verimin düştüğünü belirten araştırmacılar %59 özütlenme verimine ulaşmışlardır (Dahiya ve ark., 2018).

Raghuwanshi ve diğerleri (2018) laboratuvar ortamında hazırlanmış ve modifiye edilmiş, toksik olmayan bir seyreltici ile TBP'yi itakonik asidin sulu çözeltilerden ayırımında test etmişlerdir. Fiziksel özütlenme ile itakonik asit transferinin gerçekleşmediğini belirten araştırmacılar organik fazda özütlenme ajanının başlangıç miktarının %10'dan %70'e çıkartılması ile birlikte özütlenme veriminin de %7,06'dan %74,69'a yükseldiğini göstermişlerdir. Yazarlar viskozite sorunları nedeniyle TBP derişiminin en fazla hacimce %30 olması gerektiğini belirtmişlerdir. %30 TBP ile %52,47 özütlenme verimine erişen araştırmacılar özütlenme ajanı olarak aynı hacimsel derişimde TOA kullandıklarında %86,27 geri kazanım sağlamışlardır. Organik fazın toksik olmayan 1-dekanol ile modifiye edilmesi ile birlikte ayırma verimi %94,5'e ulaşmıştır. Araştırmacılar dekanol ilavesinin organik fazın polaritesini değiştirdiğini ve bu nedenle özütlenme veriminin iyi yönde etkilendiğini söylemişlerdir. Ayrıca yükleme oranlarının 0,5'den düşük olması nedeniyle 1:1 asit-amin kompleksi oluştuğu ifade edilmiştir (Raghuwanshi ve ark., 2018).

De ve diğerleri (2018) protokatesik asidin tepkimeli özütlenme ile ayırımı ve sürecin modellenmesi üzerine çalışmışlardır. Asit derişimi 0,001-0,01 mol/L aralığında iken özütlenme ajanı olarak seçilen TBP'nin derişim değerleri de 0,37-2,94 mol/L arısından seçilmiştir. Seyreltici olarak ayçiçek, soya ve susam yağları kullanılmıştır. Ayçiçek yağı kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel özütlenme işlemi ile ancak %8,16 mertebelerinde olan özütlenme verimi kimyasal özütlenme ile birlikte %93,40'lara kadar yükselmiştir. Ayrıca her bir seyreltici için asit ve TBP derişimindeki artışla birlikte özütlenme veriminde de artış gözlenmiştir. Çalışmada en yüksek verime ayçiçek yağı ile ulaşılmış olursa da diğer doğal çözücüler ile elde edilen özütlenme verimleri de gayet başarılı olmuştur. Aynı TBP derişim seviyesinde (2,94 mol/L) soya yağı ve susam yağı ile özütlenme verimleri sırasıyla %92,65 ve %89 olmuştur. Fiziksel özütlenmede yağların verim açısından sıralaması susam>soya>ayçiçek yağı iken tepkimeli özütlenme ile birlikte sıralama tam ters hal almıştır. Bu da işlem sırasında seçilecek organik faz

seyreltici seçiminin önemini ve süreç sırasında özütleme ajanı ve seyreltici arasındaki etkileşim farklılıklarını açıkça ortaya koymaktadır. (De ve ark., 2018).

Literatürde tartarik asidin sulu çözeltilerinden tepkimeli özütleme yöntemiyle ayrımı üzerine sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Şekil 2.1). Buna ek olarak literatürde tartarik asidin tepkimeli özütleme yöntemiyle sulu çözeltilerden ayrımı sırasında bitkisel yağların organik faz seyreltici olarak kullanıldığı henüz bir çalışma yoktur. Bu yüksek lisans tezi ile birlikte literatürdeki bu eksikliğin doldurulması amaçlanmıştır.

Bu yüksek lisans tezinde tartarik asidin TOA özütleme ajanı ile sulu çözeltilerden geri kazanımı sırasında bitkisel yağların (ayçiçek yağı, kanola yağı ve aspir yağı) organik faz çözücüsü olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Çalışmada yüksek saflıktaki tartarik asit ile hazırlanan sentetik sulu çözeltiler kullanılmıştır. Organik fazlar özütleme ajanının organik faz çözücülerinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Bitkisel yağlar ile elde edilen sonuçlar, literatürde işlem için en uygun organik faz çözücülerinden biri olarak gösterilen oktanol ile elde edilen bulgular ile karşılaştırılmıştır. Tez çalışması kapsamında çeşitli tepkimeli özütleme parametrelerinin (özütleme ajanı derişimi, asit derişimi, sıcaklık, pH, organik faz çözücü türü) etkileri incelenmiştir. Denge verileri kullanılarak özütleme verimi (%E), dağılım katsayısı (K_D), yükleme değeri (Z) ve kompleksleşme sabiti (K_E) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada çeşitli geri özütleme ajanları kullanılarak organik fazdaki tartarik asit ikinci sulu faza iletilmiştir. Bu tez çalışması ile birlikte bitkisel yağların tepkimeli özütleme işlemlerinde kullanılabilmesi ve yöntemin en büyük sorunu olan toksisiteyi azaltacağı ve maliyetin düşmesini sağlayacağı düşünülmektedir.

Tablo 2.1 Bitkisel yağların tepkimeli özütleme süreçlerinde organik faz seyrelticisi olarak kullanıldığı literatür yayınları

Asit	Özütlevici	Seyreltici	Kaynak
Laktik asit	Aliquat 336 N,N-dioktiloktan-1-amin Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Ayçiçek yağı	(Harington ve Hossain, 2008)
Propiyonik asit	Aliquat 336 N,N-dioktiloktan-1-amin Tri-n-bütül fosfat	Ayçiçek yağı	(Keshav ve ark., 2009)
İtakonik asit	Aliquat 336 Tri-n-bütül fosfat	Ayçiçek yağı	(Wasewar ve ark., 2011)
Pikolinik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Ayçiçek yağı Hint yağı	(Waghmare ve ark., 2011)
Sitrik asit	N,N-dioktiloktan-1-amin	Pirinç kepeği yağı Soya yağı Ayçiçek yağı Susam yağı	(Keshav ve ark., 2012)
Pikolinik asit Nikotnik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Soya fasülvəsi yağı	(Waghmare ve ark., 2013)
Fenolasetik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Benzen Heksanol Pirinç kepeği yağı	(Athankar ve ark., 2013)

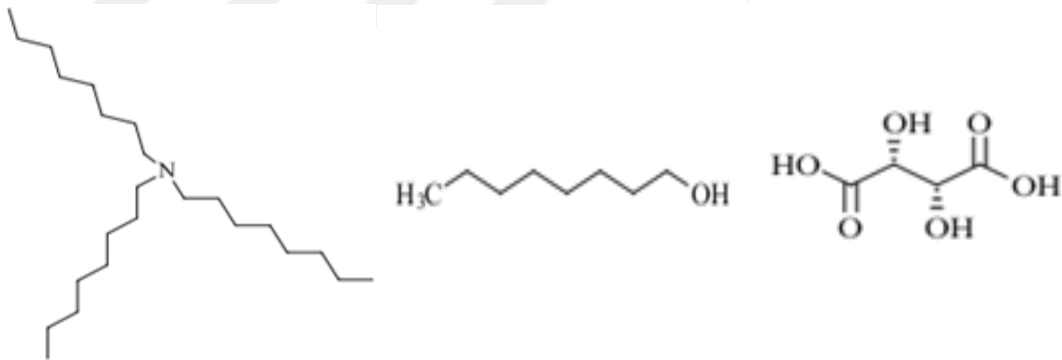
Tablo 2.1 Bitkisel yağların tepkimeli özütlenme süreçlerinde organik faz seyrelticisi olarak kullanıldığı literatür yayımları (devam)

Sitrik asit	Aliquat 336	Soya fasulyesi yağı Ayçiçek yağı Susam yağı Pirinç kepeği yağı	(Swarnkar ve ark., 2014)
Fumarik asit	Tridodesilamin (TDDA) Tribütülamın (TBA)	Kanola yağı Badem yağı Susam yağı	(Uslu ve ark., 2014)
Süksinik asit	Aliquat 336	Ayçiçek yağı Soya fasulyesi yağı n-bitanol	(Mekade ve Deshpande, 2015)
Püvik asit	Tribütülamın (TBA)	Pirinç kepeği yağı	(Pal ve ark., 2016)
Akrilik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Soya fasulyesi yağı Ayçiçek yağı Pirinç kepeği yağı	(Kar ve ark., 2017)
Formik asit	Alamine 336	Oktanol Ayçiçek yağı	(Martı, 2017)
Metilensüksinik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Susam yağı	(Waghmare ve ark., 2017)
Asetik asit	Tri-n-bütül fosfat (TBP)	Pirinç kepeği yağı	(Deshpande ve ark., 2017)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmada kullanılan %99 saflıktaki tartarik asit (TA) VWR firmasından temin edilmiştir. Tüm sulu çözeltiler Millipore Milli-Q Su Sistemi'nden alınan ultra saf su (USS) ve tartarik asit ile hazırlanmıştır. Özütleme ajanı trioktilamin (TOA), %98 saflıktaki uzun zincirli üçüncül amin, Acros Organics firmasından yerel bağlantılar aracılığıyla tedarik edilmiştir. Organik fazda özütleme ajanının viskozitesini düşürmek ve süreç maliyetini azaltmak için kullanılan çevre dostu seyrelticiler, bitkisel yağlar (kanola (Mutfağım), aspir (Shiffa Home), ayçiçek (Komili), mısır (Oruçoğlu), badem (Shiffa Home), fındık (Shiffa Home), susam (Shiffa Home) ve soya yağı (Oruçoğlu)) yerel pazarlardan temin edilmiştir. Doğal çözücüler ile elde edilen bulgular organik faz çözücüsü olarak literatürde en etkin çözücülerden biri olarak gösterilen oktanol ile elde edilenlerle kıyaslanmıştır. %99 saflıktaki oktanol yerli bağlantılar aracılığıyla Merck Co. firmasından temin edilmiştir. Trioktilamin, oktanol ve tartarik asidin kimyasal yapıları Şekil 3.1'de, özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Trioktilamin, oktanol ve tartarik asidin zincir yapısı (Anonymous, 2019d; 2019c; 2019b)

Tablo 3.1. Trioktilamin, oktanol ve tartarik asidin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Anonymous, 2011b; 2019a; 2019d; 2019c)

	Ttioktilamin	Oktanol	Tartarik asit
Görünüş	Berrak sarımtırak renkli sıvı	Berrak şeffaf renkli sıvı	Beyaz renkli katı
Moleküler formül	C ₂₄ H ₅₁ N	C ₈ H ₁₈ O	C ₄ H ₆ O ₆
Molekül ağırlığı	353,66 g/mol	130,23 g/mol	150,09 g/mol
Kaynama noktası	365,0°C	195°C	399°C
Yoğunluğu	0,8090 kg/m ³	0,824 kg/m ³	1,759 kg/m ³
Suda çözünürlük	Çözünmez	0,3 g/L	1330 g/L

Tablo 3.2. Deneylerde kullanılan cihazlar, markaları ve kullanım amaçları

Cihazlar	Markaları	Kullanım amacı
Hassas terazi	HR-250 AZ	Tartım
Su banyosu	Jeio Tech BS-21	Fazların teması
Santrifüj	VWR	Fazların ayrımı
HPLC	Agilent Technologies-1220 Infinity LC	Sulu fazdaki TA derişiminin tayini
Ultra saf su cihazı	Direct-Q 3UV	Sulu faz hazırlama
Manyetik karıştırıcı	MS300HS	Fazların hazırlanması
pH ölçer	VWP PH330i	Sulu faz pH değeri ölçümü



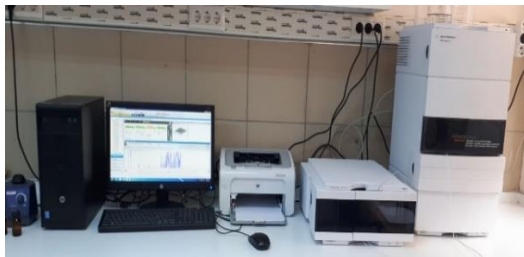
(A)



(B)



(C)



(C)



(D)

Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan cihazlar: (A) Ultra saf su cihazı, (B) Hassas terazi, (C) Santrifüj, (D) HPLC, (E) Çalkalamalı sıcak su banyosu

Başlangıç pH değerinin süreç verimine etkisinin incelendiği çalışmalarda kullanılan sulu fazların başlangıç pH değerleri Merck firmasından temin edilen NaOH ve HCl yardımıyla ayarlanmıştır. Geri özütleme çalışmasında sıyırma fazı için

kullanılan geri özütleme ajanları da (NaNO_3 , NaCl , NaOH , Na_2SO_4 , Na_2CO_3) Merck firmasından tedarik edilmiştir. Sulu fazdaki TA derişiminin titrasyon ile belirlenmesi sırasında NaOH ile birlikte kullanılan fenolfitaleyn indikatörü ise VWR firmasından edinilmiştir. Deneylerde kullanılan cihazlara ve görevlerine Şekil 3.2 ve Tablo 3.2’de yer verilmiştir.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Sulu faz hazırlama

Tartarik asidin sulu çözeltilerinin hazırlanmasında Eş. 3.1’den yararlanılmıştır. Tartarik asidin molekül ağırlığı ($150,09 \text{ g/mol}$), çözeltilinin son hacmi ve derişimi denklemde yerine yazılarak tartılması gereken katı TA miktarı belirlenmiştir. İlk olarak balon jojenin yarısı USS ile doldurulmuştur. Daha sonra hassas terazide kütlesi belirlenen katı TA, balon jojeye eklenmiş ve kaptaki USS içinde çözülmüştür. Tamamen çözünme gerçekleşikten sonra hacim çizgisine kadar balon jojeye USS ilave edilmiştir. Hazırlanan çözeltideki başlangıç TA derişimi titrasyon yöntemi ile tayin edilmiştir.

$$m_{(g)} = M_{A(g)} \times M_{(mol/L)} \times V_{(L)} \quad (3.1)$$

3.2.2. Organik faz hazırlama

Organik fazların hazırlanmasında ilk olarak Acros Organics firmasından temin edilen TOA kimyasalının derişimi Eş. 3.2 kullanılarak belirlenmiştir. Özütleme ajanının yoğunluğu ($0,8090 \text{ kg/cm}^3$), saflığı (%97) ve molekül ağırlığı ($353,66 \text{ g/mol}$) yerine yazılarak stok derişim $2,22 \text{ mol/L}$ olarak hesaplanmıştır.

$$M_{(mol/L)} = \frac{d \times \% \text{ wt} \times 1000}{M_A} \quad (3.2)$$

İstenen derişimlere sahip organik fazların hazırlanması sırasında Eş. 3.3 kullanılmıştır. M_1 ve V_1 stok veya ticari özütleme ajanının derişimini ve ondan alınması gereken hacmi ifade ederken, M_2 ve V_2 de hazırlanması istenen çözeltilinin derişimi ve hacmidir. Toplam organik faz hacminden eklenen özütleme ajanı hacmi çıkarılarak özütleme ajanının içinde çözüldüğü seyrelticinin hacmi hesaplanmıştır. Organik faz

hacmi hazırlanırken sulu fazda olduğu gibi kaba ilk olarak bir miktar seyreltici konur ve manyetik karıştırıcı yardımıyla özütleme ajanı organik faz seyreltici içinde çözünür. Homojen karışım elde edildikten sonra yine sulu fazda olduğu gibi kap, hacim çizgisine kadar organik faz çözücüsü veya seyreltici ile tamamlanır.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2 \quad (3.3)$$

3.2.3. Analiz ve hesaplama

Süreç parametrelerinin hesaplanabilmesi ve başarısının değerlendirilebilmesi için sulu fazdaki TA derişiminin analiz edilmesi gerekmektedir. Çalışmada gerek sulu fazların başlangıç TA derişimleri gerekse de özütleme işlemi sonrası kalan TA derişimleri 0,1 N NaOH çözeltisi ve fenolfitaleyin indikatörü kullanılarak asit-baz titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Titrasyon ile derişim tayini sırasında ilk olarak 250 mL'lik erlenlere yaklaşık 100 mL saf su ve birkaç damla fenolfitaleyin eklenir. Mikropipet yardımıyla sulu faz numunelerinden 1 mL (V_{H_2T}) erlene aktarılır ve erlenin yavaş bir şekilde sallanmasıyla birlikte sulu karışım büret altında karıştırılmaya başlanır. Büret üzerinden başlangıç hacim seviyesi not edilir ve bürette bulunan 0,1 N NaOH (C_{NaOH}) çözeltisinin damla damla erlene eklenmesi için büret musluğu açılır. Erlenindeki sulu çözeltinin rengi kalıcı olarak açık pembe oluncaya kadar NaOH çözeltisi eklenir. Kalıcı açık pembe renge ulaşılması sonucunda musluk kapatılır ve harcanan NaOH çözeltisi (V_{NaOH}) büret üzerinden hesaplanır.

Tez çalışmasında her bir deney ve numune analizi en az ikişer kere tekrar edilmiştir. Eklenen NaOH hacmi belirlendikten sonra Eş. 3.4'ten yararlanılarak numunedeki TA derişimi (C_{H_2T}) hesaplanmıştır. Eşitliğin sağ tarafı analiz sırasında eklenen bazın mol sayısının asidin mol sayısına eşit olması gerekmektedir. Sodyum hidroksit bir hidroksil grubuna sahipken TA iki karboksil grubuna sahiptir. Bu sebeple sodyum hidroksitin (NaOH) mol sayısının 2 ile çarpılması gerekir. Eşitliğin sol tarafı ise asidin mol sayısını verir.

$$C_{H_2T} \times V_{H_2T} = 2 \times C_{NaOH} \times V_{NaOH} \quad (3.4)$$

Sulu fazın başlangıç ve işlem sonrası hacim ve derişim değerleri ($V_{\text{sulu,b}}$, $V_{\text{sulu,s}}$, $C_{\text{H}_2\text{T,b}}$, $C_{\text{H}_2\text{T,s}}$) kullanılarak organik faza aktarılan TA, mol cinsinden hesaplanabilir. Transfer edilen TA mol miktarının organik faz hacmine (V_{org}) bölünmesi ile birlikte organik fazdaki TA derişimi ($C_{\text{H}_2\text{T,org}}$) hesaplanmış olur (Eş. 3.5).

$$C_{\text{H}_2\text{T,b}} \times V_{\text{sulu,b}} - C_{\text{H}_2\text{T,s}} \times V_{\text{sulu,s}} = C_{\text{H}_2\text{T,org}} \times V_{\text{org}} \quad (3.5)$$

Çalışmada başlangıç organik ve sulu faz hacimleri eşit olarak alınmıştır. İşlem sonrasında da fazlarda hacimlerdeki değişimin ihmal edilebilir ölçülerde olduğu kabul edilmiştir. Bu sebeple Eş. 3.5'teki hacimler birbirini iptal edebilir ve bu sebeple başlangıç sulu faz asit derişimi işlem sonu sulu faz asit derişimi ile organik faz asit derişiminin toplamına eşit olur. Buradan da organik faz TA derişimi mol/L cinsinden belirlenebilir.

DeneySEL çalışmalarla elde edilen veriler kullanılarak dağılım katsayısı (K_D), özütleme verimi (%E), yükleme oranı (z) değerleri hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{C_{\text{H}_2\text{T,org}}}{C_{\text{H}_2\text{T,s}}} \quad (1.5)$$

$$E(\%) = \frac{C_{\text{H}_2\text{T,org}}}{C_{\text{H}_2\text{T,b}}} \times 100 = \frac{K_D}{1+K_D} \quad (1.6)$$

$$z = \frac{C_{\text{H}_2\text{T,org}}}{R_3N_{\text{,org}}} \quad (1.7)$$

3.2.4. İleri özütleme çalışmaları

İleri özütleme deneyleri, sulu ve organik fazların belirli hacimlerde alınıp erlenmeyerlere aktarılması ve sabit sıcaklık ve çalkalama hızında su banyosunda temas ettirilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların tamamında eşit hacimlere sahip sulu ve organik fazlar kullanılmıştır. Tüm çalkalama işlemleri 150 rpm hızda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık etkisinin incelendiği deneyler haricinde tüm deneyler 298 K sıcaklıkta yürütülmüştür. Kinetik çalışmaların haricinde tüm deneylerde fazlar 2 saat boyunca temas ettirilmişlerdir. Deneyler en az iki kere tekrarlanmış ve verilerin ortalamaları alınarak hesaplamalar yerine getirilmiştir. Dengeye ulaşan numuneler

santrifüj tüpüne alınmıştır. Bir süre beklendikten sonra keskin ve berrak bir faz ayrımı gözlenen numunelerden sulu faz dikkatli bir şekilde alınmıştır. Faz ayrımının keskin olmadığı numuneler 6500 rpm hızda 5 dakika boyunca santrifüj edilmiş ve faz ayrımı elde edilmiştir. Tüpün alt kısmındaki sulu faz dikkatli bir şekilde alınıp analiz edilmek üzere saklanmıştır. Çalışmada her numune en az iki kere analiz edilmiştir.

3.2.4.1. Sulu faz pH değeri etkisi

Sulu faz pH değerinin etkisi 0,6 mol/L derişime sahip TA çözeltisi ve 0,6 mol/L derişime sahip TOA içeren organik fazlar kullanılarak irdelenmiştir. Sulu çözeltinin doğal pH değerinin 1,42'ye eşit olduğu görülmüştür. Sulu faz pH değeri etkisi pH=1-6 aralığında izlenmiştir. Sulu çözeltilerin pH değerleri 10 M NaOH çözeltisi ve saf HCl kullanılarak ayarlanmıştır. Organik fazda özütleme ajanı ile birlikte bulunan kanola yağı ve oktanol seyreltici görevi görmüştür. Sulu fazdaki TA miktarı HPLC yöntemiyle belirlenmiştir.

3.2.4.2. Temas süresi tayini ve kinetik çalışmalar

Tartarik asidin tepkimeli özütleme ile sulu fazdan organik faza transferi için gerekli sürenin tayin edildiği deneylerde yine 0,6 mol/L sulu TA çözeltisi ve 0,6 mol/L TOA derişimine sahip organik fazlar kullanılmıştır. Organik faz seyreltici olarak kanola yağı kullanılmıştır. Fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm karıştırma hızında temas ettirilirken 5 saat boyunca önceden belirlenmiş sürelerde numuneler çalkalamalı su banyosundan alınmış ve sulu fazlar TA derişimi için analiz edilmiştir. Sulu fazın içerisindeki TA derişimi titrasyon yöntemi ile analiz edilmiştir.

3.2.4.3. Sıcaklık etkisi ve termodinamik çalışmalar

Sıcaklık değerinin tepkimeli özütleme ile ayırma verimine etkisi 298, 318 ve 338 K sıcaklıklarında araştırılmıştır. Çalışmalarda sulu faz derişimleri 0,2-1,0 mol/L arasında değiştirilmiş, organik fazdaki TOA derişimi ise 0,6 mol/L olarak sabit tutulmuştur. Organik faz çözücüsü olarak kanola yağı seçilirken elde edilen sonuçlar oktanol ile ulaşılan bulgularla karşılaştırılmıştır.

3.2.4.4. Asit ve özütleme ajanı derişimi etkisi

Tezde gerek özütleme ajanı (TOA) gerekse de tartarik asit (TA) derişimi 0,2 ile 1,0 mol/L aralığında beş derişim seviyesinde çalışılmıştır. Sulu faz TA derişimi endüstri ve literatürdeki üretim ve atık su ortamları dikkate alınarak belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar haricindeki deneylerde olduğu gibi fazlar 2 saat boyunca temas ettirilmiştir. Sulu fazların başlangıç pH değerleri ayarlanmadan bırakılmıştır. Deneysel çalışmaların tamamlanması ile birlikte sulu fazların TA derişimi belirlenmiştir. Veriler kullanılarak çeşitli parametreler hesaplanmış ve derişim etkisi incelenmiştir.

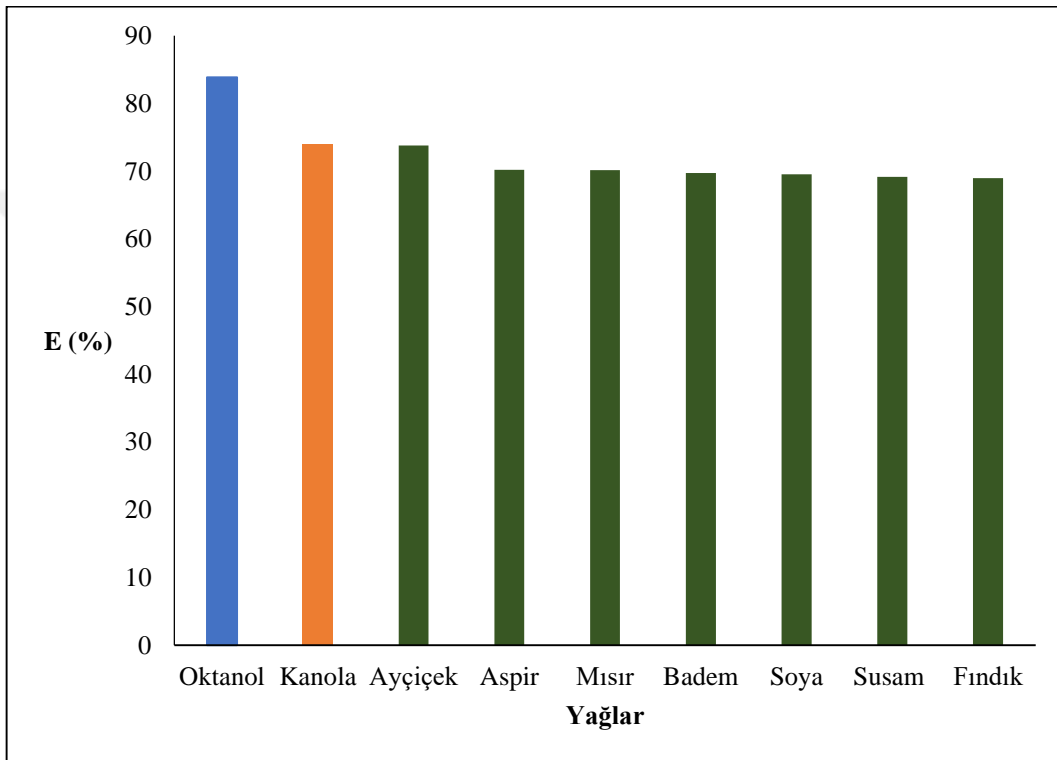
3.2.5. Geri özütleme çalışmaları

İleri özütleme işleminde organik faza aktarılan tartarik asidin bu ortamdan ikinci sulu faza aktarımı geri özütleme çalışmaları kapsamında incelenmiştir. Deneylerde sürecin ilk aşamasında elde edilen organik fazlar kullanılmıştır. Benzer koşullara sahip özütleme süreçleri aynı anda yürütülmüş ve işlem sonunda organik fazlar toplanmış ve geri özütlemeye kullanılan stok organik çözelti elde edilmiştir. Organik fazlar başlangıç TA ve TOA derişimlerinin sırasıyla 0,4 mol/L ve 1,0 mol/L olduğu ileri özütleme işlemleri sonucunda elde edilmiştir. Organik faz çözücüsü olarak kanola yağı ve oktanol kullanılmıştır. Laktik asidin geri özütlenmesi sırasında beş farklı geri özütleme ajanı (NaOH, NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃ ve NaNO₃) test edilmiştir. Sulu çözeltilerin tamamı USS kullanılarak hazırlanmıştır. Sodyum sülfatın suda çözünürlüğü düşük olduğu için yalnızca 0,9 mol/L derişim seviyesinde çalışılmıştır. Onun haricinde sulu çözeltilerde tüm geri özütleme ajanlarının başlangıç derişimleri 1,0 ve 2,0 mol/L olarak ayarlanmıştır. İkinci sulu faza aktarılan TA miktarı HPLC ile belirlenmiştir. Veriler kullanılarak en etkin geri özütleyici belirlenirken işlemin başarı seviyesi de ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tezinin bu bölümünde çalışma kapsamında elde edilen veriler kullanılarak grafikler ve tablolar hazırlanmıştır. Bu araçların kullanımı ve literatürdeki çalışmaların desteği ile bulgular incelenmiş ve yorumlanmıştır. Bu kapsamda birtakım karşılaştırmalar yapılırken çeşitli değişkenlerin sürece etkileri de irdelenmiştir.

4.1. Çözücü Seçimi



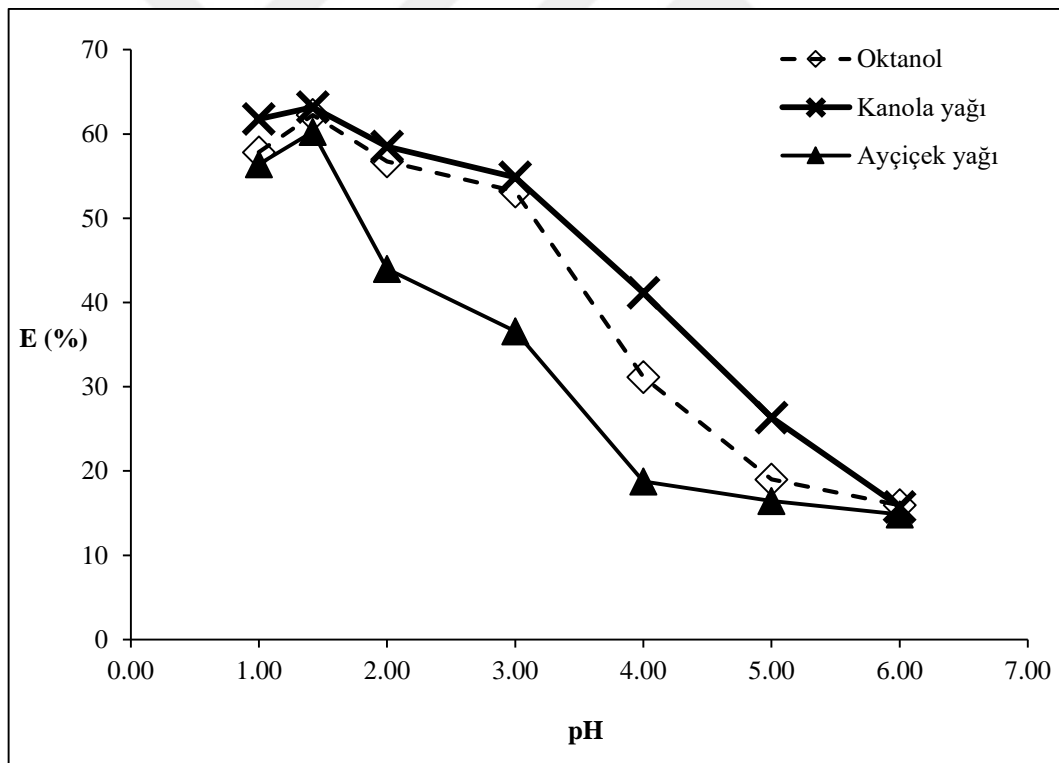
Şekil 4.1. Tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine çözücü türü etkisi ($[TA]_0=0,4$ mol/L, $[TOA]_0=0,6$ mol/L)

Bu tez çalışmasında seyreltici olarak hem toksisiteyi hem de maliyeti düşürebilecek bitkisel yağlar organik faz seyreltici olarak test edilmişlerdir. Sekiz farklı bitkisel yağ (aspir yağı, ayçiçek yağı, kanola yağı, mısır yağı, badem yağı, susam yağı, fındık yağı ve soya yağı) ile organik fazlar hazırlanmıştır. Deneyler 0,4 mol/L TA derişimine sahip sulu ve 0,6 mol/L TOA derişimine sahip organik fazlar kullanılarak 298 K ve 150 rpm şartlarında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de görüldüğü üzere bitkisel yağların tepkimeli özütleme verimleri karşılaştırıldığında kanola yağı > ayçiçek yağı > aspir yağı > mısır yağı > badem yağı > soya yağı > susam yağı > fındık yağı sıralaması elde edilmiştir. Kanola yağı ile elde edilen verim %73,94 iken fındık yağı ile elde edilen verim %68,74 olarak bulunmuştur (Şekil 4.1). Bitkisel yağlar ile oldukça birbirlerine

yakın verimlere ulaşılmıştır. En yüksek verim kanola yağı ile elde edilmiştir. Kanola yağının ayçiçek yağı takip etmiştir. Ayçiçek yağının gıda sektöründe yaygın kullanımı ve önemli miktardaki üretime karşın ülkemizdeki ithal kalemlerden biri olması, organik faz çözücüsü olarak kullanımı için kullanımı sorun teşkil etmektedir. Bulgular literatürde sıkça kullanılan etkin çözücülerden biri olan oktanol ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

4.2. Sulu Faz pH Değeri Etkisi

Tepkimeli özütleme işleminde TOA gibi üçüncül aminler asitlerin iyonlarına ayrılmamış formları ile iki faz arasında ara yüzeyde H-bağı kurarak veya iyon çifti oluşturarak hedef maddeyi organik faza transfer ederler. Bu sebeple karboksilik asitlerin tepkimeli özütlenmesinde pH değeri oldukça önemli bir etkiye sahiptir (Canari ve Eyal, 2003).



Şekil 4.2. Başlangıç sulu faz pH değerinin tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[TOA]_0=0,6$ mol/L, $[TA]_0=0,6$ mol/L)

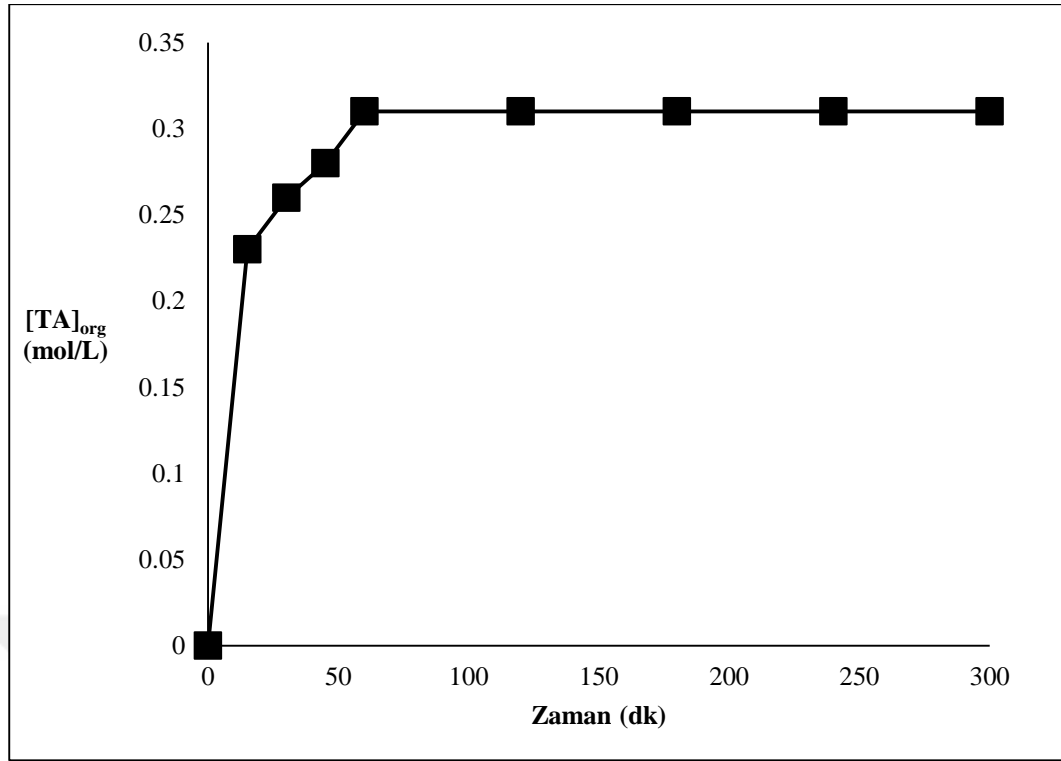
Tartarik asit iki karboksil grubuna sahip olduğu için iki pKa değerine sahiptir. Tartarik asidin ayrışma sabiti değerleri $pK_{a1}=3,01$ ve $pK_{a2}=4,38$ 'dir. Tartarik asit pH değerine bağlı olarak sulu çözeltilerde H_2T , HT^- ve T^{2-} olmak üzere üç farklı formda bulunur.

Çalışmada çözelti başlangıç pH değeri etkisi pH=1,0-6,0 aralığında çalışılmıştır. Çözelti pH değerlerinin incelendiği çalışmalarda 0,6 mol/L TA derişimine sahip sulu çözeltiler kullanılmıştır. Bu sulu fazların pH değerlerinin pH=1,42'ye eşit olduğu tespit edilmiştir. Bu değerin pKa₁ ve pKa₂ değerlerinden küçük olması nedeniyle sulu fazdaki tartarik asidin büyük bir kısmı H₂T formunda bulunur. Bu da zaten üçüncül amin özütleme ajanının tepkime verebildiği tartarik asit formudur. Deneyleerde 0,6 mol/L TOA derişimine sahip organik fazlar kullanılmıştır.

Şekil 4.2'ye göre çalışılan üç organik faz seyreltici için de çözelti pH değeri arttıkça özütleme verimi azalmıştır. Bunun en büyük nedeninin çözelti pH değeri ile birlikte sulu fazda artan iyonlaşmış tartarik asit miktarı olduğu tahmin edilmektedir. Üç seyreltici için de en yüksek özütleme verimi sulu fazın doğal pH değerinde elde edilmiştir. Kanola yağı ile %63,18 (K_D=1,72), oktanol ile %62,26 (K_D=1,65), ayçiçek yağı ile %60,25 (K_D=1,52) özütleme verimi elde edilmiştir. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere sulu fazın doğal pH değerinden daha düşük olan pH=1,0 durumunda geri kazanım verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun çözelti pH değerinin düşürülmesinde kullanılan hidroklorik asidin özütleme ajanı ile etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.3. Denge Süresinin Tespiti

Tepkimeli özütleme yöntemi ile gerçekleştirilen ayırma işlemlerinin denge sürelerinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde TOA özütleme ajanının kanola yağı ile seyreltilmesi ile hazırlanan 0,6 mol/L derişime sahip organik fazlar ve 0,6 mol/L TA derişime sahip sulu çözeltiler kullanılmıştır. Fazlar çalkalamalı su banyosunda 5 saat boyunca 150 rpm hız ve 298 K sıcaklıkta temas ettirilmişlerdir. Şekil 4.3'te sistemin 60 dakikada dengeye ulaştığı görülmektedir.



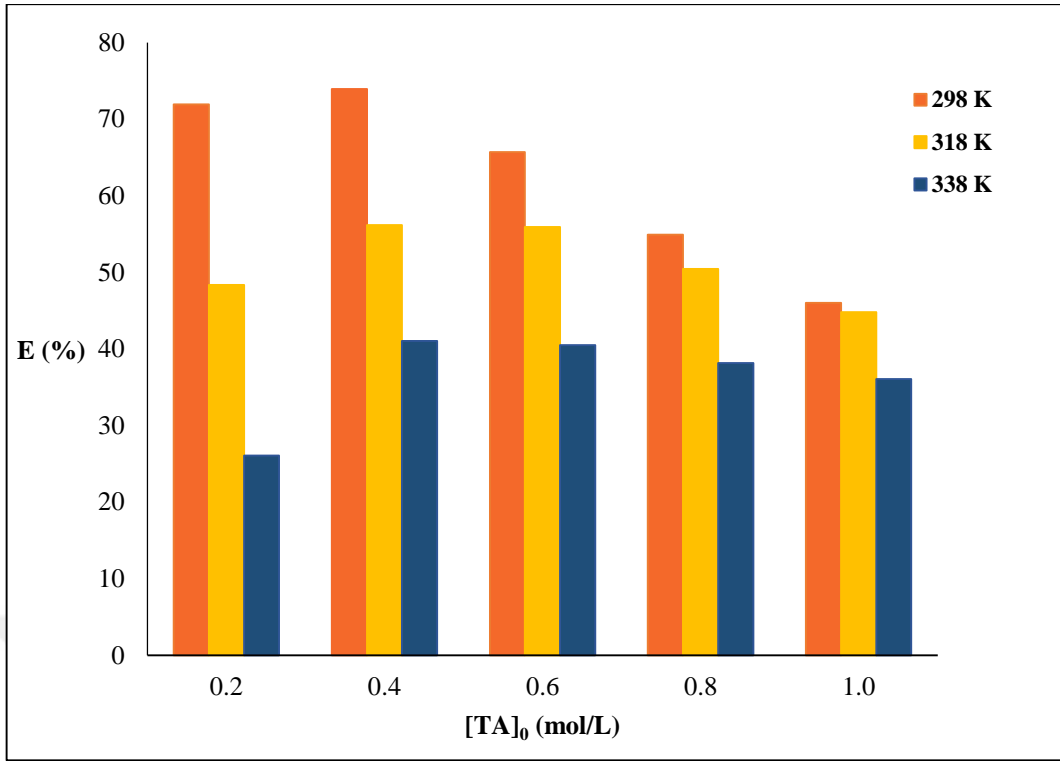
Şekil 4.3. Tartarik asidin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi (Çözücü: Kanola yağı, Özütleyici: TOA)

4.4. Sıcaklık Etkisi

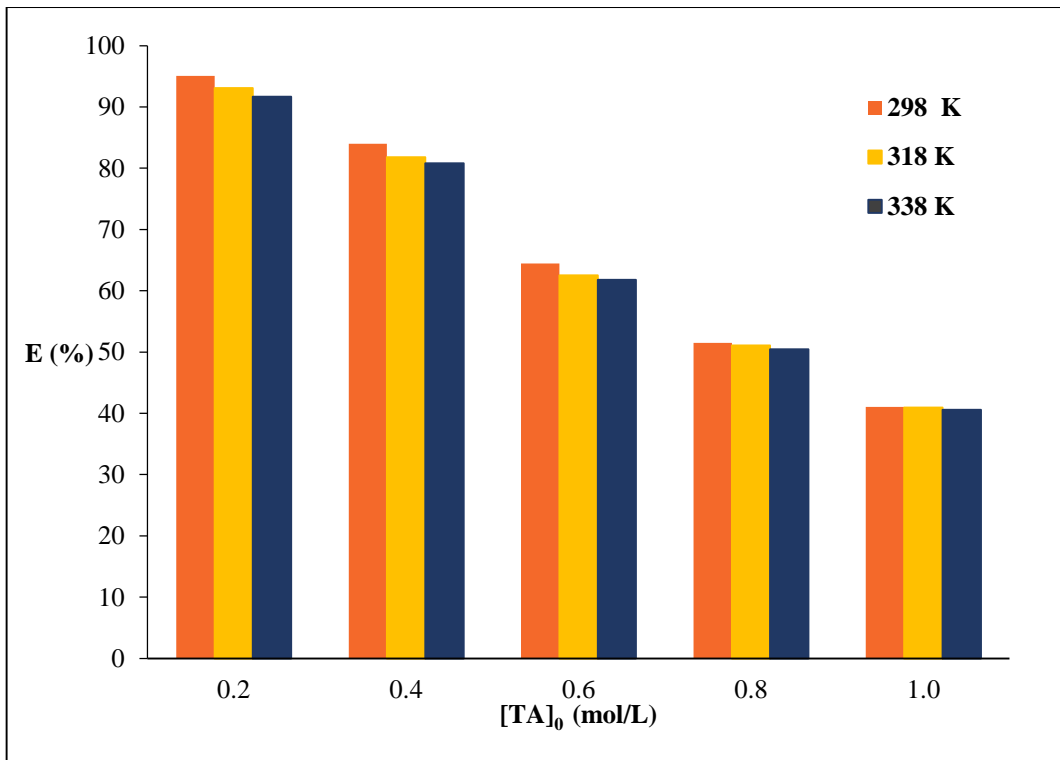
Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerde organik faz çözücüsü olarak oktanol ve kanola yağı kullanılmış ve etki 298, 318 ve 338 K sıcaklıklarında incelenmiştir. Organik fazın derişimi 0,6 mol/L olarak sabit tutulurken sulu faz derişimi 0,2-1,0 mol/L arasında değiştirilmiştir.

Araştırmacılar tepkimeli özütleme işleminin proton transferi veya hidrojen bağı oluşumu içerdiğini ve bu nedenle ekzotermik bir süreç olduğunu belirtmişlerdir. Bunun yanında kompleks oluşumunun sistemi daha düzenli hale getirdiğini ve sıcaklık artışı ile entropinin azaldığını belirtmişlerdir (Tamada ve King, 1990; Hong ve ark., 2001).

Şekil 4.4 ve 4.5 her iki çözücü için de sıcaklıkla birlikte geri kazanım verimlerinin düştüğünü göstermektedir. En yüksek geri kazanım verimlerine 298 K sıcaklığında ulaşılmıştır. Tesir, oktanol için ihmal edilebilir boyutlarda iken kanola yağı için özellikle düşük TA derişimlerinde kayda değer ölçüde olmuştur. Bulgular literatürdeki araştırmacıların sonuç ve yorumları ile uyum içerisindedir (Hong ve ark., 2001; Rewatkar ve ark., 2016).



Şekil 4.4. Sıcaklığın tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Kanola yağı, [TA]₀=0,2-1,0 mol/L)



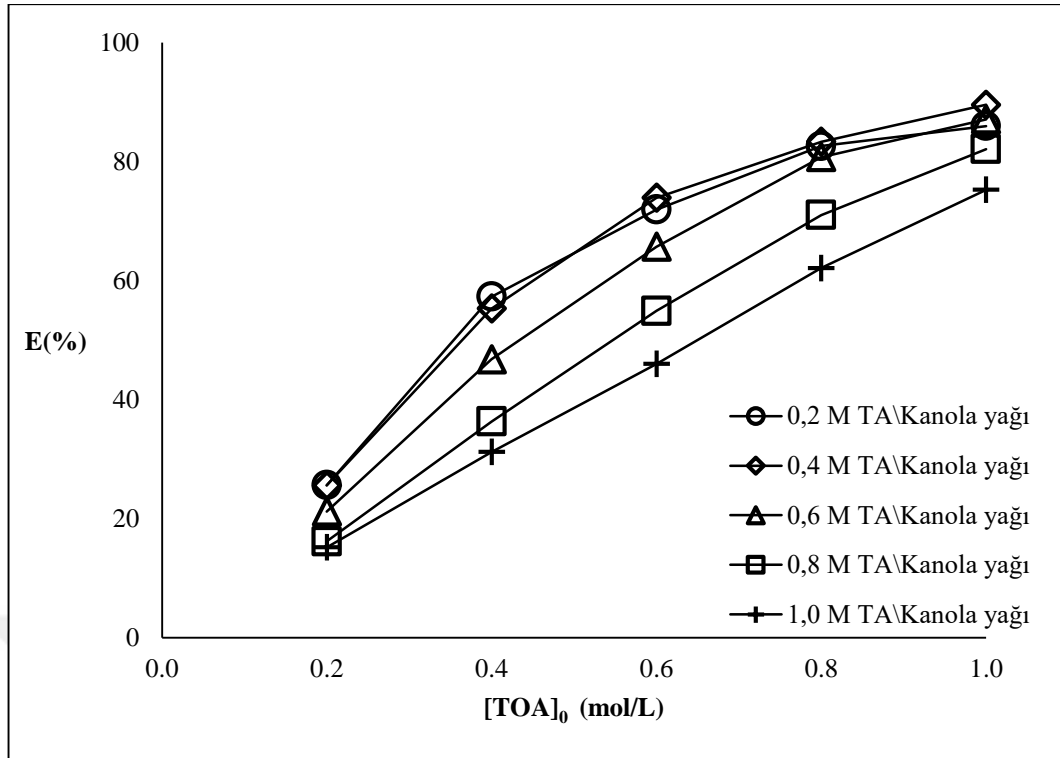
Şekil 4.5. Sıcaklığın tartarik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Oktanol [TA]₀=0,2-1,0 mol/L)

4.5. Asit ve Amin Başlangıç Derişimi Etkisi

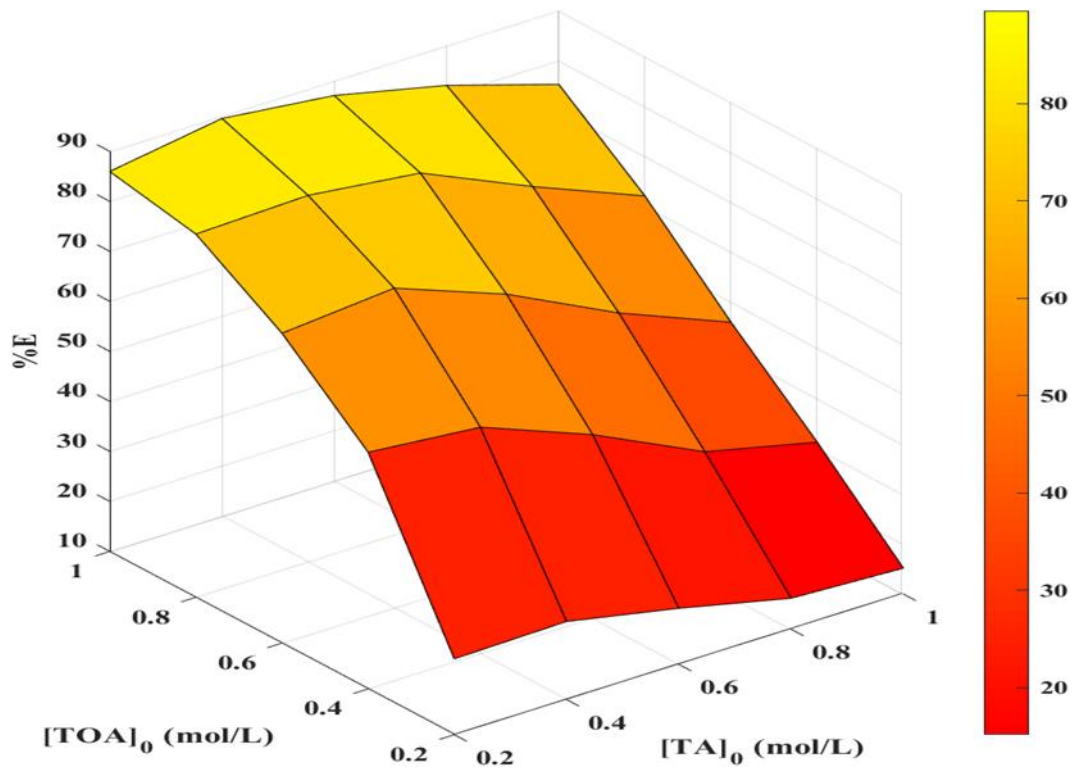
Tepkimeli özütleme ile geri kazanım veriminin süreç bileşenlerinin türlerinden ve başlangıç derişimlerinden önemli ölçüde etkilendiği tezin kaynak araştırması bölümünde belirtilmiştir. Çalışmada hem TA hem de TOA başlangıç derişimleri 0,2-1,0 mol/L arasındaki değerlerde incelenmiştir. Organik faz seyreltici olarak kanola yağının veya oktanolün kullanıldığı özütleme deneyleri 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür.

Kanola yağının organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı tepkimeli özütleme deneylerinde elde edilen bulgular Şekil 4.6-4.8’de gösterilmiştir. Çalışılan başlangıç TA derişim seviyelerinde artan TOA derişimleri ile birlikte geri kazanım verimleri artmıştır. 0,2 ve 0,4 mol/L TA derişim seviyelerinde elde edilen verimler hemen hemen aynı olmuştur. Daha yüksek TA derişimlerinde ise artan asit derişimi ile birlikte özütleme yüzdeleri azalmıştır. Uç TOA derişimlerinde (0,2 veya 1,0 mol/L) farklı asit derişimlerinde elde edilen verimler birlerine yakın olmuştur. Bu sebeple başlangıç asit derişimi etkisi 0,4-0,8 mol/L TOA aralığında net bir şekilde gözlenebilmiştir. Kanola yağının organik faz çözücüsü olduğu çalışmalar sonucunda elde edilen en yüksek verim %89,55 ($K_D=8,57$) olmuş ve 1,0 mol/L TOA ve 0,4 mol/L TA derişim seviyelerinde elde edilmiştir. Beklenildiği üzere en düşük ayırma yüzdesine (%15,18 $K_D=0,18$) de 0,2 mol/L TOA ve 1,0 mol/L TA derişim seviyelerinde erişilmiştir. Çalışmalardan elde edilen sonuç ve eğilimler literatür ile uyum içerisindedir.

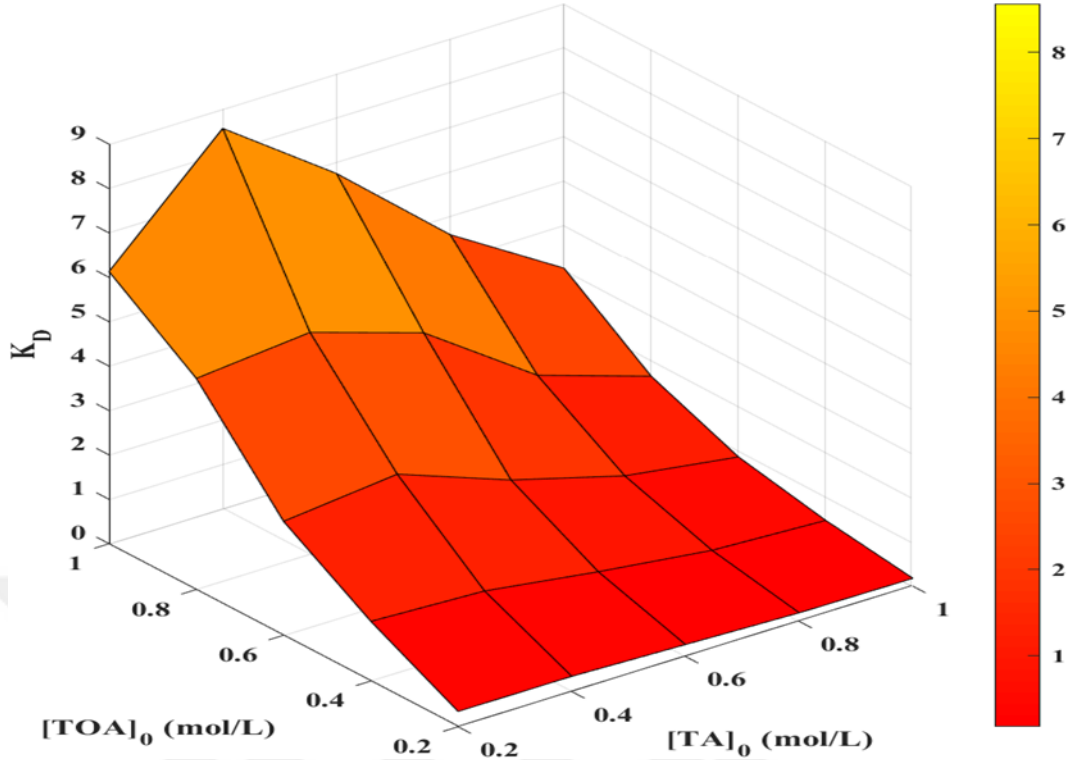
Şekiller 4.6-4.8’de görüldüğü üzere azalan asit derişimi ile birlikte %E ve K_D değerleri artmıştır. Bu sonuç literatüründeki tepkimeli özütleme çalışmalarında, özellikle inert çözücülerle elde edilen eğilimler ile uyum içerisindedir.



Şekil 4.6. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Kanola yağı)

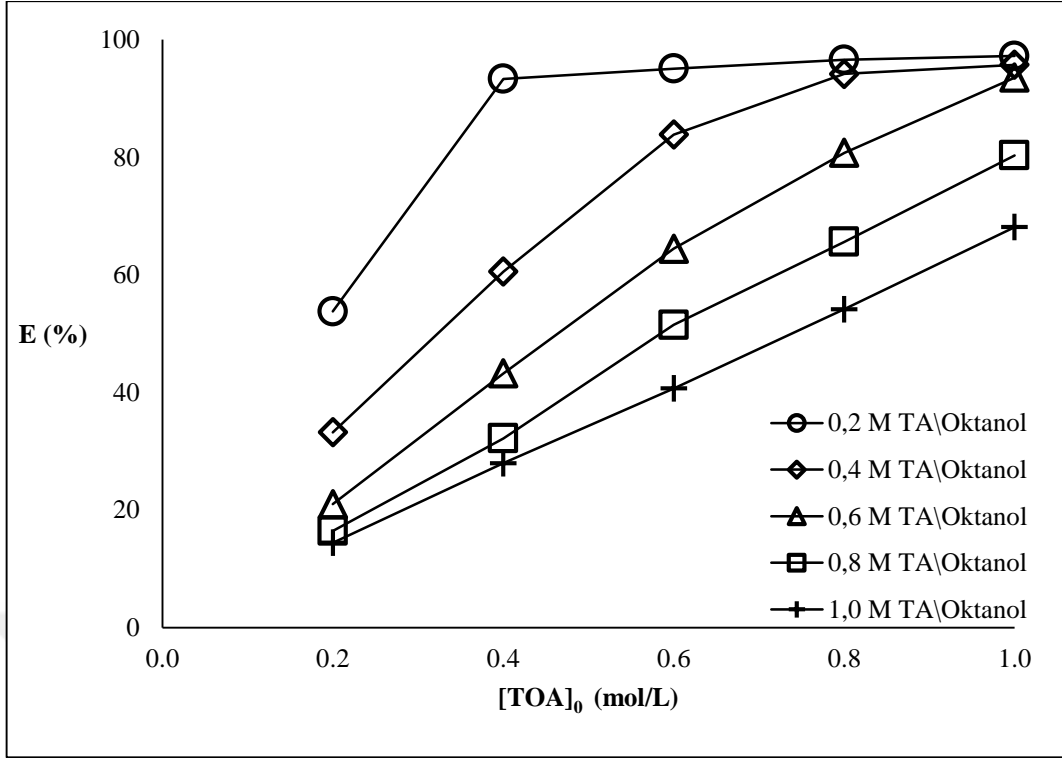


Şekil 4.7. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3 boyutlu gösterim) (Çözücü: Kanola yağı)

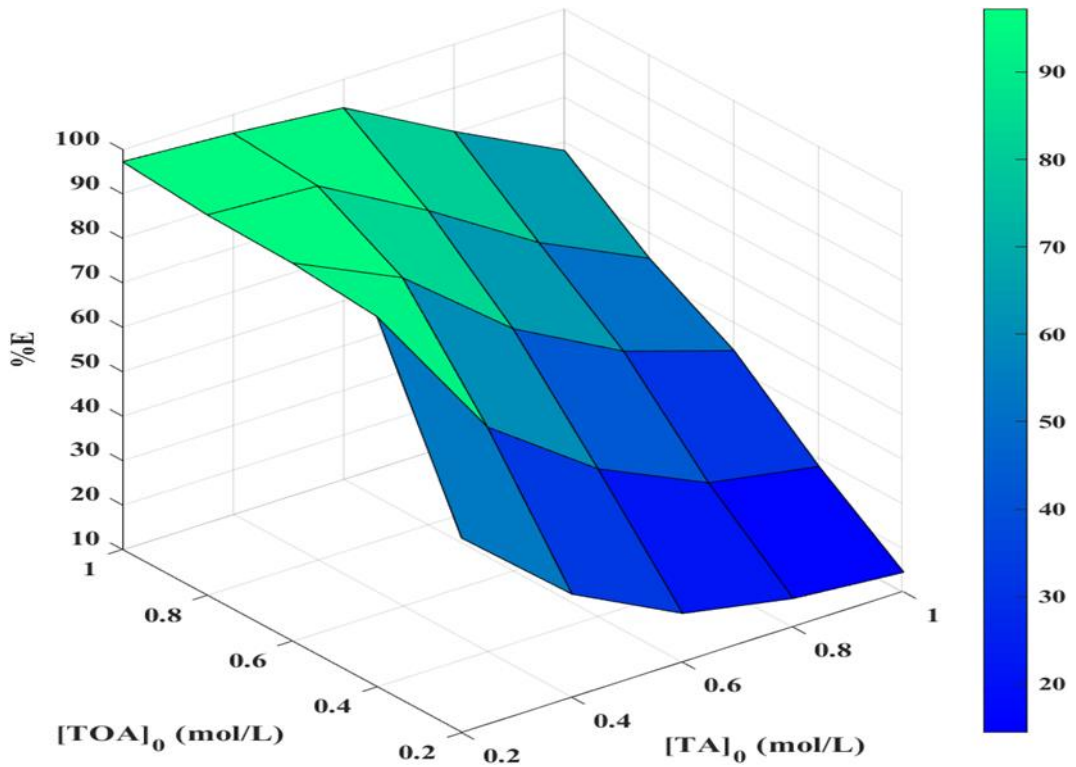


Şekil 4.8. Başlangıç TA ve TOA derişiminin dağılım katsayısına etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Kanola yağı)

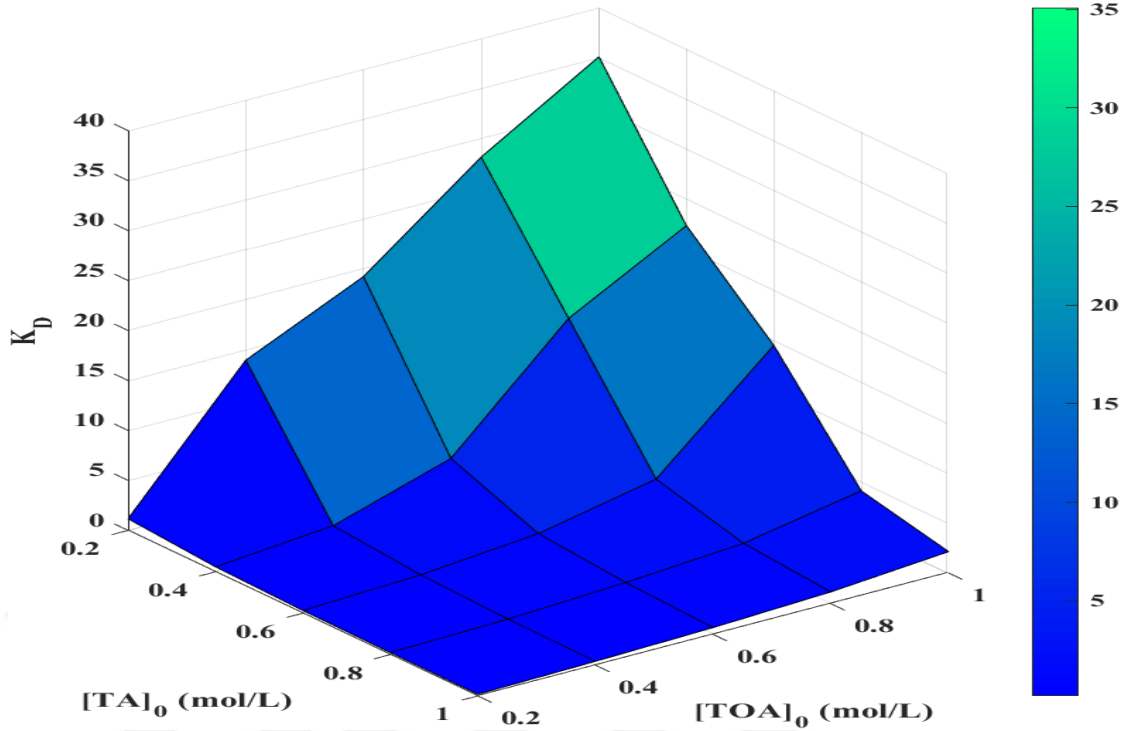
Literatürde en etkili organik faz çözücülerinden biri olarak gösterilen oktanol ile tartarik asidin tepkimeli özütlenmesi sırasında elde edilen sonuçlar ve eğilimler Şekil 4.9-Şekil 4.11’de verilmiştir. Oktanol içinde karboksilik asit ve üçüncül amin derişimleri ile elde edilen eğilimleri kanola yağı ile elde edilenlerle benzerlik göstermiştir. Aradaki tek fark derişim etkisinin oktanol ile daha net bir şekilde gözlemlenebilmesidir. Buna göre ayırma verimleri artan asit derişimi ile azalırken özütleme ajanı miktarı ile birlikte artmıştır. Tesir tüm asit ve amin derişimlerinde açık bir şekilde gözlenmiştir. Ayırma yüzdesindeki artış 0,6-1,0 mol/L aralığındaki asit derişimlerinde hemen hemen doğrusal bir eğilim göstermiştir. Ulaşılan en yüksek geri kazanım verimi %97,23 ($K_D=35,09$) olarak 0,2 mol/L TA ve 1,0 mol/L TOA derişimlerinde elde edilmiştir. Oktanol ile erişilen en düşük verim %14,44 ($K_D=1,16$) olmuştur. Sonuçlar literatürde TA ile gerçekleştirilmiş tepkimeli özütleme çalışmaları ile uyumludur (Inci ve ark., 2011; Sharma ve ark., 2017)



Şekil 4.9. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Oktanol)

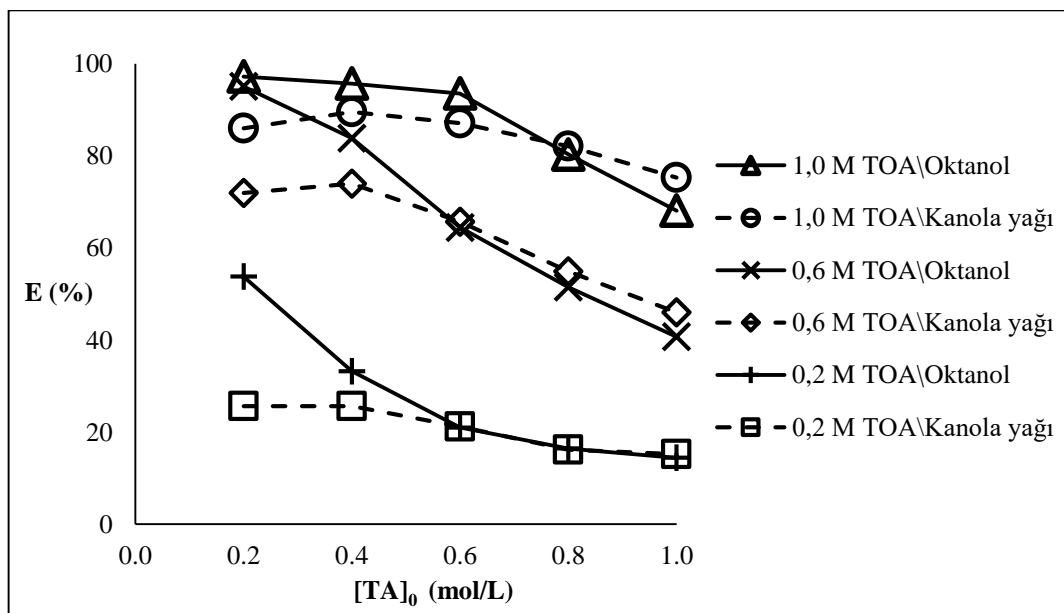


Şekil 4.10. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)



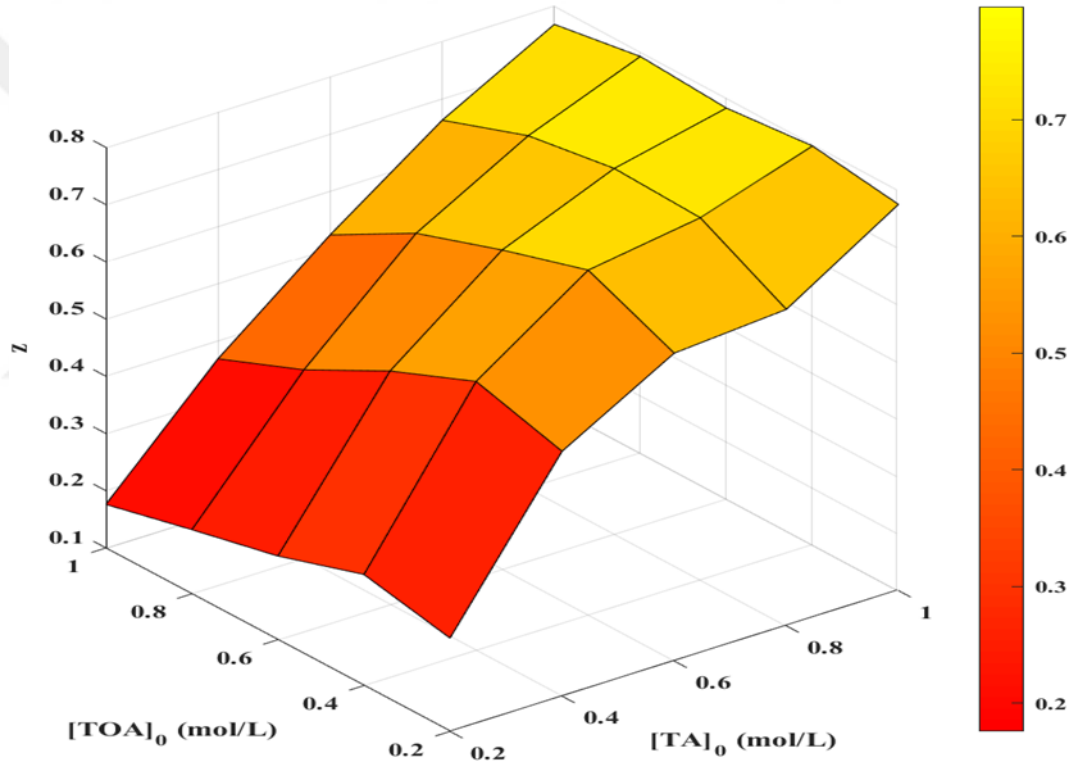
Şekil 4.11. Başlangıç TA ve TOA derişiminin dağılım katsayısına etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)

Her iki çözücü ile elde edilen bulgular karşılaştırıldığında benzer sonuçlar ve eğilimler görülmüştür (Şekil 4.12). Her iki çözücü ile özütleme verimleri artan TA derişimi ile azalırken artan TOA miktarı ile birlikte artmıştır. En yüksek geri kazanım verimi 1,0 mol/L TOA derişim seviyesinde kanola yağı ile 0,4 mol/L, oktanol ile 0,2 mol/L TA derişime sahip sulu çözeltilerle elde edilmiştir.

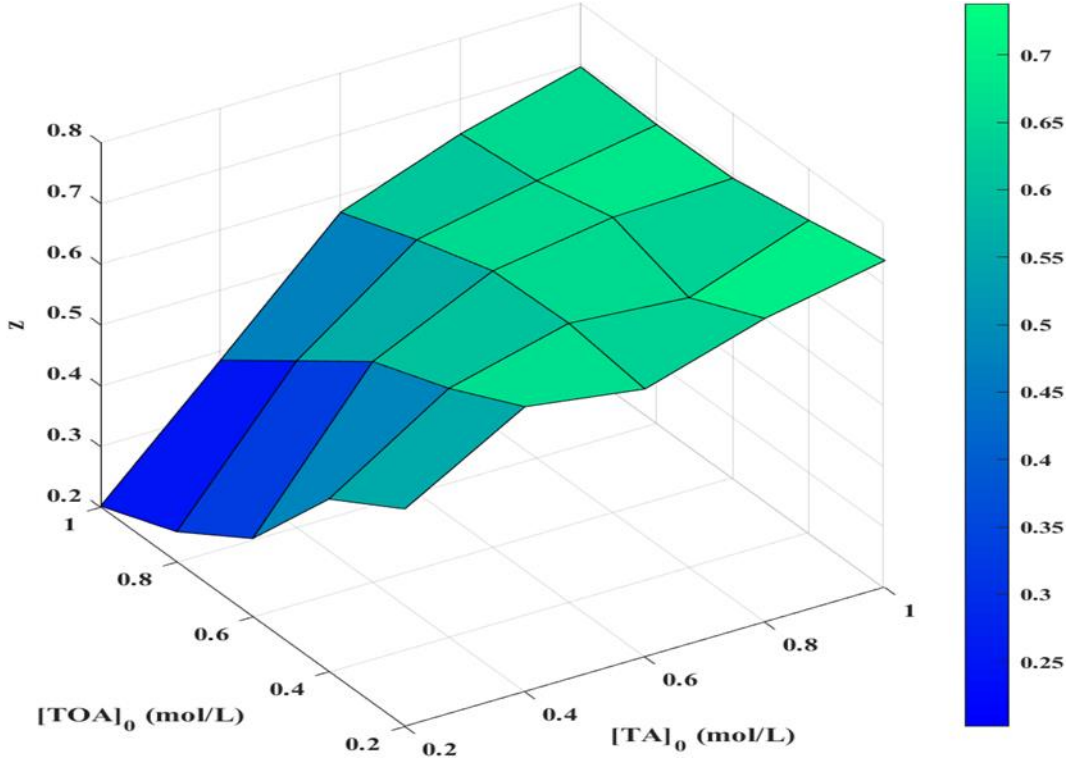


Şekil 4.12. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütlemeye etkisi ([TOA]₀=0,2 [TOA]₀=0,6 [TOA]₀=1,0 mol/L)

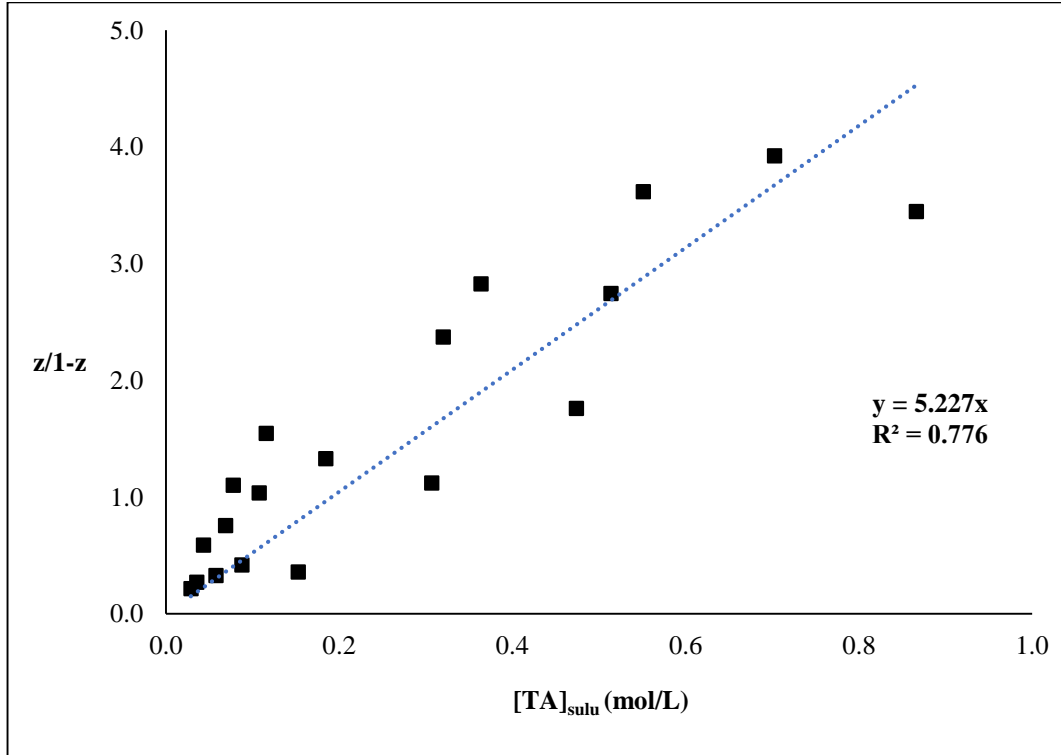
Yükleme oranı değeri tepkimeli özütleme süreci hakkında fikir veren parametrelerden biridir. İşlemden ara yüzeyde oluşan asit-amin kompleks yapısı hakkında bilgi veren yükleme oranı değeri organik faz seyreltici türü ve asit derişiminden etkilenir. Şekil 4.13 ve 4.14 sırasıyla kanola yağı ve oktanol ile elde edilen yükleme oranı değerlerini göstermektedir. Her iki durumda da erişilen z değerleri 1'den küçük olmuştur. Bu durumda organik faz çözücüsü türüne bağlı olmaksızın asit ve amin arasında oluşan kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 olduğu ileri sürülebilir. Kompleks yapının kanola yağı içerisindeki kompleksleşme sabiti Eş. 1.10 ve Şekil 4.13 kullanılarak $K_E=5,227$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.13. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Kanola yağı)



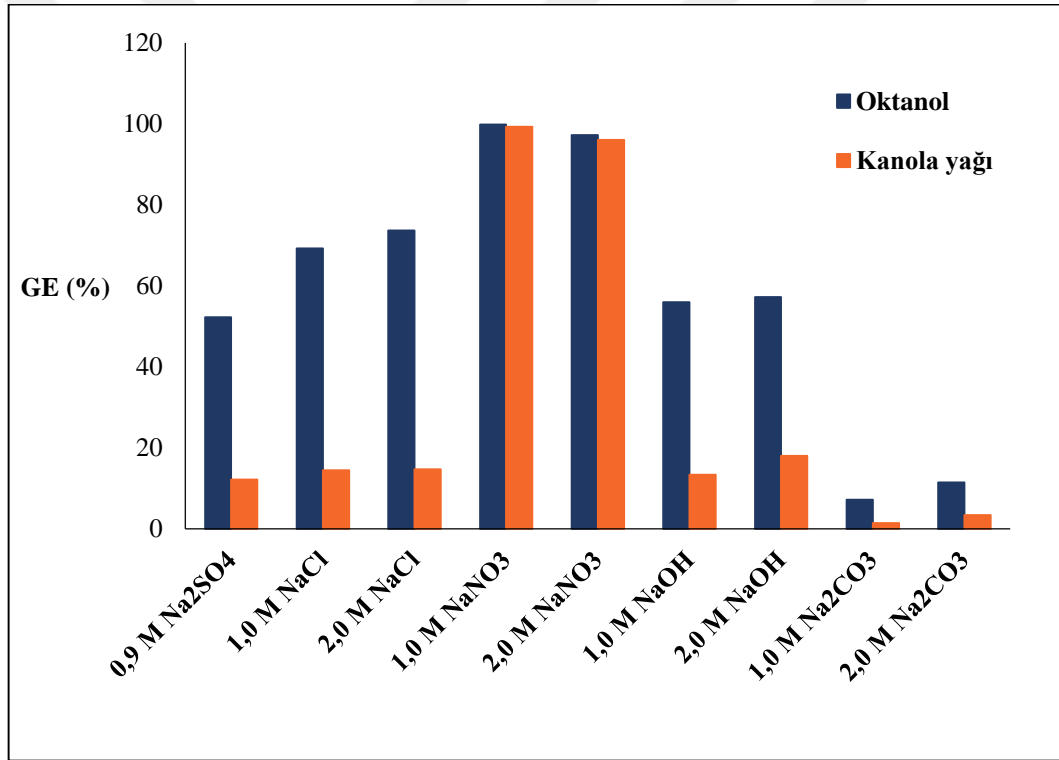
Şekil 4.14. Başlangıç TA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3 boyutlu gösterim)(Çözücü: Oktanol)



Şekil 4.15. Kanola yağı içindeki 1:1 ait-amin kompleks yapısına ait K_E değeri hesabı

4.6. Geri Özütleme

Daha önce de belirtildiği gibi ayırma sürecinin ileri özütleme basamağında TOA ile birlikte organik faz çözücüsü olarak oktanol kullanıldığında özütleme verimi %98,3 olurken kanola yağı ile elde edilen en yüksek ayırma verimi %89,7 olmuştur. Takip eden işlemden organik faza aktarılan tartarik asit ikinci sulu faza iletilmeye çalışılmıştır. Bunun için geri özütleme deneyleri yürütülmüş ve NaCl, NaOH, NaNO₃, Na₂CO₃ ve Na₂SO₄ gibi geri özütleme ajanlarının sulu çözeltileri sıyırma fazı olarak kullanılmıştır. Organik fazlar en yüksek verimin elde edildiği şartlarda ([TOA]=1,0 mol/L [TA]=0,4 mol/L) pek çok deneyin aynı anda yürütülmesi ve organik fazların bir araya getirilmesi ile hazırlanmıştır.



Şekil 4.16. Seyreltici çeşitlerinin geri özütleme verimleri

Sulu fazlarda Na₂SO₄ hariç kullanılan tüm geri özütleme ajanlarının derişimleri 1,0 mol/L veya 2,0 mol/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözünme problemi sebebiyle Na₂SO₄ derişimi ancak 0,9 mol/L olmuştur. Şekil 4.16’da görüldüğü üzere en yüksek geri özütleme verimine NaNO₃ ile ulaşılmıştır. Her iki çözücü türü için NaNO₃ ile benzer geri kazanım verimlerine ulaşılmış olsa da bu durum diğer geri özütleyiciler ile gözlenmemiştir. Kanola yağı içeren organik fazlardan NaOH, NaCl, Na₂SO₄ ile geri kazanım verimleri %13-18 mertebelerinde olurken, Na₂CO₃ ile transfer edilen asit

miktarı ihmal edilebilecek boyutlardadır. Kanola yağı için kullanılan ajanlarının geri özütleme verimleri kıyaslandığında sıralama $\text{NaNO}_3 > \text{NaCl} \sim \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ şeklinde olmuştur. Bazı ufak farklar haricinde oktanol için de benzer bir eğilim elde edilmiş ve geri özütleyiciler $\text{NaNO}_3 > \text{NaCl} > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ şeklinde sıralanmışlardır.

Geri özütleyici ajanı derişimi etkisi ajan türüne bağılı olmaksızın gerek kanola yağı gerekse de oktanol için net bir şekilde görülememiştir. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi organik faz çözücüsü olarak kanola yağı kullanıldığında elde edilen en yüksek geri kazanım verimi %99,31 olmuş ve 1,0 mol/L NaNO_3 çözeltisi kullanılarak elde edilmiştir. Artan geri özütleyici derişimi çok azda olsa süreci olumsuz etkilemiştir. Bu eğilim oktanol ile de gözlenmiştir. Organik faz seyrelticisi olarak oktanol kullanıldığında ise en yüksek ayırma verimi kanola yağında olduğu gibi 1,0 mol/L NaNO_3 çözeltisi kullanılarak %99,88 olmuştur. Görüldüğü üzere NaNO_3 geri özütleme ajanı ile organik fazdaki tartarik asidin tamamı ikinci sulu faza iletilebilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezinde tartarik asidin tepkimeli özütleme tekniği ile sulu çözeltilerden geri kazanımı esnasında bitkisel yağların organik faz seyrelticisi olarak trioktilamin (TOA) ile birlikte kullanımı incelenmiştir. Sonuçlar oktanol ile elde edilen bulgularla karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tartarik asit çözeltileri laboratuvar ortamında ultra saf su ile hazırlanmıştır. Veriler aracılığıyla çeşitli parametrelerin tepkimeli özütleme işlemine etkileri araştırılmıştır. Özütleme verimi, dağılım katsayıları, yükleme oranı değerleri ve kompleksleşme sabiti değerleri veriler aracılığıyla hesaplanmış ve çeşitli parametrelerin tepkimeli özütleme işlemine etkisinin incelenmesinde kullanılmıştır. Aşağıdaki çalışmada elde edilen sonuçlar sıralanmıştır.

1. Çalışmada sekiz farklı bitkisel yağ (kanola, ayçiçek aspir, mısır, susam, fındık, badem ve soya yağı) test edilmiştir. Elde edilen ayırma verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Değerlendirilen doğal çözücüler arasında en yüksek özütleme verimleri kanola yağı ile elde edilmiştir. Onu ayçiçek yağı takip etmiştir.

2. Kinetik çalışmalara göre süreç 60 dakikada dengeye erişmektedir.

3. Çözelti pH değerinin geri kazanım verimi üzerinde önemli etkisi olduğu gözlenmiştir. Gerek oktanol gerekse de kanola yağı ile gerçekleştirilen deneylerde en yüksek verimlere çözeltinin doğal pH değerlerinde (%62,26 $K_D=1,65$ %63,18 $K_D=1,72$) ulaşılmıştır. Başlangıç pH değerlerindeki artış ayırma performansına olumsuz tesir etmiştir. Sulu ortamda artan iyonlarına ayrışmamış asit derişimi eğilim temel sebebi olmuştur. Verimdeki azalma çalışılan her iki organik faz seyrelticisi için de gözlenmiştir. Her iki çözücü ile ulaşılan maksimum geri kazanım yüzdeleri arasındaki fark ihmal edilebilecek ölçüde olmuştur.

4. Sıcaklık özütleme veriminin düşmesine sebep olmuştur. En yüksek verimler 298 K sıcaklıkta elde edilmiştir.

5. Çalışmada derişim etkisi gerek asit gerek amin için beş farklı seviyede incelenmiştir. Her iki çözücü için de benzer eğilimler gözlenmiştir. Artan asit derişimi ile verim düşerken TOA miktarındaki artış organik faza transfer olan asit derişimini artırmıştır. En yüksek geri kazanım verimleri kanola yağı ve oktanol ile birlikte sırasıyla %89,55 ($K_D=8,57$) ve %97,23 ($K_D=35,09$) olmuştur.

6. Yükleme oranı değerleri her iki çözücü için "1" mertebelerinde veya "1'den düşük" olduğu için organik fazdaki 1:1 sitokiyometrisine sahip kompleks yapıların oluşması beklenmektedir.

7. Geri özütleme basamağında organik faza transfer edilmiş tartarik asidin tamamı ikinci sulu faza aktarılabilmektedir. Geri özütleyiciler arasında NaNO_3 , en yüksek geri kazanım verimine ulaşılmasını sağlamıştır. Sonuç her iki çözücü için de geçerli olmuştur. NaNO_3 hariç hiçbir geri özütleyici ile kanola yağından transfer esnasında umut verici sonuç alınmamıştır.

8. Bulgular tartarik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile su tabanlı çözeltilerden geri kazanımında bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak toksik organik çözücüler yerine kullanılabileceğini göstermiştir. Sonuçlar fermantasyon çözeltilerinden ve endüstriyel atık suların tartarik asidin geri kazanımına ışık tutmaktadır.

9. Endüstrideki gelişmeler ve ihtiyaçlar yakın gelecekte üretimlerde tartarik asit kullanımının artacağını işaret etmektedir. Bu da geri kazanım üzerine gerçekleştirilen çalışmaların önemini artırmaktadır. Bu çalışmada tartarik asidin geri kazanımı için nispeten düşük maliyetini ve çevre dostu bir süreç ortaya konmuştur. Çalışmada tartarik asidin sentetik olarak hazırlanan sulu çözeltileri kullanılmıştır. Takip eden geri kazanım çalışmalarında fermantasyon ile üretim ortamlarının veya atık suların kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Anonim, 2006, Fermantasyon [Online], <http://www.wikizeroo.net/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvRmVybWFudGFzeW9u>: [March 3].
- Anonim, 2012, 28262.
- Anonymous, 2011a, Technical Evaluation Report, *USDA National Organic Program*.
- Anonymous, 2011b, Tartaric Acid *Brenn-O-Kem Ltd*
- Anonymous, 2017a, Tartaric Acid, *Chemical Economics Handbook*.
- Anonymous, 2017b, Tartaric Acid [Online]. Handbook of Chemistry Economics [05.07.2018], IHS Markit.
- Anonymous, 2018, Tartaric Acid Market - Segmented by Type, Application, End-user Industry, and Geography - Growth, Trends, and Forecast (2018-2023).
- Anonymous, 2019, Tartarik Asit [Online]. Acar Chemicals [30.05.2019].
- Antony, F. M. ve Wasewar, K. L., 2018, Reactive separation of protocatechuic acid using Tri-n-octyl amine and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Methyl isobutyl ketone, *Separation and Purification Technology*, 207, 99-107.
- Aşçı, Y. S. ve İnci, İ., 2010, Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents, *J. Chem. Eng. Data*, 55, 847-851.
- Athankar, K. K., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K. ve Wasewar, K. L., 2013, Reactive Extraction of Phenylacetic Acid with Tri-n-butyl Phosphate in Benzene, Hexanol, and Rice Bran Oil at 298 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58 (11), 3240-3248.
- Ball, D. W., Hill, J. W. ve Scott, R. J., 2012, Introduction to Chemistry General, Organic and Biological p. 1236.
- Bart, H.-J., 2001a, Reactive Extraction, *Springers*, p.
- Bart, H., 2001b, "From single droplet to column design". Proceedings of the 6th World Congress of Chemical Engineering. Melbourne, Australia.
- Başaran, T. Y., 2006, Ion Exchangers in The Recovery of Tartaric Acid from Aqueous Solutions, *Middle East Technical University*.
- Başlioğlu, B., 2012, Karboksilli Asitlerin Sulu Ortamlardan Sivi Membran Tekniği Kullanılarak Ayrılmasının İncelenmesi, *İstanbul Üniversitesi*.
- Bizeic, V., Horacek, J. ve Kousova, M., 1993, Amine Extraction Of Citric Acid: Effect Of Diluent *Chemical Engineering Science*, 46 (8), 1447-1457.
- Brown, W. H. ve March, J., 2018, Carboxylic Acid [Online]. Encyclopaedia Britannica [18.11.2018].
- Can, C. E., 2018, İtakonik Asidin Anyonik Reçineler Kullanılarak Sulu Fazlardan Ayrımı, *Selçuk Üniversitesi*.
- Canari, R. ve Eyal, A. M., 2003, Effect of pH on Dicarboxylic Acids Extraction by Amine-Based Extractants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1293-1300.
- Church, J. M. ve Blumberg, R., 1951, Synthesis of Tartaric Acid By The Hydroxylation of Maleic Acid, *Industrial And Engineering Chemistry*, 43 (8), 1780-1785.
- Conte, R., Gullich, L. M. D., Bilibio, D., Zanella, O., Bender, J. P., Carniel, N. ve Priamo, W. L., 2016, Pressurized liquid extraction and chemical characterization of safflower oil: A comparison between methods, *Food Chemistry*, 213, 425-430.
- Coşkun, Ö., 2016, Separation techniques: Chromatography, *North Clin Istanb.*, 3 (2), 156-160.
- Crocker, K., 2012, Chemistry of Carboxylic Acid, p. 123.

- Dahiya, S., Raghuwanshi, S. S., Sharma, U. C., Srivastava, D. ve Rahthore, A. K., 2018, Acetic acid Extraction from Aqueous Solution using Tributyl phosphate in Modified Soyabean oil, *International Journal of Research in Advent Technology*, 6 (6), 1197-1199.
- Datta, D., 2012, Experimental and Theoretical Studies on Reactive Extraction of Carboxylic Acids *Birla Institute of Technology And Science (Bits) Pilani India*.
- Datta, D., Kumar, S. ve Uslu, H., 2015, Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation, *Journal of Chemistry*.
- De, B. S., Wasewar, K. L., Dhongde, V. R., Ingle, A. A. ve Mondal, H., 2018, Experimental and modeling of reactive separation of protocatechuic acid, *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 593-605.
- Deshpande, R. R., Deshpande, P. R. S. ve Barkade, P. D. S. S., 2017, Reactive Extraction of Acetic acid using Natural Diluents, *International Journal for Scientific Research & Development*, 5 (2), 2185-2187.
- Donald, P., Lampman, G., GS, G. K. ve Engel, R., 2006, Introduction to Organic Laboratory Techniques, p.
- Errico, M. ve Rong, B., 2012, Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation, *Sep. Purif. Technol.*, 96, 58-67.
- Gerberding, S. ve Byers, C., 1998, Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey., *Journal of Chromatography A*, 808, 141-151.
- Harington, T. ve Hossain, M. M., 2008, Extraction of lactic acid into sunflower oil and its recovery into an aqueous solution, *Desalination*, 218 (1-3), 287-296.
- Helmenstine, A. M., 2018, Adsorption Definition [Online], <https://www.thoughtco.com/definition-of-adsorption-605820>: [February 6].
- Helmenstine, P. D. A. M., 2019, Definition, History, and Examples of Fermentation.
- Hong, Y. K., Hong, W. H. ve Han, D. H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acids, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6, 386-394.
- Hong, Y. K. ve Hong, W. H., 2004, Influence of chain length of tertiary amines on extractability and chemical interactions in reactive extraction of succinic acid, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21 (2), 488-493.
- Huang, H., Ramaswamy, S., Tschirner, U. ve Ramarao, B., 2008, A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Sep. Purif. Technol.*, 62, 1-21.
- Inci, I., Asci, Y. S. ve Tuyun, A. F., 2011, Reactive Extraction of L (+) Tartaric Acid by Amberlite LA-2 in Different Solvents, *E-Journal of Chemistry*, 8, S509-S515.
- Janet A. Tamada, A. Steven Kertes ve King, C. J., 1990, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1319-1326.
- Juang, R.-S. ve Huang, R.-H., 1996, Comparison of Extraction Equilibria of Succinic and Tartaric Acids from Aqueous Solutions with Tri-n- octylamine, *Ind. Eng. Chem*, 35, 1944-1950.
- Kar, A., Bagde, A., Athankar, K. K., Wasewar, K. L. ve Shende, D. Z., 2017, Reactive extraction of acrylic acid with tri-n-butyl phosphate in natural oils, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 92 (11), 2825-2834.
- Karaca, E. ve Aytacı, S., 2007, Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 22 (1), 123-131.
- Karaman, İ., 2010, Soma Linyitinin Fiziksel Aktivasyonu ve Aktiflenmiş Ürüne Boyarmadde Adsorpsiyonu *Ankara Üniversitesi*.

- Kassaian, J.-M., 2011, Tartaric Acid, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Eds, 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 671-678.
- Kawabata, N., Yasuda, S. ve Yamazaki, T., 1982, US patent 4323702.
- Kertes, A. S. ve King, C. J., 1986, Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic-Acids, *Biotechnology and Bioengineering*, 28 (2), 269-282.
- Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2009, Reactive extraction of propionic acid using tri-n-octylamine, tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as diluent, *J Chem Technol Biotechnol*, 84, 484-489.
- Keshav, A., Norge, P. ve Wasewar, K. L., 2012, Reactive Extraction of Citric Acid Using Tri-n-octylamine in Nontoxic Natural Diluents: Part 1-Equilibrium Studies from Aqueous Solutions, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 167 (2), 197-213.
- Khalid, N., Khan, R. S., Hussain, M. I., Farooq, M., Ahmad, A. ve Ahmed, I., 2017, A comprehensive characterisation of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient - A review, *Trends in Food Science & Technology*, 66, 176-186.
- Kontogiannopoulos, K. N., Patsios, S. I., Tania, T. ve Karabelas, A. J., 2017, Tartaric acid and polyphenols recovery from winery waste lees using membrane separation processes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92 (12).
- Kotera, U., Umehara, K., Kodama, T. ve Yamada, K., 1972, Isolation Method of Highly Tartaric Acid Producing Mutants of *Gluconobacter suboxydans*, *Agricultural and Biological Chemistry*, 36 (8), 1307-1313.
- Kumar, S. ve Babu, B. V., 2008a, Separation of Carboxylic Acids from Waste Water via Reactive Extraction. ResearchGate: 1-9.
- Kumar, S. ve Babu, B. V., 2008b, Process Intensification for Separation of Carboxylic Acids from Fermentation Broths using Reactive Extraction.
- Li, Q.-Z., Xing-Lin Jiang, Xin-Jun Feng, Ji-Ming Wang, Chao Sun, Hai-Bo Zhang, Mo Xian ve Liu, H.-Z., 2016, Recovery Processes of Organic Acids from Fermentation Broths in the Biomass-Based Industry, *J. Microbiol. Biotechnol.*, 26 (1), 1-8.
- Lopez-Garzon, C. S. ve Straathof, A. J. J., 2014, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnology Advances*, 32 (5), 873-904.
- Ma, C. Q., Li, J. C., Qiu, J. H., Wang, M. ve Xu, P., 2006, Recovery of Pyruvic Acid From Biotransformation Solutions, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 70, 308-314.
- Marchitan, N., 2009, Reactive Extraction Of Tartaric Acid, *Chemistry Journal of Moldova General Industrial and Ecological Chemistry*, 4 (2), 28-33.
- Marinova, M., Kyuchoukov, G., Albet, J., Molinier, J. ve Malmarmy, G., 2004, Separation of tartaric and lactic acids by means of solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, 37, 199-207.
- Marinova, M., Albet, J., Molinier, J. ve Kyuchoukov, G., 2005, Specific Influence of the Modifier (1-Decanol) on the Extraction of Tartaric Acid by Different Extractants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6534-6538.
- Marti, M. E., Gurkan, T. ve Doraiswamy, L. K., 2011, Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Extraction of Pyruvic Acid with Trioctylamine in 1-Octanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (23), 13518-13525.
- Marti, M. E., 2016, Solvent modification effect on the physical and chemical extraction of acetic acid, *Separation Science and Technology*, 51 (11), 1806-1816.

- Marti, M. E. ve Gürkan, 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, 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.
- Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J. V., Vicha, R. ve Mlcek, J., 2015 Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids, *International Journal of Molecular Sciences*, 16, 12871-12890.
- Özden, S., Ertan, R., Akı-Şener, E., Yalçın, D. İ., Nebioğlu, D., Büyükbıngöl, E., Göker, H., Yıldız, İ., Altuntaş-Dinlenç, T. G., Tunçbilek, M., Ayhan-Kılıçgil, G., Ölgen, S., Süzen, S., Temiz-Arpacı, Ö., Kuş, C., Bozdağ-Dündar, O., Tekiner-Gülbaş, B. ve Ateş-Alagöz, Z., 2004, *Farmasötik Kimya Pratikleri*, p.
- Pal, D., Tripathi, A., Shukla, A., Gupta, K. R. ve 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.
- Polat, F., 2010, Yemeklik Yağ Sektöründe Tüketici Davranışlarını Etkileyen Faktörlerin Analizi, *Ankara Üniversitesi* 208.
- Przybylski, R., 2000, Canola Oil: Physical and Chemical Properties.
- Raghuwanshi, S. S., Rathore, A. K., Deep, A. ve Pal, S., 2018, Recovery Of Itaconic Acid From An Aqueous Solution By Using Chemically Modified Vegetable Oil As Diluent, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 9 (5), 81-86.
- Rao, V. B., Kumar, P. S., Sailu, C. ve Rao, S. R. M., 2014, Recovery of Lactic Acid by Reactive Distillation, *Journal of Applied Sciences*, 14 (12), 1289-1293.
- Rosenberg, M., Mikova, H. ve Křištofikova, L., 1999, Production of L-tartaric acid by immobilized bacterial cells *Nocardia tartaricans*, *Biotechnology Letters*, 21, 491-495.
- Sharma, H., Singh, K., Wasewar, K. L. ve Athankar, K. K., 2017, L(+)-tartaric Acid Separations Using Aliquat 336 in n-Heptane, Kerosene, and 1-Octanol at 300 ± 1 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62 (12), 4047-4063.
- Silva, A. H. d. ve Miranda, E. A., 2013, Adsorption/Desorption of Organic Acids onto Different Adsorbents for Their Recovery from Fermentation Broths, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 1454–1463.
- Solieri, L. ve Giudici, P., 2009, *Vinegars of the World*, Springer, <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvVGFydGFyaWNfYWNPZA>: [July, 2].
- Sortwell, D. ve Woo, A., 1996, Improving the Flavor of Fruit Products with Acidulants [Online], [May 13].
- Tamada, J. A., Kertes, A. S. ve King, C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (7), 1319-1326.
- Tamada, J. A. ve King, C. J., 1990a, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 3. Effect of Temperature, Water Coextraction, and Process Considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1338-1345.
- Tamada, J. A. ve King, C. J., 1990b, Extraction of Carboxylic Acids with Amine Extractants. 2. Chemical Interactions and Interpretation of Data, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1327-1333.

- Tuğtaş, A. E., 2011, Fermentative Organic Acid Production and Separation, *Fen Bilimleri Dergisi*, 23 (2), 70-82.
- Uslu, H., 2007, Liquid+liquid equilibria of the (water+tartaric acid+Alamine 336+organic solvents) at 298.15K, *Fluid Phase Equilibria*, 253 (1), 12-18.
- Uslu, H. ve İnci, İ., 2009, Adsorption Equilibria of L-(+)-Tartaric Acid onto Alumina, *J. Chem. Eng. Data*, 54, 1997-2001.
- Uslu, H. ve Kırbaşlar, Ş. İ., 2010, Extraction of aqueous of malic acid by trioctylamine extractant in various diluents, *Fluid Phase Equilibria*, 287 (2), 134-140.
- Uslu, H., Gemici, A., Gok, A. ve Kirbaslar, S. I., 2014, Reactive Extraction of (E) Butenedioic Acid (Fumaric Acid) by Nontoxic Diluents, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 59 (11), 3767-3772.
- Uslu, H. ve Marti, M. E., 2017, Equilibrium Data on the Reactive Extraction of Picric Acid from Dilute Aqueous Solutions Using Amberlite LA-2 in Ketones, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62 (7), 2132-2135.
- Versari, A., Castellari, M., Spinabelli, U. ve Galassi, S., 2001, Recovery of tartaric acid from industrial enological wastes, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76, 485-488.
- Waghmare, M. ve Punjarwar, S., 2015, Reactive Extraction of Itaconic acid using Natural non-toxic solvent, *International Journal of Emerging Trend in Engineering and Basic Sciences (IJEESB)*, 2 (2), 92-96.
- Wardell, J. M. ve King, C. J., 1978, Solvent Equilibria for Extraction of Carboxylic Acids from Water, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 23 (2), 144-148.
- Wasewar, K. L., Yawalkar, A. A., Moulijn, J. A. ve Pangarkar, V. G., 2004, Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5969-5982.
- Wasewar, K. L., Shende, D. ve Keshav, A., 2011, Reactive extraction of itaconic acid using tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as a non-toxic diluent, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86 (2), 319-323.
- Wasewar, K. L. ve Yoo, C. K., 2012, Intensifying the Recovery of Carboxylic Acids by Reactive Extraction, *3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE Singapore*
- Wennersten, R., 1983, The extraction of citric acid from fermentation broth using a solution of a tertiary amine, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 33 (2), 85-94.
- Wisniewski, M. ve Pierzchalska, M., 2005, Recovery of carboxylic acids C1-C3 with organophosphine oxide solvating extractants, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80, 1425-1430.
- Xuan, J. ve Feng, Y., 2019, Enantiomeric Tartaric Acid Production Using cis-Epoxy succinate Hydrolase: History and Perspectives, *Molecules*, 24 (903), 2-11.
- Yabannavar, V. M. ve Wang, D., I.C., 1987, Bioreactor system with solvent extraction for organic acid production, *Ann NY Acad Sci*, 506, 523-535.
- Yamada, K., Minoda, Y., Kodama, T. ve Kotera, U., 1971. 3 585 109
- Yang, S.-T., Scott A. White ve Hsu, S.-T., 1991, Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (6), 1335-1342.
- Yang, S.-T., Huang, H. ve Nicolas, E. C. S., 2007, Chapter 16 - Extractive Fermentation for the Production of Carboxylic Acids, In: *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources New Technologies and Applications*, Eds: Yang, S.-T., p. 421-446.

- Yara-Varon, E., L., Y., Balcells, M., Canela-Garayoa, R., Fabiano-Tixier, A. S. ve Chemat, F., 2017, Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products, *Molecules*, 22 (9).
- Zeidan, H. ve Marti, M. E., 2019, Separation of Formic Acid from Aqueous Solutions onto Anion Exchange Resins: Equilibrium, Kinetic, and Thermodynamic Data, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (6), 2718-2727.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aylin Güler
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy\07.10.1994
Telefon : 0546 607 91 96
e-mail : aylinguler0710@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kadriye Morğolu Lisesi-Küçükçekmece-İstanbul	2008-2012
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi-Selçuklu-Konya	2012-2016
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi-Selçuklu-Konya	2016-2019

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1. A. Güler ve M. E. Martı 'Evaluation of Vegetable Oils for the Reactive Extraction of Tartaric Acid with Trioctylamine' MOLBIOTECH 2018 7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress Konya-TÜRKİYE (YL Tezinden yapılmıştır)
2. A. Güler ve M. E. Martı 'Use of non-toxic organic solvents and N,N-Dioctyl-1-octanamine for the recovery of tartaric acid from aqueous solutions' MOLBIOTECH 2018 7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress Konya-TÜRKİYE (YL Tezinden yapılmıştır)