T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK BAZI KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİDEN GERİ KAZANIMI

Esma BAYKAL

DANIŞMAN
Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR

II. DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2020

Bu çalışma, 29.06.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi İlknur KÜÇÜK
Yıldız Teknik Üniversitesi
Kimya Metalurji Fakültesi

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 34415 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında, bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, ilgi ve yardımlarını eksik etmeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR'a, tez çalışmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarıyla desteğini aldığım, her zaman yanımda olan ve benden zamanını esirgemeyerek her fırsatta çalışmamla ilgilenen ikinci danışmam hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK'e en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana her türlü konuda yardımcı olmaya çalışan Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'nın tüm değerli öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Her konuda yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen canım arkadaşlarıma teşekkür ederim. Tezime olan yardımları için Zeynep KIRAN'a ayrıca teşekkür etmek isterim.

Tüm hayatım boyunca desteklerini ve yardımlarını her zaman gösteren, yanımda olan ve emeklerini asla ödeyemeyeceğim canım aileme, başta annem Emine BAYKAL olmak üzere, babam Halil BAYKAL ve abilerim Yunus BAYKAL ve Emre BAYKAL'a benim için yaptıkları fedakârlıklar için sonsuz teşekkürler ederim.

Haziran 2020 Esma BAYKAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1. EKSTRAKSİYON 4
2.1.1. Reaktif Ekstraksiyon 4
2.1.1.1. Avantajları *5*
2.1.1.2. Dezavantajları *6*
2.1.1.3. Kullanılan Reaktanlar *6*
2.1.1.4. Kullanılan Çözücüler *8*
2.1.2. Dağılma Katsayısı 8
2.1.3. Yükleme Faktörü 9
2.1.4. Ekstraksiyon Verimi 9
2.1.5. Literatürde Yapılan Çalışmalar 9
3. MALZEME VE YÖNTEM **14**
3.1. OKZALİK ASİT 14
3.2. SİTRİK ASİT 15
3.3. MALEİK ASİT 16
3.4. TRİPROPİLAMİN 17
3.5. SOLVENTLER 18
3.6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 18
3.6.1. Çözeltinin Hazırlanması 18
3.6.2. Asit Çözeltisi ve Organik Fazın Karıştırılması 19
3.6.3. Analiz 19
4. BULGULAR **21**

4.1. OKZALİK ASİT 21
4.1.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları 21
4.1.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları 24
4.2. SİTRİK ASİT 25
4.2.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları 25
4.2.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları 28
4.3. MALEİK ASİT 29
4.3.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları 29
4.3.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları 32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 33
5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI 33
5.1.1. Dağılma Katsayısı Veriminin Değerlendirilmesi 33
5.1.2. TPA Konsantrasyonunun Ekstraksiyona Etkisi 35
5.1.3. Asitlerin Ekstrakte Edilebilirliklerinin Kıyaslanması 35
5.1.4. Yükleme Değerlerinin Değerlendirilmesi 36
5.1.5. Fiziksel Ekstraksiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi 37
5.1.6. Araştırma için Yol Gösterme 37
KAYNAKLAR 38
ÖZGEÇMİŞ 42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1: Okzalik asidin molekül yapısı [35]. 14

Şekil 3.2: Sitrik asidin molekül yapısı [39]. 15

Şekil 3.3: Maleik asidin molekül yapısı [42]. 16

Şekil 3.4: Tripropilaminin molekül yapısı [45]. 17

Şekil 3.5: Deney akış şeması. 20

Şekil 4.1: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılma katsayısındaki değişim. 23

Şekil 4.2: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin yükleme faktöründeki değişim. 23

Şekil 4.3: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim. 24

Şekil 4.4: Okzalik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri. 24

Şekil 4.5: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim. 27

Şekil 4.6: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin yükleme faktöründeki değişim. 27

Şekil 4.7: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim. 28

Şekil 4.8: Sitrik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri. 28

Şekil 4.9: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılma katsayısındaki değişim. 31

Şekil 4.10: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin yükleme faktöründeki değişim. 31

Şekil 4.11: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim. 32

Şekil 4.12: Maleik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri. 32

Şekil 5.1: Karboksilik Asit + TPA + Çözücü ekstraksiyon verimi kıyaslaması. 36

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1: Okzalik aside ilişkin bilgiler [35]. 14

Tablo 3.2: Sitrik aside ilişkin bilgiler [39]. 16

Tablo 3.3: Maleik aside ilişkin bilgiler [42]. 16

Tablo 3.4: Tripropilamine ilişkin bilgiler [45]. 17

Tablo 3.5: Kullanılan solventlere ilişkin bilgiler. 18

Tablo 4.1: Okzalik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları. 21

Tablo 4.2: Sitrik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları. 25

Tablo 4.3: Maleik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları. 29

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
$C_{A,0}$	: Başlangıç asit konsantrasyonu
$C_{A,aq}$	: Su fazındaki asit konsantrasyonu
$C_{A,org}$	: Organik fazdaki asit konsantrasyonu
$C_{B,org}$	: Organik fazdaki reaktan konsantrasyonu
C_{TPA}	: TPA konsantrasyonu
-COOH	: Karboksil grubu
% E	: Ekstraksiyon verimi
G	: Kompleksleştirici reaktan
H^+	: Hidrojen iyon (proton)
HA	: Asit
K_D	: Dağılma katsayısı
NaOH	: Sodyum hidroksit
pH	: Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
pK_a	: Asit ayrışma sabiti
R	: Alkil grubu
R_3N	: Tersiyer amin
R_3NHA	: Asit ve tersiyer aminden oluşan kompleks
Z	: Yükleme faktörü

Kısaltmalar	Açıklama
aq	: Su fazı
CAS	: Chemical Abstracts Servise - Kimyasalları tanımlamak için verilen numara
DES	: Dietil sabetat
DİBK	: Diizobütil keton
DOA	: Dioktilamin
K	: Kelvin (sıcaklık birimi)
$m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$	: Hız sabiti birimi
MEK	: Metil etil keton
MİBK	: Metil izobütil keton

mL : Mililitre (hacim birimi)

N : Normalite

org : Organik faz

rpm : Revolutions Per Munite - Sabit bir eksende 1 dakika içerisindeki devir sayısı

TAA : Trialkilamin

TBP : Tribütilfosfat

TDA : Tridesilamin

THA : Trihekzilamin

TOA : Trioktilamin

TOPO : Trioktilfosfinoksit

TPA : Tripropilamin

ÖZET

REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK BAZI KARBOKSİLİK ASİTLERİN SULU ÇÖZELTİDEN GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esma BAYKAL

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR

II. Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Aslı GÖK

Bu çalışmada reaktif ekstraksiyon yöntemi kullanılarak bazı karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda literatür taraması yapılmış ve daha önce çalışılmamış olan kombinasyonlar oluşturulmuştur. Karboksilik asit olarak, okzalik asit, sitrik asit ve maleik asit kullanılmıştır. On farklı çözücü ve reaktan olarak tripropilamin (TPA) kullanılarak reaktif ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan çözücüler; 1-bütanol, izoamil alkol, metil etil keton (MEK), metil izobütil keton (MİBK), diizobütil keton (DİBK), izobütanol, n-hekzan, dimetil glutarat, etil propiyonat ve dietil karbonattır. Çalışmada ayrıca saf çözücülerle fiziksel ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

Deneysel aşamada kullanılacak karboksilik asitlerin ağırlıkça % 5'lik sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Su fazının organik faza oranı 1:1 olarak çalışılmıştır. Fiziksel ekstraksiyonda organik faz sadece solventten oluşurken, reaktif ekstraksiyonda solvent+TPA karışımından oluşmaktadır. TPA oranı değiştirilerek her çözücüyle beş çalışma yapılmıştır. Deney bitiminde su fazı ve organik fazdaki asit miktarları tayin edilmiştir. Dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri hesaplanmıştır.

Yapılan fiziksel ve reaktif ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde, karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımında organik faza TPA eklemesinin ekstraksiyon etkinliğini büyük oranda arttırdığı görülmüştür. TPA miktarının artmasıyla, dağılma katsayısı ve ekstraksiyon verimi yükselmiş, yükleme faktörü değeri düşmüştür. Çalışma sonucunda okzalik asit için TPA/MEK, sitrik asit için TPA/MEK ve maleik asit için TPA/1-bütanol kullanılması önerilmektedir.

Haziran 2020, 57 sayfa.

Anahtar kelimeler: Reaktif ekstraksiyon, Okzalik asit, Sitrik asit, Maleik asit, Tripropilamin

SUMMARY

RECOVERY SOME CARBOXYLIC ACIDS FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING REACTIVE EXRACTION METHOD

M.Sc. THESIS

Esma BAYKAL

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Ş. İsmail KIRBAŞLAR

Co-Supervisor : Dr. Aslı GÖK

In this study, it is aimed to investigate the recovery of some carboxylic acids from aqueous solutions by using reactive extraction method. In this context, literature has been reviewed, and the combinations that have not been studied before, were created. Oxalic acid, citric acid and maleic acid have been used as carboxylic acids. Reactive extraction studies have been carried out using ten different solvents and tripropylamine (TPA) as reactant. Solvents used are; 1-butanol, isoamyl alcohol, methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone (MIBK), diisobutyl ketone (DIBK), isobutanol, n-hexane, dimethyl glutarate, ethyl propionate and diethyl carbonate. In the study, physical extraction experiments were also carried out with pure solvents.

Aqueous solutions 5 % by weight of carboxylic acids were prepared to be used in the experimental stage. The ratio of the water phase to the organic phase was studied as 1:1. The organic phase in the physical extraction consists of only solvent, while in the reactive extraction the organic phase consists of the mixture of solvent+TPA. Five studies were

performed with each solvent by changing the TPA ratio. At the end of the experiment, acid amounts in the water phase and organic phase were determined. Values of distribution coefficient, loading factor, and the extraction yield were calculated.

When the results of physical and reactive extraction were examined, it was seen that adding TPA to the organic phase greatly increased the extraction efficiency in the recovery of carboxylic acids from aqueous solutions. With the increase of TPA amount, distribution coefficient and extraction yield increased and the value of loading factor decreased. As a result of the study, it is recommended to use TPA/MEK for oxalic acid, TPA/MEK for citric acid and TPA/1-butanol for maleic acid.

June 2020, 57 pages.

Keywords: Reactive extraction, Oxalic acid, Citric acid, Maleic acid, Tripropylamine

1. GİRİŞ

Karboksilik asitler karboksil grubu R-COOH içeren organik bileşiklerdir. Birden fazla karboksil grubu içeren bileşikler di, tri, tetra vb. karboksilik asitler olarak adlandırılır. Karboksilik asitlerin yapısındaki karboksil grubu polar nitelikli olup, asitlerin fiziksel özellikleri bu grup tarafından yönlendirilir. Karboksilik asitler polar ve hidrojen bağı yapabilen bileşiklerdir [1].

Karboksilik asitler, gıda, kimya ve farmasötik endüstrilerinde büyük ölçekte kullanılan organik bileşiklerdir. Uygulama alanları arasında deterjan, ilaç, plastik, boya, tekstil, parfüm ve hayvan yemi üretimi yer alır. Karboksilik asitler biyolojik olarak parçalanabilen polimerler için bir girdi hammaddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [2, 3].

Karboksilik asitler primer alkol ve aldehitlerin potasyum permanganat, potasyum dikromat veya sodyum klorit gibi kuvvetli yükseltgenlerle yükseltilmesi ile üretilebilir. Ayrıca olefinlerin potasyum permanganat veya potasyum dikromat ile oksidatif parçalanması yoluyla da üretilebilirler. Alkil grubu içeren aromatik bileşiklerde, bu grup yükseltgenerek karboksilik aside dönüştürülebilir. Karboksilik asitler ayrıca, asit veya baz ilavesiyle nitrillerin, esterlerin veya amidlerin hidrolizi ile de elde edilebilirler. Ayrıca Grignard bileşiği üzerinden karbondioksit geçirilmesi ile oluşan magnezyum tuzlarının asitli ortamda hidrolizi ile de karboksilik asitler elde edilebilir, fakat bu yöntem endüstride kullanılmaz [1, 4].

Genel olarak endüstriyel organik kimyasalların, özellikle organik asitlerin üretimi için fermantasyon prosesi yüzyıldan fazla süredir bilinmektedir. Petrol maliyetindeki artış nedeniyle, büyük hacimli fermantasyon kimyasalları üretimine ilgi ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, fermantasyon kimyasallarının mevcut ekonomik etkisi, ürün geri kazanımındaki zorluklar nedeniyle hala sınırlıdır. Bu nedenle, mevcut geri kazanım teknolojisinde önemli gelişmeler gerekmektedir [5].

Geleneksel ürün geri kazanma yöntemi, fermantasyon sıvısına kalsiyum hidroksit veya kalsiyum karbonat ilave edildikten sonra kalsiyum tuzunun çökelmesine dayanmaktadır. Sonrasında sülfürik asit ile işlenir, bu da tercihen kalsiyum sülfatın çökelmesine yol açar. Bu

işlemin dezavantajı büyük miktarda bulamacın işlenmesi ve kalsiyum sülfat atığının üretilmesidir [3, 5].

Bir başka geleneksel işlem sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Bu işlemde bir sulu ve suyla karışmayan organik faz arasında bir çözünen aktarılır. Daha sonra fazlar ayrılır ve ürün organik fazdan alınır. Eter gibi geleneksel çözücülerle ekstraksiyon, sulu fazdaki asidin düşük aktivite katsayısı asidin çözücüye önemli ölçüde aktarılmasına izin vermeyeceğinden, karboksilik asit geri kazanımı için uygun değildir [3].

Aktif karbonlar ve fonksiyonel gruplara sahip polimerik reçineler de karboksilik asitlerin geri kazanılmasında kullanılabilir. Sorpsiyon süreci etkili olmasına rağmen, katı yüzeyin sınırlı kapasitesi bir dezavantajdır [3].

Karboksilik asitlerin geri kazanımı için, membran ayırma, elektrodiyaliz, iyon değişimi ve ters ozmoz gibi ayırma yöntemleri de araştırılmıştır. Tüm bu metotlar, düşük verim, yüksek karmaşıklık, yüksek maliyet ve büyük miktarda atık su gibi belirli dezavantajlara sahiptir [2].

Son zamanlarda reaktif ekstraksiyon prosesi, fermantasyon sıvısından karboksilik asit ayırma yöntemi olarak artan bir ilgi görmüştür. Fiziksel ekstraksiyondan farklı olarak bir reaktan içeren ve karboksilik asitlerle kompleks oluşturma yoluyla ayrımı gerçekleştiren bu yöntem, diğer yöntemlere kıyasla temiz ve basit bir işlemdir ve verimli bir geri kazanım süreci olarak çok fazla alan yaratmıştır.

Bu çalışmada bazı karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyon yöntemi kullanılarak sulu çözeltilerden geri kazanımının incelenmesi amaçlanmış olup, karboksilik asit olarak okzalik asit, sitrik asit ve maleik asit kullanılmıştır. On farklı çözücü ve reaktan olarak tripropilamin (TPA) kullanımıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak; 1-bütanol, izoamil alkol, metil etil keton (MEK), metil izobütil keton (MİBK), diizobütil keton (DİBK), izobütanol, n-hekzan, dimetil glutarat, etil propiyonat ve dietil karbonat kullanılmıştır. Sonuçlar dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri üzerinden yorumlanmıştır.

Bu kapsamda tezin ikinci bölümünde ekstraksiyon başlığı altında reaktif ekstraksiyona dair teorik bilgiler verilmiş, verilerin yorumlanmasında kullanılacak olan dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi terimleri açıklanmıştır. Ayrıca literatürdeki bazı karboksilik asitlerle yapılmış olan reaktif ekstraksiyon çalışmalarına da yer verilmiştir.

Üçüncü bölümde, kullanılan kimyasallar ve özellikleri açıklanmış, deneyin yapılış aşamaları ayrıntılı olarak verilmiştir. Dördüncü bölümde, yapılan fiziksel ve reaktif ekstraksiyon bulguları tablolar halinde verilip, grafiklerle gösterilmiştir. Beşinci bölümde ise, tüm sonuçlar farklı başlıklar altında ayrı ayrı incelenerek yorumlanmıştır. En iyi sonuçlar bu değerlendirmeler kapsamında verilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. EKSTRAKSİYON

İki veya daha fazla bileşenden oluşan bir karışımdan istenilen bir maddeyi bir çözücü veya çözücü karışımı yardımıyla ayırma işlemine ekstraksiyon denir. Karışım sıvılardan oluşuyorsa sıvı-sıvı ekstraksiyon, bir katı malzemeden bir madde ayrılacaksa katı-sıvı ekstraksiyon adını alır.

Sıvı fazda çözünmüş maddeye çözünen, besleme karışımının çözünmeyen kısmına taşıyıcı, çözünene karşı yüksek seçiciliğe sahip maddeye ise çözücü denir. Ekstraktörden ayrılan besleme sıvısı ile zengin faza rafinat (sulu faz), çözücü bakımından zengin faza ekstrakt (organik faz) denir [6].

2.1.1. Reaktif Ekstraksiyon

Son yıllarda, yeni proseslerin ortaya çıkması ve mevcut olanların azalması, yüksek saflıkta ürünlerin düşük maliyetle talebi ve çevre açısından güvenli olması nedeniyle reaktif ekstraksiyon işlemleri önem kazanmaktadır [7].

Genel olarak, fiziksel ekstraksiyonda su ve organik fazlar arasındaki dağılma katsayıları çok düşüktür. Bu sorun, sulu çözeltilerdeki asit ayrışmasının bir sonucudur. Oluşan iyonik türler, özellikle polar olmayan çözücüler içinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Reaktif ekstraksiyon ayırma verimini arttırmak için uygun bir yöntemdir [8].

Reaktif ekstraksiyon ekstraktanlar ve ekstrakte edilen materyaller arasındaki reaksiyonu kullanır. Organik fazdaki ekstraktan, sulu fazdaki madde ile reaksiyon verir ve oluşan kompleksler daha sonra organik fazda çözündürülür [3].

Karboksilik asidin reaktif ekstraksiyonu birbirine karışmayan iki faz içerir: karboksilik asit içeren sabit faz (su fazı) ve bir kompleksleştirici reaktan içeren taşıma fazı (organik faz). Reaktif ekstraksiyon işleminin temel adımı karboksilik asit ve reaktandan oluşan $(HA)_a(G)_b$ formunda bir kompleksin oluşmasıdır. HA karboksilik asidi, G kompleksleştirici reaktanı, a karboksilik asit moleküllerinin sayısını, b de reaktanın moleküllerinin sayısını ifade eder.

Kompleks oluşum reaksiyonu, ayırma işlemi gerçekleştikten sonra sıcaklık arttırılarak ya da NaOH ilave edilerek tersine çevrilebilir. Böylece karboksilik asidin geri kazanımı gerçekleştirilmiş olur [2].

$$a\ HA_{(aq)} + b\ G_{(org)} \leftrightarrow (HA)_a.G_{b\ (org)} \quad (1)$$

Fiziksel ekstraksiyon ile reaktif ekstraksiyon arasındaki fark, çözünen madde ve reaktan arasındaki kimyasal reaksiyonun ürünü olan hidrofobik bir kompleksin ortaya çıkmasına bağlıdır [8].

Genel olarak, karboksilik asitlerin organik çözücülerle ekstrakte edilebilirliği düşüktür, bu da düşük dağılma katsayısı (K_D) değerleri ve ekstraksiyon verimi (% E) ile sonuçlanır. Reaktif ekstraksiyonda ise fiziksel ekstraksiyona kıyasla yüksek K_D değerleri ve ekstraksiyon verimi elde edilmektedir.

Uslu, Hasret ve Kırbaşlar, sulu çözeltilerden propiyonik asidin ekstraksiyonunu farklı çözücülerde tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) ve dioktilamin (DOA) kullanarak araştırmışlardır. Çalışmada ayrıca saf çözücülerle fiziksel ekstraksiyon denemeleri de gerçekleştirilmiştir. Propiyonik asit için metil izobütil keton (MİBK) ile gerçekleştirilen fiziksel ekstraksiyon sonucu hesaplanan dağılma katsayısı 1'in altındayken, DOA+MİBK ile gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon sonucu dağılma katsayısı 95,13'tür. Bu çalışmadaki diğer çözücülerle gerçekleştirilen denemelerin sonuçları da, TOPO ve DOA ilavesinin, yani reaktif ekstraksiyonun ekstraksiyon verimini büyük ölçüde artırdığını göstermektedir [9].

2.1.1.1. Avantajları

Reaktif ekstraksiyon yüksek dağılım katsayısı veren belirli bir reaktan ile karboksilik asitlerin geri kazanımı için ümit verici bir teknik olarak önerilmiştir. Reaktif ekstraksiyon, asidin fermantasyon sıvısından kolayca özütlenmesini sağlar ve pH düşmesini önleme avantajına sahiptir [7].

Reaktif ekstraksiyonun avantajları şu şekilde özetlenebilir;

- Reaktör verimliliğini arttırır.
- Baz ilavesi kullanılmadan reaktör pH kontrolünde kolaylık sağlar.
- Proses atığı ve üretim maliyetini azaltır.

- Fermantasyon ürününü tek bir sürekli adımda üretip geri kazandığı için işleme yükü ve geri kazanım maliyetini azaltır.
- Asidin geri kazanımı için kullanılan ekstraktant tamamen geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir.
- Basit ve verimli bir ayırma işlemidir [7].

2.1.1.2. Dezavantajları

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu genellikle organik çözücüler kullanılarak gerçekleştirilir. Organik çözücülerin ayırma işleminde kullanılması,

- Toksisite,
- Çevre kirliliği,
- Düşük işlem güvenliği,
- Çözücünün zor yenilenmesi

gibi çeşitli dezavantajlara ve biyokimyasal maddelerin aktivitesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir [2].

Kullanılan reaktanlar açısından da bazı dezavantajlar mevcuttur. Reaktanlar;

- Pahalıdırlar.
- Viskoziteleri yüksek olduğu için çözücü içinde çözülerek kullanılırlar.
- Koroziviteleri yüksektir.

2.1.1.3. Kullanılan Reaktanlar

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu için çeşitli reaktanlar kullanılmıştır; [9-18]

- Organofosforik türevler (TOPO, TBP)
- Yüksek molekül ağırlıklı alifatik amin veya amin tuzları, özellikle sekonder ve tersiyer aminler (Amberlite LA-2, Alamin 336, TOA, DOA, TPA, TDA, THA)

Yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler arasında, tersiyer aminler, karboksilik asitlerin ayrılmasında yaygın olarak kullanılan en etkin reaktanlardır. Özellikle zincirinde altıdan fazla karbon atomuna sahip olanlar (örneğin, TOA ve TDA) karboksilik asit ayrılmasında

elverişlidir [2]. Uzun zincirli alifatik aminler, su içinde çok düşük bir çözünürlüğe sahiptir. Bunlar ayrıca termal olarak stabildir, böylece damıtma ile rejenerasyona olanak sağlarlar. Primer aminler pratik kullanımda suda çözünürler. Sekonder aminler potansiyel olarak karboksilik asitle amid oluşumuna uğrarlar, bu da hem ürün hem de reaktan kaybına neden olur [3].

Aşağıdaki reaksiyonlar, karboksilik asitlerin tersiyer amin reaktanları ile reaktif ekstraksiyonunda meydana gelir; [3]

- Karboksilik asitlerin ayrışması:
  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ (2)
- Amine proton transferi:
  $R_3N + H^+ \leftrightarrow R_3NH^+$ (3)
- Amonyum tuzunun rekombinasyonu:
  $R_3NH^+ + A^- \leftrightarrow R_3NHA$ (4)

Böylece genel reaksiyon aşağıdaki gibi verilebilir:

$R_3N + HA \leftrightarrow R_3NHA$ (5)

Organofosfor bileşikleri arasında, TBP ve TOPO en çok kullanılan reaktanlardır. Ancak bunların tersiyer aminlerden daha pahalı ve daha az etkin olduğu bulunmuştur [2]. Bu reaktanların ekstraksiyon verimleri alifatik amin reaktanlarından daha düşük olmasına rağmen, fermantasyon ortamındaki bakterilere zehirlilik (toksite) etkilerinin düşük olmasından dolayı tercih edilebilmektedirler [3].

Reaktif ekstraksiyonda reaktan seçimi için en önemli iki özellik,

- Ürün için yüksek kapasite ve
- Suyla karıştırıldığında ürün için yüksek seçiciliktir.

Bu iki gereksinim, dağılma katsayısı ve ayırma faktörüyle temsil edilmektedir [3].

Reaktan ve çözünen madde arasındaki kompleksleşme, sulu fazda çözünenin düşük aktivitesinin üstesinden gelmek için yeterince güçlü olmalıdır, ancak rejenerasyonu zorlaştıracak kadar güçlü olmamalıdır [3].

2.1.1.4. Kullanılan Çözücüler

Reaktif ekstraksiyon işleminde kullanılan reaktanlar yüksek viskoziteye ve koroziviteye sahiptir. Bu yüzden bunların çözücüler içinde çözülmesi gerekmektedir. Kullanılan çözücünün tipi önemli rol oynar. Çözücünün özellikleri, reaktanın karboksilik asitle oluşturduğu komplekslerin yapısını ve üçüncü faz oluşumunu etkiler [2].

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyonu işleminde uygulanan iki çözücü grubu vardır:

- Organik çözücüler
- Süperkritik akışkanlar

Burada organik çözücüler aktif ve inaktif olarak ayrılır. Aktif seyrelticiler polardır ve komplekslerinin çözünürlüğünün arttırmak için çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Örneğin; alkol, keton, klorlanmış hidrokarbon ve halojene aromatik çözücüler.

Aktif olmayan seyrelticiler polar değildirler ve komplekslerin çok düşük çözünürlüğünü sağlarlar. Örneğin; alkanlar ve benzen [2].

Ne yazık ki organik çözücüler çevre kirliliği ile ilişkilidir. Bu nedenle son yıllarda organik çözücülerin bu işlemlerden kaldırılıp, yerlerine süperkritik akışkanların getirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır.

2.1.2. Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, gerçekleştirilen ekstraksiyon işleminin değerlendirilmesinde ve kıyaslanmasında kullanılan bir kavramdır. Birbirine karışmayan iki faz arasında dağılıma uğramış bir madde için, denge halinde her iki fazdaki konsantrasyonları oranıyla elde edilen bir değerdir.

Bu çalışmada fazlar arası dağılıma uğrayan madde karboksilik asittir. Bu durumda dağılma katsayısı (K_D), denge durumunda organik fazdaki asit konsantrasyonunun ($C_{A,org}$) su fazdaki asit konsantrasyonuna ($C_{A,aq}$) oranı olarak ifade edilebilir. Aşağıda verilen 6 numaralı denklem ile hesaplanır [19].

$$K_D = C_{A,org} / C_{A,aq} \quad (6)$$

2.1.3. Yükleme Faktörü

Reaktif ekstraksiyonda birim reaktanın ekstraksiyon kapasitesi yükleme faktörü ile tespit edilir. Yükleme faktörü (Z), ekstraksiyon işlemi sonrası denge durumunda organik fazdaki asit konsantrasyonunun ($C_{A,org}$) organik fazdaki reaktan konsantrasyonuna ($C_{B,org}$) oranıdır. Aşağıda verilen 7 numaralı denklem ile hesaplanır [19].

$$Z = C_{A,org} / C_{B,org} \quad (7)$$

2.1.4. Ekstraksiyon Verimi

Ekstraksiyon verimi, ekstrakte edilen asidin fraksiyonudur ve verimlilik konusunda yorumlamaya ve kıyaslamaya olanak verir. Aşağıda verilen 8 numaralı denklem ile hesaplanır.

$$E = (1 - (C_{A,aq} / C_{A0})) \times 100 \quad (8)$$

Burada E ekstraksiyon verimini, $C_{A,aq}$ su fazındaki asit konsantrasyonunu ve C_{A0} da başlangıç asit konsantrasyonunu ifade eder [19].

2.1.5. Literatürde Yapılan Çalışmalar

Hasret, Kırbaşlar ve Uslu okzalik asidin DOA ve TOPO ile reaktif ekstraksiyonunu farklı kimyasal yapılara sahip altı ayrı çözücüyle (MİBK, DİBK, DES, 1-bütanol, 1-dekanol, n-oktan) incelemişlerdir. DOA ve TOPO ilavesinin ekstraksiyona etkisini karşılaştırmak için saf solventlerle fiziksel ekstraksiyon işlemleri de gerçekleştirilmiştir. DOA ve TOPO ilavesinin okzalik asidin sulu çözeltilerden ekstraksiyon verimini önemli ölçüde arttırdığı sonucuna varılmıştır. Amin bazlı özütleyici DOA'nın, fosforlu özütleyici TOPO'ya göre daha iyi sonuçlar verdiği bulunmuştur. En iyi sonuç DOA/MİBK ikilisiyle elde edilmiştir [20].

Procházka ve arkadaşları, okzalik, süksinik, DL-malik ve D-tartarik asitlerin trialkilamin (TAA) ve 1-oktanol, MİBK, kloroform çözücüleriyle ve bunların n-heptan ile ikili karışımlarıyla ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Düşük sulu faz asit konsantrasyonlarında, organik fazda baskın olan asit:amin kompleksinin (1:1) olduğu, yüksek konsantrasyonlarda ise (2:1) ve (3:1) komplekslerin oluştuğu aminin aşırı yüklenmesiyle gözlenmiştir. 1-oktanol ve kloroform çözücülerinin üçüncü faz oluşumunun önlenmesinde MİBK'dan daha etkili

olduğu sonucuna varılmıştır. Çözücülerinin n-heptan ile karışımları kullanıldığında artan modifiye edici içerik ile amin yüklemesi kuvvetle arttırılmıştır [10].

Qin ve arkadaşları, TOA kullanarak n-oktanol ve n-oktanol + kerosen çözücü karışımı içerisinde okzalik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Organik fazda okzalik asit ve TOA arasında (1:1) ve (1:2) olmak üzere iki tip asit:amin kompleksinin olduğunu belirtmişlerdir. Organik fazda ekstre edilen okzalik asit miktarının toplam TOA konsantrasyonunun artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Çözücü karışımında kerosenin ekstraksiyon dengesine etkisinin başlangıç amin konsantrasyonuna bağlı olduğu ve başlangıç amin konsantrasyonu yüksek olduğunda etkinin belirgin olmadığı görülmüştür. Çözücü karışımının fiyatını azaltmak için yüksek TOA konsantrasyonlarında n-oktanolü kısmen etkisiz bir çözücüyle değiştirerek kullanmanın mümkün olduğu belirtilmiştir [11].

Malmary ve arkadaşları, tribütilfosfat ve dodekan ile asetik, formik ve okzalik asidin atık sulardan geri kazanımını araştırmışlardır. Oluşan kompleksler bir alkalin çözeltisi ile geri ekstraksiyon yoluyla kolayca rejenere edilebildiğinden, tribütilfosfatın endüstriyel atık sulardan karboksilik asitlerin geri kazanımı için çekici bir reaktan olduğu sonucuna varılmıştır [12].

Bayazit, Uslu ve İnci sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunu reaktan olarak tridodesilamin (TDA) ve Amberlite LA-2 kullanarak incelemişlerdir. Çözücü olarak MİBK, toluen, siklohekzan, izooktan ve 1-oktanolün yanı sıra 1-oktanol + toluen, 1-oktanol + MİBK ve toluen + MİBK çözücü karışımları kullanılmıştır. Bu çözücülerle fiziksel ekstraksiyon çalışmaları da yapılmıştır. Her iki reaktanla olan çalışmalarda en iyi sonuç çözücü olarak 1-oktanol kullanıldığında elde edilmiştir. Çalışma sonuçları karboksilik asitlerin ekstraksiyonunda amin kullanılmasının önemini göstermiştir. Sitrik asidin ekstraksiyonu için Amberlite LA-2'nin TDA'dan daha etkili olduğu bulunmuştur. En iyi sonuç 1-oktanol + Amberlite LA-2 ile elde edilmiştir [13].

Nikhade ve Pangarkar Alamin 336 - siklohekzan sisteminde sulu çözeltilerden sitrik asit ekstraksiyonunun denge ve kinetiğini incelemişlerdir. Herhangi bir konsantrasyondaki sulu çözeltiden ekstrakte edilen asit miktarının, artan amin miktarıyla arttığı gözlemlenmiştir. Bu ekstraksiyondaki reaksiyon hem sitrik asit hem de Alamin 336'da $8{,}8 \times 10^{-3}$ $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$'lik bir hız sabiti ile birinci derece olduğu bulunmuştur [14].

Dinculescu ve arkadaşları, çözücü geri dönüşümü ile sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çalıştıkları reaktan trioktilamin (TOA), çözücüler ise oktanol, siklohekzanol, izobütil alkol ve parafin yağıdır. Bu çözücülerle fiziksel ekstraksiyon çalışmaları da gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar fiziksel ekstraksiyonun göz ardı edilebilir sonuçlar verdiğini ve en önemli sonuçların oktanol ve siklohekzanol içindeki TOA ile reaktif ekstraksiyon için elde edildiğini göstermektedir. Geri ekstraksiyon çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda bu deneyler arasında en uygun çözücünün oktanol olduğu belirtilmiştir [21].

Nikhade, Moulijn ve Pangarkar, Alamin 336 ile sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunu denge ve kinetik açısından incelemişlerdir. Çözücü olarak metilizobütilketon (MİBK) kullanılmıştır. Reaksiyonun hem sitrik asit hem de Alamin 336 için birinci dereceden olduğu bulunmuştur. Reaksiyon hız sabiti 0,013 $m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$ olarak hesaplanmıştır [22].

İnci ve Uslu, sitrik asidin reaktif ekstraksiyonu trioktilmetil amonyum klorür ve organik çözücülerle araştırmıştır. Çözücü olarak siklohekzan, 2,2,4-trimetil pentan, 1-bütanol, toluen, metil izobütil keton ve etil asetat kullanılmıştır. Çalışmada, seyrelticinin polaritesinin, kuaterner amin ile sitrik asit ekstraksiyonunda önemli olmadığı bulunmuştur. En verimli sitrik asit ekstraksiyonu trioktilmetil amonyum klorür + 2,2,4-trimetil pentan karışımıyla gerçekleşmiştir [15].

Poposka, Nikolovski ve Tomovska, trioktilaminin izodekanol/n-parafinler çözeltileri ile sitrik asit ekstraksiyonunun kinetiği, mekanizması ve matematiksel modellemesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda, deneysel verilerin nitel analizi, incelenen sistemin kinetik davranışının hem ekstraksiyon karışımının bileşimine hem de sulu fazdaki asit konsantrasyonuna bağlı olduğunu göstermiştir [23].

Thakre ve arkadaşları, reaktan olarak tri-n-bütilfosfat, tri-n-oktilamin ve Aliquat 336 kullanarak sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çözücü olarak bütilasetat, dekanol ve benzen kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda, tri-n-oktilaminin sitrik asidin geri kazanımı için en verimli ekstraktan olduğu ortaya çıkmıştır [24].

Keshav, Norge ve Wasewar, toksik olmayan doğal seyrelticilerde tri-n-oktilamin kullanarak sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Doğal seyreltici olarak pirinç kepeği yağı, ayçiçeği yağı, soya yağı ve susam yağı tercih edilmiştir. En iyi seyrelticinin, incelenen

veri noktalarının çoğunda en yüksek % E değerlerini sağlayan ayçiçeği yağı olduğu görülmüştür [25].

Araújo ve arkadaşları, Alamin 336 kullanarak sitrik asidin solvent ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Çözücü olarak tribütilfosfat, Exxal 13 tridesil alkol, Escaid 110, Exxsol D240/280, kloroform, pentanol, dekanol, dodekanol, tridekanol ve karışımları kullanılmıştır. Seyreltici olarak kloroform kullanıldığında ekstraksiyonun arttığını gözlemlemişlerdir, ancak toksisiteden dolayı kullanımı önerilmemektedir [26].

Tamada, Kertes ve King karboksilik asitlerin amin ekstraktantları ile ekstraksiyonunda denge ve kütle etkisi kanunu modellemesi üzerine, Tamada ve King de yine aynı çalışmanın devamı olarak karboksilik asitlerin amin ekstraktantları ile ekstraksiyonunda kimyasal etkileşimler ve verilerin yorumlanması üzerine çalışmalar yapmışlardır. İlk çalışmada karboksilik asit olarak asetik, laktik, süksinik, malonik, fumarik ve maleik asit kullanılmıştır. Reaktan olarak Alamine 336'nın kullanıldığı çalışmada çözücü olarak da kloroform, metilen klorür, metil izobütil keton (MİBK), nitrobenzen, 1-oktanol ve n-heptan kullanılmıştır. İkinci çalışmada ise karboksilik asit olarak süksinik, maleik ve fumarik asitler, reaktan olarak Alamine 336, çözücü olarak da kloroform kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, birinci asit ve amin arasındaki etkileşimin, ikinci asit ile (1:1) kompleks arasındaki etkileşimden farklı olduğu görülmüştür. Ayrıca dikarboksilik asitlerin molekül içi hidrojen bağlanmasının karmaşık stokiyometriyi etkilediği gözlemlenmiştir. Kompleks ile spesifik çözücü etkileşimlerinin stokiyometriyi etkilediği görülmüştür. (1:1) denge sabitinin büyüklüğünün, asidin sulu faz pK_a'sı ile yakından ilişkili olduğu bulunmuştur [16, 27].

Hasret, Kırbaşlar ve Uslu çeşitli çözücülerde ekstraktant olarak TOPO ve DOA kullanarak sitrik ve maleik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çözücü olarak bütanol, dekanol, oktanol, izoamil alkol, oktan, dekan, metil izobütil keton, diizobütil keton ve etil metil keton kullanmışlardır. Çalışmalar sonucunda TOPO ve DOA kullanımının sitrik ve maleik asit ekstraksiyonunu önemli ölçüde arttırdığı, DOA kullanımının TOPO'dan daha iyi sonuç verdiği ve TOPO ve DOA'daki artışla K_D ve ekstraksiyon etkinliğinin arttığı görülmüştür. Sitrik asit ekstraksiyonu için MİBK + DOA sistemi, maleik asit ekstraksiyonu için de DİBK + DOA sistemi önerilmiştir [28].

Kyuchoukov ve arkadaşları, dodekan içinde çözünmüş tribütilfosfat ile dikarboksilik asitlerin ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Çalışmada incelenen dikarboksilik asitler; itakonik, maleik, malik, okzalik, tartarik ve süksinik asittir. Dodekan içinde hacimce % 50 TBP ile incelenen asitlerin ekstrakte edilebilirliği süksinik asit>itakonik asit>okzalik asit>malik asit>maleik asit>tartarik asit şeklinde sıralanmıştır [29].

Rahmanian ve Ghaziaskar, trioktilamin ve doymuş süperkritik karbondioksit ile maleik ve ftalik asidin seçici ekstraksiyonu üzerine çalışmışlardır. Deneysel sonuçlar, maleik asidin ftalik aside kıyasla daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olduğunu göstermiştir. Elde edilen verilerden, daha yüksek sıcaklık ve basıncın, dikarboksilik asitlerin seçici ekstraksiyonu için daha uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır [30].

Uslu ve arkadaşları, laktik asidin reaktif ekstraksiyonunu 7 farklı alkol içinde tripropilamin kullanarak araştırmışlardır. Kullandıkları alkoller; izoamilalkol, heptan-1-ol, hekzan-1-ol, oktan-1-ol, nonan-1-ol, dekan-1-ol ve dodekanoldür. Deney sonuçlarına göre en yüksek laktik asit ekstraksiyon verimi yaklaşık % 81 ile izoamilalkol + TPA sistemiyle elde edilmiştir [17].

Uslu, toluen içerisinde tripropilamin (TPA) kullanarak levulinik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemiştir. Çalışmalar sonucunda, reaksiyonun 1:1 stokiyometrisinden beklenenden daha fazla levulinik asidin organik faza transfer edildiği görülmüştür. Ekstraksiyon dengesi, 1:1 ve 2:1 stokiyometreleri olan iki asit:amin türünün ardışık oluşumunun bir sonucu olarak yorumlanmıştır [31].

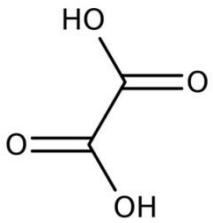
Hong ve Hong, çeşitli seyrelticilerde tripropilamin (TPA) ile süksinik asidin reaktif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Seyreltici olarak 1-bütanol, 1-hekzanol ve 1-oktanol kullanılmıştır. Dağılım katsayıları 1-bütanol>1-hekzanol>1-oktanol olarak sırasıyla azalır. Aynı TPA konsantrasyonunda, alkollerdeki karbon sayısı azaldıkça TPA ekstrakte etme yeteneğinin arttığı görülmüştür [32].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. OKZALİK ASİT

Okzalik asit, en bilinen bitki kökenli organik asitlerden biridir. Kimyasal formülü $(COOH)_2$ ile gösterilen okzalik asit, doğada kalsiyum tuzu olarak ravent bitkisinde, sodyum tuzu olarak kuzukulağı denilen bitkide ve bazı bitkilerin özsuyunda bulunmaktadır. Bitkisel kaynakların çoğunda bu organik asit bulunmaktadır. Ispanak, domates, kuzukulağı gibi bitkiler bunun içindedir [33].

Etandioik asit olarak da adlandırılan okzalik asit, karboksilik asit ailesine ait renksiz, kristalimsi, toksik bir organik bileşiktir. Bir alkali katalizör varlığında sodyum formatın ısıtılmasıyla, karbonhidratların nitrik asit ile oksitlenmesiyle, talaşın kostik alkalilerle ısıtılmasıyla ya da bazı mikroorganizmaların varlığında şeker çözeltilerinin fermantasyonuyla üretilir [34].



Şekil 3.1: Okzalik asidin molekül yapısı [35].

Okzalik asit, ağartma ve pas çıkarma için indirgeyici ajan olarak faydalıdır. İlaç endüstrisinde temizleyici madde olarak, az bulunur toprak metalleri işlemede çöktürücü olarak, tekstil ve ahşap endüstrisinde ağartıcı madde olarak, metal işleme için pas çözücü olarak, atık su arıtımında ve öğütme ajanı olarak yaygın olarak kullanılırlar [36].

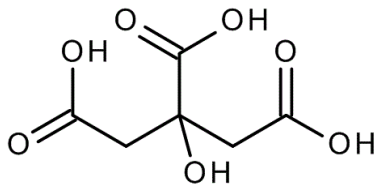
Tablo 3.1: Okzalik aside ilişkin bilgiler [35].

Kimyasal Formülü	$C_2H_2O_4$
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	90,04
Yoğunluk (kg/m^3)	1900
Tedarikçi	Acros
Saflık Derecesi (%)	≥98
CAS numarası	144-62-7

3.2. SİTRİK ASİT

Sitrik asit, ilk önce limon suyundan izole edilen altı karbonlu bir trikarboksilik asittir. Kimyasal formülü $(HOOCCH_2)_2C(OH)COOH$ şeklinde gösterilir. Organik bir karboksilik asittir, narenciye suyundan, süzülerek toplanabilen çözünmeyen bir çökelti olan kalsiyum sitrat oluşturmak için kalsiyum oksit (kireç) ilave edilerek ekstrakte edilebilir; sitrik asit, sülfürik asit ilave edilerek kalsiyum tuzundan elde edilir [37].

Sitrik asit esas olarak fermantasyon yoluyla üretilir. Fermantasyon yoluyla sitrik asit üretebilen mantarlar, mayalar ve bakteriler dahil olmak üzere birçok güçlü mikroorganizma vardır. Fermantasyon için kullanılan substrat; pekmez, balkabağı, düşük alkoller, sakaroz, glukoz, fruktoz, galaktoz vb. olmuştur. Ticari olarak karbonhidratların esas olarak sakaroz veya melasın, *Aspergillus niger* tarafından yüzey, batık ve katı hal işlemleri kullanılarak fermantasyonu ile üretilir. Sitrik asidin kimyasal sentezi mümkündür, ancak mantar fermantasyonundan daha ucuz değildir. Ancak, yine de Meksika ve Güney Amerika'daki turunçgillerden ekonomik olarak elde edilebilecek az miktarda sitrik asit üretilmektedir [25, 37, 38].



Şekil 3.2: Sitrik asidin molekül yapısı [39].

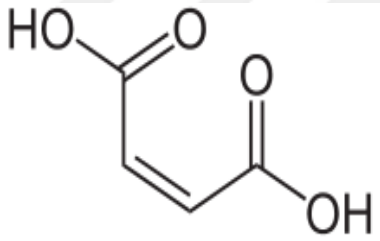
Gıda katkı maddesi olarak sitrik asit, yiyecek ve içeceklerde, özellikle alkolsüz içeceklerde aroma verici ve koruyucu olarak kullanılır. Sitratların tamponlama özellikleri, ev temizleyicileri ve farmasötiklerde pH'ı kontrol etmek için kullanılır. Sitrik asidin metalleri şelatlama kabiliyeti sabun ve çamaşır deterjanlarında faydalıdır. Metalleri sert suda şelatlayarak, bu temizleyicilerin köpük üretmesini ve suyun yumuşatılmasına gerek kalmadan daha iyi çalışmasını sağlar. Sitrik asit, biyoteknolojide ve ilaç endüstrisinde yüksek saflıkta işlem borularını pasifleştirmek için kullanılır. Bazı banyo ve mutfak temizleme solüsyonlarındaki aktif maddedir. Endüstride paslanmayı çelikten çözmek için kullanılır [25].

Tablo 3.2: Sitrik aside ilişkin bilgiler [39].

Kimyasal Formülü	$C_6H_8O_7$
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	192,12
Yoğunluk (kg/m^3)	1665
Tedarikçi	Merck
Saflık Derecesi (%)	≥99
CAS numarası	77-92-9

3.3. MALEİK ASİT

Maleik asidin kimyasal formülü HOOCCHCHCOOH şeklinde gösterilir. Bir dikarboksilik asittir. Maleik asit, butendioik asidin cis izomeridir, fumarik asit ise trans izomeridir. Maleik asit, dehidrasyon yoluyla maleik anhidride, hidrasyon yoluyla malik aside ve hidrojenasyon ile süksinik aside dönüştürülür [40, 41].



Şekil 3.3: Maleik asidin molekül yapısı [42].

Maleik asit, diğer kimyasalları yapmak ve doğal olarak oluşan lifleri boyamak ve işlemek için kullanılan renksiz, kristalli bir organik bileşiktir. Endüstriyel kullanımlar dışında, maleik asidin az uygulaması vardır. Öncelikle fumarik aside ve maleik anhidritine öncül olarak kullanılır. Sanayide, naylon ve çinko kaplı metaller gibi farklı yüzeyler için bir korozyon önleyici ve kireç önleyici madde olarak ve bir ara madde olarak yapışma destekleyici olarak kullanılır. Maleik asit, ozonoliz ile glikoksilik asit üretimi için kullanılan endüstriyel bir hammaddedir [40, 41].

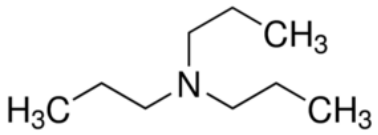
Tablo 3.3: Maleik aside ilişkin bilgiler [42].

Kimyasal Formülü	$C_4H_4O_4$
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	116,07
Yoğunluk (kg/m^3)	1590
Tedarikçi	Acros
Saflık Derecesi (%)	≥99
CAS numarası	110-16-7

3.4. TRİPROPİLAMİN

Tripropilamin trialkilamin olarak bilinen organik bileşiklerin sınıfına aittir. Bunlar, amino azotuna bağlanmış tam olarak üç alkil grubu ile karakterize edilen bir trialkilamin grubu içeren organik bileşiklerdir. Tripropilamin $(CH_3CH_2CH_2)_3N$ kimyasal formülü ile gösterilir [43].

Aminler karboksilik asitler için etkili ekstraktantlar olarak bulunmuştur. Aminler düşük maliyet ve genellikle daha yüksek dağılma katsayısı nedeniyle tercih edilmiştir. Farklı aminler arasında, primer aminler ile ekstraksiyon, sulu ve organik fazın geniş bir karşılıklı çözünürlüğü ile karakterize edilir; sekonder aminler bildirilen en yüksek dağılma katsayısına sahiptir, ancak damıtmayla aşağı akım rejenerasyonunda amitler oluşturma eğilimindedir; dördüncül aminler, bir anyon değişim mekanizması vasıtasıyla hem asidik hem de bazik pH'da asit çıkartır, ancak kostik ile geri ekstraksiyon ile yeniden elde edilmesi zordur. Sonuç olarak, tersiyer aminler, suda düşük çözünürlük ve orta derece bazikliklerine dayanarak sulu akıştan ekstraksiyon için en çekici olanıdır, sıyırma olasılığı ile birlikte makul ekstraksiyon gücü sağlar [44].



Şekil 3.4: Tripropilaminin molekül yapısı [45].

Amin ekstraktantlar gibi organik bazlar, karboksilik asitlerin çözücülerden özütlenmesi için çok daha yüksek denge dağılım katsayıları (K_D) sağlayabilir. K_D, kullanılan seyrelticinin yapısına ve bu seyreltici içindeki aminin konsantrasyonuna kuvvetle bağlıdır. Amin bileşikleri verimliliği ve seçiciliği yüksek olduğu için önemlidir [18, 31].

Tablo 3.4: Tripropilamine ilişkin bilgiler [45].

Kimyasal Formülü	$C_9H_{21}N$
Molekül Ağırlığı (kg/kmol)	143,27
Yoğunluk (kg/m^3)	760
Tedarikçi	Merck
Saflık Derecesi (%)	≥99
CAS numarası	102-69-2

3.5. SOLVENTLER

Bir ekstraksiyon işleminde kullanım için uygun fiziksel özellikleri sağlamak için ekstraktant organik bir solvent ile seyreltilmelidir. Bu sayede organik fazın viskozitesi azaltılır [44].

Aminlerin ekstraksiyon verimi organik fazdaki çözücüye bağlıdır. Aktif çözücüler, örneğin, polar türler veya proton veya elektron veren gruplara sahip çözücüler, genellikle basit asit: amin komplekslerini stabilize ederek asit ekstraksiyonunu teşvik eder. Ayrıca üçüncü faz oluşumunu da önlerler [10].

Bu çalışmadaki fiziksel ve reaktif ekstraksiyonlarda organik faza katılan solventler ve bu solventlerin bazı özellikleri Tablo 3.5'te verilmektedir.

Tablo 3.5: Kullanılan solventlere ilişkin bilgiler.

Solvent	**Kimyasal formül**	**Mol ağırlığı (kg/kmol)**	**Yoğunluk (kg/m^3)**	**Saflık (%)**	**Tedarikçi**	**CAS Numarası**
1-Bütanol	$C_4H_{10}O$	74,12	810	≥99,5	Merck	71-36-3
İzoamil alkol	$C_5H_{12}O$	88,15	810	≥98	Merck	123-51-3
Metil etil keton	C_4H_8O	72,11	805	≥99	Merck	78-93-3
Metil izobütil keton	$C_6H_{12}O$	100,16	800	≥99	Merck	108-10-1
Diizobütil keton	$C_9H_{18}O$	142,24	810	≥96	Merck	108-83-8
İzobütanol	$C_4H_{10}O$	74,12	802	≥98,5	Merck	78-83-1
n-Hekzan	C_6H_{14}	86,18	660	≥95	Merck	110-54-3
Dimetil glutarat	$C_7H_{12}O_4$	160,17	1090	≥99	Merck	1119-40-0
Etil propiyonat	$C_5H_{10}O_2$	102,13	890	≥99	Merck	105-37-3
Dietil karbonat	$C_5H_{10}O_3$	118,13	970	≥99	Merck	105-58-8

3.6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.6.1. Çözeltinin Hazırlanması

Fiziksel ve reaktif ekstraksiyon çalışmalarında kullanmak üzere sulu faz olarak okzalik asit, sitrik asit ve maleik asidin ağırlıkça % 5' lik çözeltileri hazırlanmıştır. Fermantasyon prosesleri sonrası karboksilik asitlerin seyreltik çözeltilerinden geri kazanılması gerektiği için çalışmada kullanılacak olan karboksilik asitlerin düşük konsantrasyonlarda çözeltilerinin hazırlanması tercih edilmiştir. Organik faz fiziksel ekstraksiyon için sadece solventten, reaktif ekstraksiyon için ise solvent+ekstraktant karışımından oluşmaktadır. Ekstraktant olarak TPA

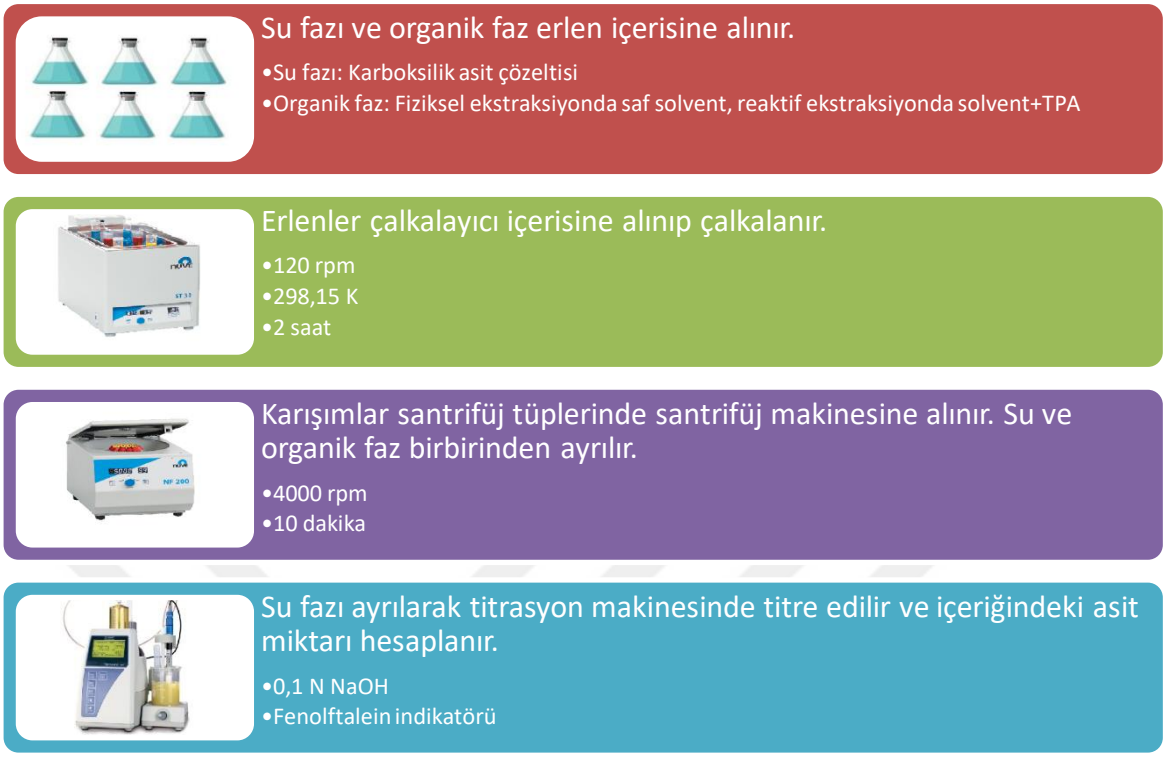
kullanılmış olup, Tablo 3.5'te verilen 10 farklı çözücü ile çalışılmıştır. Tüm kimyasallar ilave saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

3.6.2. Asit Çözeltisi ve Organik Fazın Karıştırılması

Ekstraksiyon işlemleri 50 mL'lik 6 erlen içerisinde gerçekleştirilmiştir. İlk erlende fiziksel ekstraksiyon yapılmış olup, karışım 5 mL asit çözeltisi + 5 mL solventten oluşmaktadır. Diğer 5 erlende reaktif ekstraksiyon çalışılmıştır. Karışımda sulu fazı 5 mL asit çözeltisi oluşturmaktadır. Organik faz ise 5 mL solvent+TPA karışımını içermekte olup, sırasıyla 4,5 mL, 4 mL, 3,5 mL, 3 mL ve 2,5 mL solvent konulduktan sonra organik fazı 5 mL'ye tamamlayacak şekilde TPA ilave edilmiştir. Deneyler 1:1 oranında çalışılmıştır. Hazırlanan erlenler Nüve ST30 markalı termostatlı su banyolu bir çalkalayıcı içerisinde 120 rpm'de 298,15 K sıcaklıkta 2 saat çalkalanmıştır.

3.6.3. Analiz

Çalkalama işlemi bittikten sonra karışımların faz ayrımının tam olarak gerçekleşmesi amacıyla, karışımlar santrifüj tüplerine alınıp Nüve NF 200 markalı santrifüj makinesinde 4000 devir hızda 10 dakika santrifüjlenmiştir. İşlem sonrası bir şırınga yardımıyla karışımlardaki su fazından örnek alınıp, içeriğindeki asit miktarının tayini için 0,1 N NaOH çözeltisiyle fenolftalein indikatörlüğünde çözeltinin rengi pembeleşinceye kadar titre edilmiştir. Titrasyon işlemi Schott Titroline Easy markalı titratör yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Su fazındaki asit miktarının belirlenmesinden sonra kütle denkliğiyle organik fazdaki asit miktarı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlarla dağılma katsayısı, ekstraksiyon verimi ve yükleme faktörü parametreleri hesaplanarak ekstraksiyon işleminin etkinliği kıyaslanmış ve yorumlanmıştır.



Şekil 3.5: Deney akış şeması.

4. BULGULAR

Çalışmada sırasıyla okzalik asit, sitrik asit ve maleik asidin sulu çözeltilerinden geri kazanımına yönelik ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda organik fazlar 10 farklı solventle ve tripropilaminle oluşturulmuş olup, bu karışımların organik asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılmasındaki etkinlikleri incelenmiştir. Elde edilen verilerle dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri hesaplanarak ortaya konmuştur.

4.1. OKZALİK ASİT

Bu kısımda okzalik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar sonucunda elde edilen organik faz ve su fazındaki asit konsantrasyonları, dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri tablo halinde sunulmaktadır. Ayrıca kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi için grafikler sunulmuştur.

4.1.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları

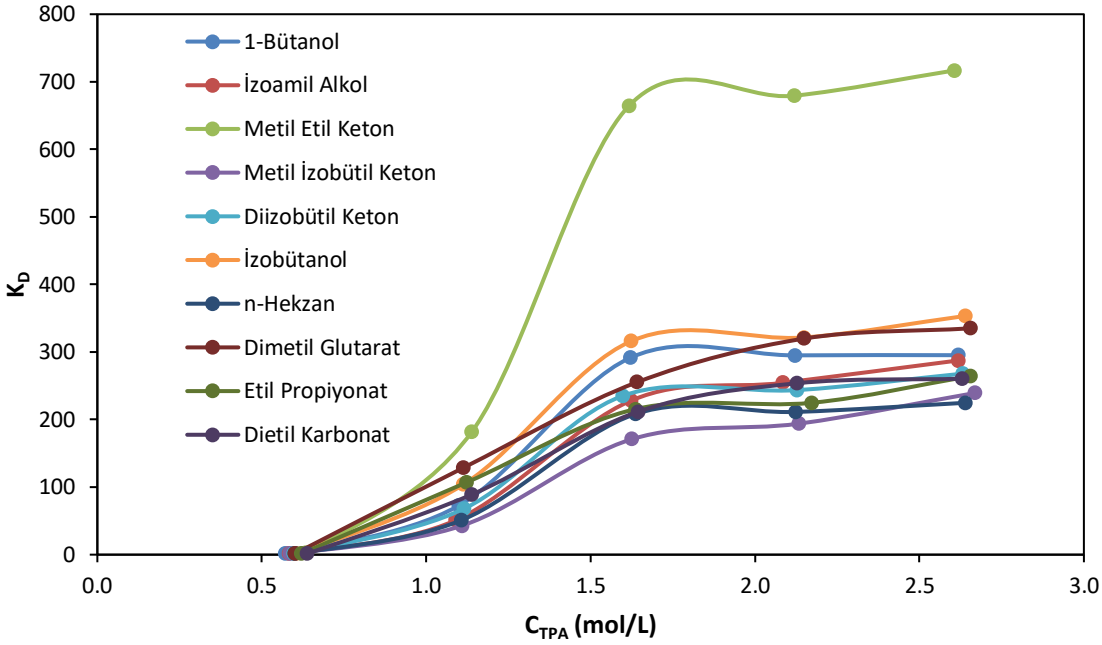
Tablo 4.1: Okzalik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Solvent	$C_{B,org}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
1-Bütanol	0,000	0,348	0,207	0,594		37,26
	0,573	0,191	0,364	1,907	0,635	65,60
	1,100	0,008	0,547	72,815	0,498	98,65
	1,621	0,002	0,553	291,513	0,341	99,66
	2,122	0,002	0,553	295,037	0,261	99,66
	2,619	0,002	0,553	295,287	0,211	99,66
İzoamil Alkol	0,000	0,403	0,152	0,378		27,44
	0,583	0,221	0,334	1,514	0,573	60,22
	1,090	0,011	0,544	50,993	0,499	98,08
	1,623	0,002	0,553	228,060	0,341	99,56
	2,086	0,002	0,553	254,455	0,265	99,61
	2,619	0,002	0,553	287,545	0,211	99,65
MEK	0,000	0,292	0,263	0,898		47,32
	0,634	0,157	0,398	2,527	0,627	71,65
	1,139	0,003	0,552	182,007	0,485	99,45
	1,617	0,001	0,554	664,612	0,343	99,85
	2,120	0,001	0,554	679,375	0,261	99,85
	2,608	0,001	0,554	716,948	0,213	99,86

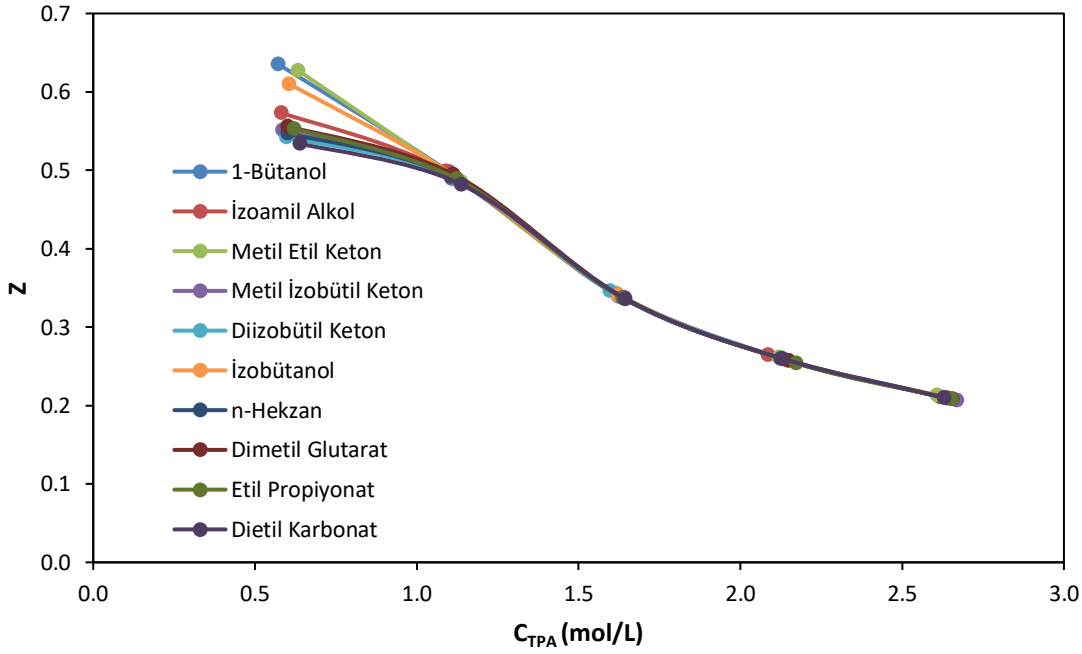
Tablo 4.1 (devam):

Solvent	$C_{B, org}$ (mol/L)	$C_{A, aq}$ (mol/L)	$C_{A, org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
MİBK	0,000	0,468	0,087	0,186		15,67
	0,586	0,232	0,323	1,391	0,551	58,18
	1,109	0,013	0,542	42,923	0,489	97,72
	1,626	0,003	0,552	171,050	0,339	99,42
	2,133	0,003	0,552	193,916	0,259	99,49
	2,670	0,002	0,553	239,426	0,207	99,58
DİBK	0,000	0,533	0,022	0,042		3,99
	0,598	0,231	0,324	1,406	0,542	58,44
	1,116	0,008	0,547	68,184	0,490	98,55
	1,598	0,002	0,553	235,119	0,346	99,58
	2,129	0,002	0,553	243,600	0,260	99,59
	2,632	0,002	0,553	267,997	0,210	99,63
İzobütanol	0,000	0,369	0,186	0,503		33,44
	0,606	0,185	0,370	1,998	0,610	66,65
	1,114	0,005	0,550	104,077	0,494	99,05
	1,624	0,002	0,553	316,210	0,341	99,68
	2,149	0,002	0,553	321,483	0,257	99,69
	2,641	0,002	0,553	353,506	0,210	99,72
n-Hekzan	0,000	0,532	0,023	0,043		4,11
	0,601	0,226	0,329	1,452	0,547	59,22
	1,107	0,011	0,544	50,963	0,492	98,08
	1,638	0,003	0,552	208,476	0,337	99,52
	2,125	0,003	0,552	211,269	0,260	99,53
	2,641	0,002	0,553	224,830	0,209	99,56
Dimetil Glutarat	0,000	0,424	0,131	0,309		23,58
	0,601	0,221	0,334	1,511	0,556	60,17
	1,113	0,004	0,551	128,636	0,495	99,23
	1,642	0,002	0,553	255,432	0,337	99,61
	2,150	0,002	0,553	319,929	0,257	99,69
	2,656	0,002	0,553	335,053	0,208	99,70
Etil Propiyonat	0,000	0,512	0,043	0,084		7,78
	0,621	0,211	0,344	1,625	0,553	61,90
	1,124	0,005	0,550	107,216	0,489	99,08
	1,637	0,003	0,552	215,543	0,337	99,54
	2,173	0,002	0,553	224,830	0,254	99,56
	2,655	0,002	0,553	264,268	0,208	99,62
Dietil Karbonat	0,000	0,522	0,033	0,063		5,94
	0,639	0,214	0,341	1,597	0,534	61,50
	1,138	0,006	0,549	88,861	0,482	98,89
	1,645	0,003	0,552	211,732	0,336	99,53
	2,129	0,002	0,553	253,789	0,260	99,61
	2,631	0,002	0,553	260,472	0,210	99,62

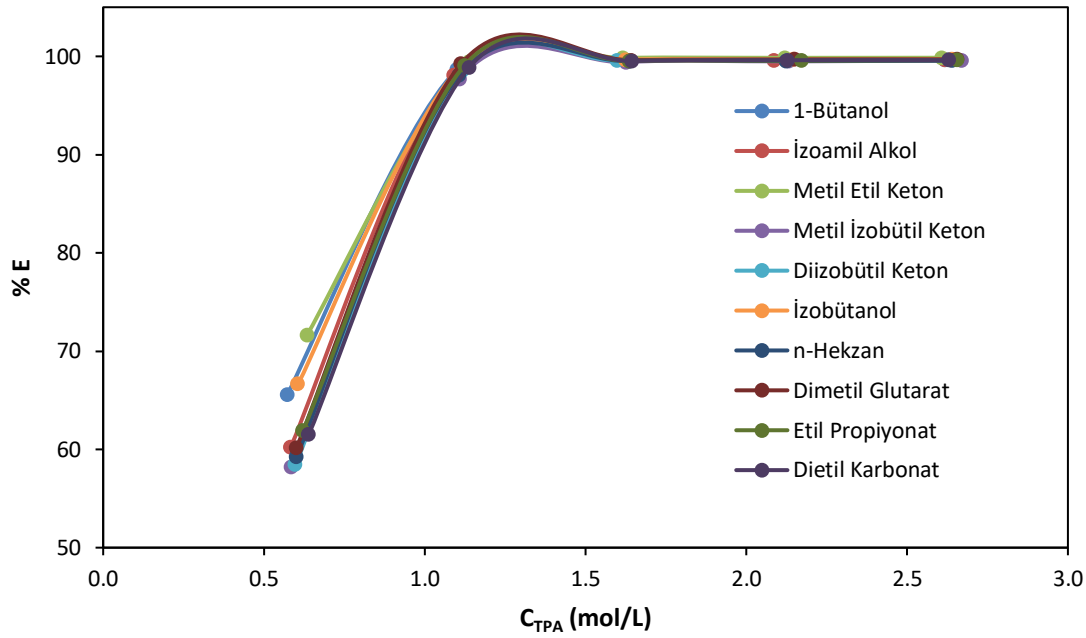
Elde edilen bulgular kapsamında TPA konsantrasyonundaki değişime göre dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerlerini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.1: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



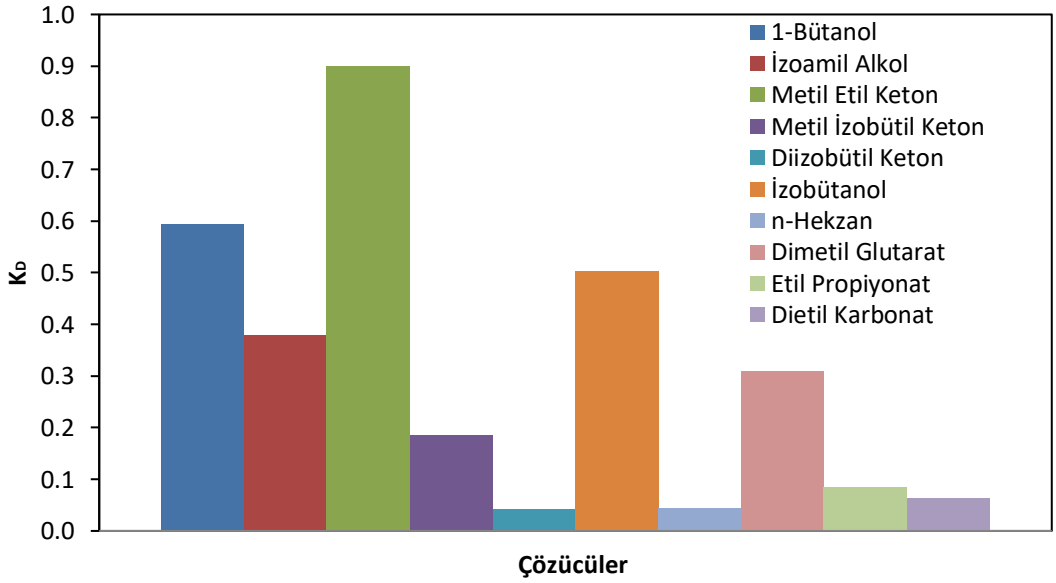
Şekil 4.2: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.3: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak okzalik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.1.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Okzalik asidin saf solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısı değerleri Şekil 4.4'te gösterilmektedir.



Şekil 4.4: Okzalik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri.

4.2. SİTRİK ASİT

Bu kısımda sitrik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar sonucunda elde edilen organik faz ve su fazındaki asit konsantrasyonları, dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri tablo halinde sunulmaktadır. Ayrıca kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi için grafikler sunulmuştur.

4.2.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları

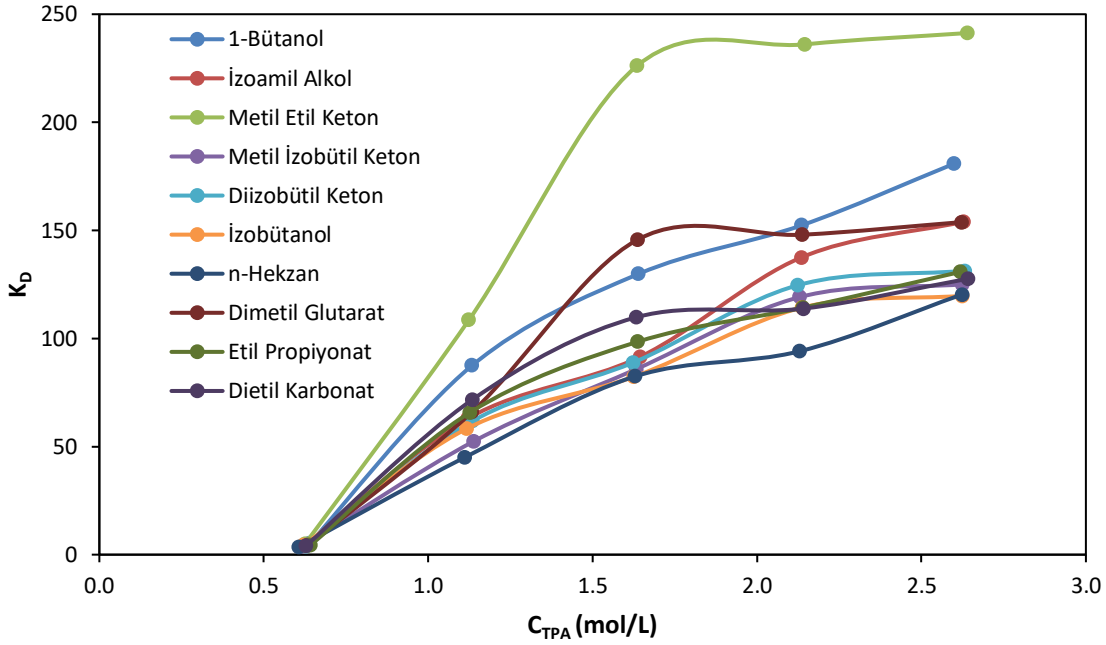
Tablo 4.2: Sitrik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Solvent	$C_{B,org}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
1-Bütanol	0,000	0,195	0,065	0,331		24,87
	0,641	0,042	0,218	5,265	0,341	84,04
	1,134	0,003	0,257	87,600	0,227	98,87
	1,640	0,002	0,258	129,895	0,157	99,24
	2,136	0,002	0,258	152,381	0,121	99,35
	2,599	0,001	0,259	180,849	0,099	99,45
İzoamil Alkol	0,000	0,231	0,029	0,125		11,14
	0,627	0,054	0,206	3,791	0,328	79,13
	1,121	0,004	0,256	63,055	0,228	98,44
	1,645	0,003	0,257	91,563	0,156	98,92
	2,135	0,002	0,258	137,517	0,121	99,28
	2,628	0,002	0,258	153,986	0,098	99,35
MEK	0,000	0,164	0,096	0,583		36,84
	0,626	0,043	0,217	5,094	0,347	83,59
	1,124	0,002	0,258	108,590	0,229	99,09
	1,636	0,001	0,259	226,253	0,158	99,56
	2,146	0,001	0,259	236,062	0,121	99,58
	2,640	0,001	0,259	241,307	0,098	99,59
MİBK	0,000	0,254	0,006	0,025		2,46
	0,618	0,054	0,206	3,814	0,333	79,23
	1,139	0,005	0,255	52,490	0,224	98,13
	1,633	0,003	0,257	85,857	0,157	98,85
	2,131	0,002	0,258	119,208	0,121	99,17
	2,625	0,002	0,258	125,048	0,098	99,21
DİBK	0,000	0,257	0,003	0,014		1,33
	0,628	0,053	0,207	3,929	0,330	79,71
	1,135	0,004	0,256	61,851	0,225	98,41
	1,623	0,003	0,257	88,848	0,158	98,89
	2,124	0,002	0,258	124,639	0,121	99,20
	2,632	0,002	0,258	131,327	0,098	99,24
İzobütanol	0,000	0,218	0,042	0,194		16,24
	0,621	0,048	0,212	4,456	0,342	81,67
	1,118	0,004	0,256	58,363	0,229	98,32
	1,626	0,003	0,257	82,321	0,158	98,80
	2,137	0,002	0,258	114,313	0,121	99,13
	2,625	0,002	0,258	119,734	0,098	99,17

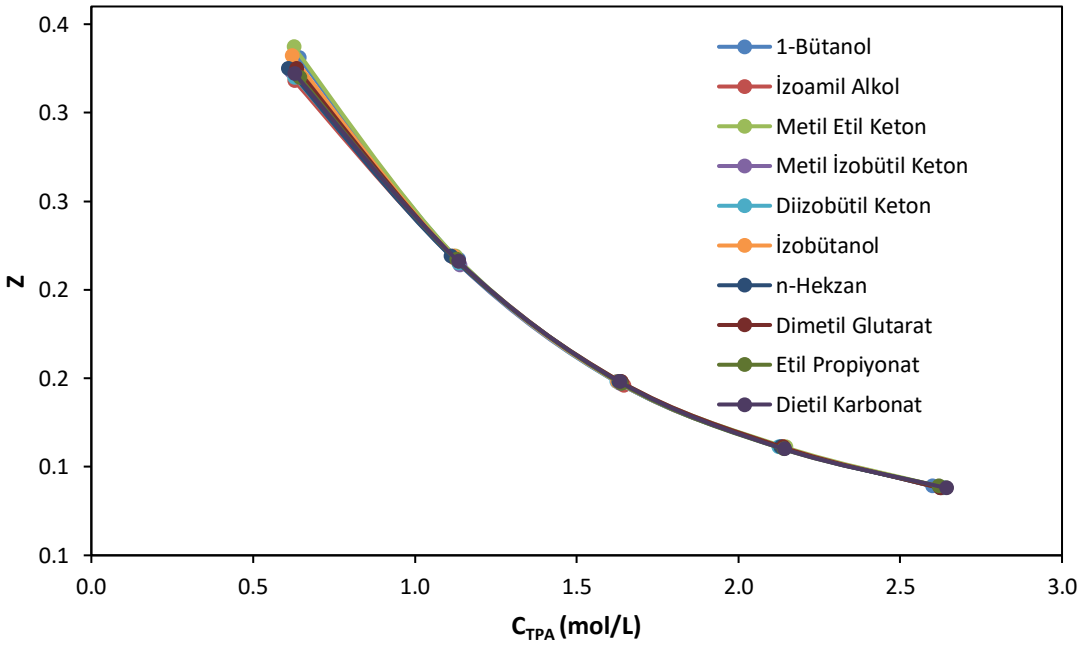
Tablo 4.2 (devam):

Solvent	$C_{B, org}$ (mol/L)	$C_{A, aq}$ (mol/L)	$C_{A, org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
n-Hekzan	0,000	0,255	0,005	0,020		2,00
	0,608	0,056	0,204	3,618	0,335	78,35
	1,111	0,006	0,254	44,987	0,229	97,83
	1,630	0,003	0,257	82,517	0,158	98,80
	2,130	0,003	0,257	94,104	0,121	98,95
	2,624	0,002	0,258	120,378	0,098	99,18
Dimetil Glutarat	0,000	0,234	0,026	0,110		9,92
	0,634	0,047	0,213	4,478	0,335	81,74
	1,134	0,004	0,256	66,074	0,226	98,51
	1,637	0,002	0,258	145,731	0,158	99,32
	2,138	0,002	0,258	147,993	0,121	99,33
	2,623	0,002	0,258	153,843	0,098	99,35
Etil Propiyonat	0,000	0,252	0,008	0,031		3,03
	0,643	0,047	0,213	4,483	0,330	81,76
	1,128	0,004	0,256	65,876	0,227	98,50
	1,638	0,003	0,257	98,537	0,157	99,00
	2,139	0,002	0,258	114,235	0,120	99,13
	2,619	0,002	0,258	130,820	0,099	99,24
Dietil Karbonat	0,000	0,253	0,007	0,029		2,82
	0,628	0,052	0,208	4,032	0,332	80,13
	1,135	0,004	0,256	71,794	0,226	98,63
	1,633	0,002	0,258	109,828	0,158	99,10
	2,141	0,002	0,258	113,836	0,120	99,13
	2,643	0,002	0,258	127,689	0,098	99,22

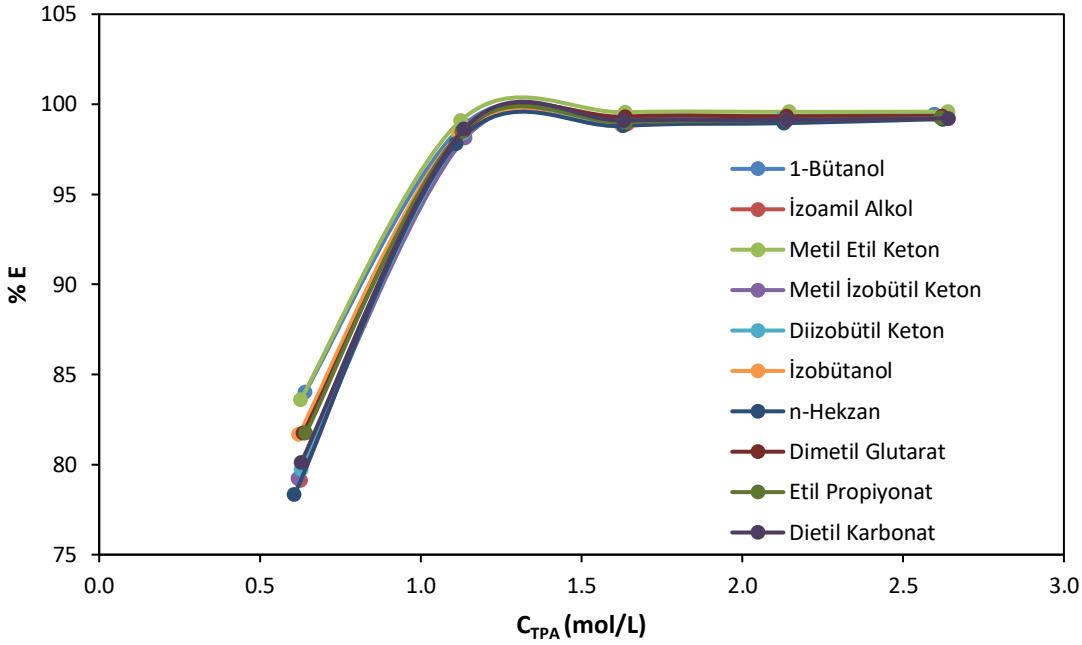
Elde edilen bulgular kapsamında TPA konsantrasyonundaki değişime göre dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerlerini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de sunulmuştur.



Şekil 4.5: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



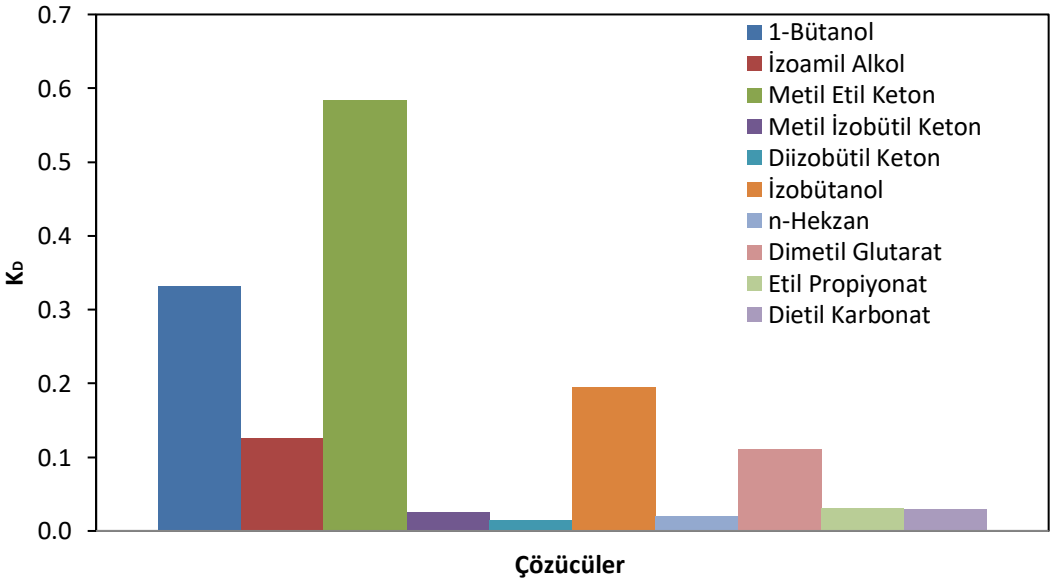
Şekil 4.6: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.7: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak sitrik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.2.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Sitrik asidin saf solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısı değerleri Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Sitrik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri.

4.3. MALEİK ASİT

Bu kısımda maleik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar sonucunda elde edilen organik faz ve su fazındaki asit konsantrasyonları, dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri tablo halinde sunulmaktadır. Ayrıca kullanılan solventlerin ekstraksiyon işlemine etkilerinin kıyaslanabilmesi için grafikler sunulmuştur.

4.3.1. Reaktif Ektraksiyon Bulguları

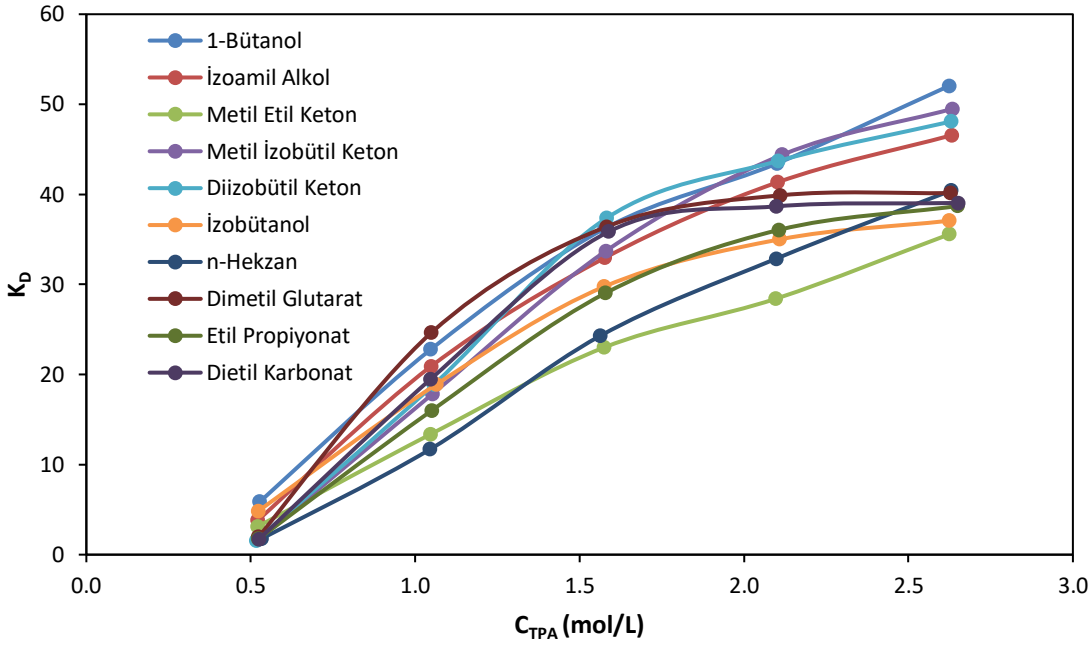
Tablo 4.3: Maleik asidin TPA+Solvent sistemiyle ekstraksiyon sonuçları.

Solvent	$C_{B,org}$ (mol/L)	$C_{A,aq}$ (mol/L)	$C_{A,org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
1-Bütanol	0,000	0,223	0,208	0,930		48,18
	0,528	0,063	0,368	5,886	0,698	85,48
	1,048	0,018	0,413	22,806	0,394	95,80
	1,578	0,012	0,419	36,242	0,266	97,31
	2,100	0,010	0,421	43,430	0,201	97,75
	2,624	0,008	0,423	52,052	0,161	98,12
İzoamil Alkol	0,000	0,279	0,152	0,543		35,21
	0,522	0,089	0,342	3,826	0,655	79,28
	1,049	0,020	0,411	20,931	0,392	95,44
	1,578	0,013	0,418	32,981	0,265	97,06
	2,102	0,010	0,421	41,342	0,200	97,64
	2,633	0,009	0,422	46,582	0,160	97,90
MEK	0,000	0,224	0,207	0,926		48,09
	0,521	0,105	0,326	3,117	0,626	75,71
	1,047	0,030	0,401	13,374	0,383	93,04
	1,575	0,018	0,413	23,012	0,262	95,84
	2,097	0,015	0,416	28,417	0,199	96,60
	2,625	0,012	0,419	35,579	0,160	97,27
MİBK	0,000	0,333	0,098	0,294		22,73
	0,530	0,150	0,281	1,870	0,530	65,15
	1,053	0,023	0,408	17,851	0,387	94,70
	1,580	0,012	0,419	33,714	0,265	97,12
	2,117	0,009	0,422	44,404	0,199	97,80
	2,634	0,009	0,422	49,500	0,160	98,02
DİBK	0,000	0,419	0,012	0,028		2,74
	0,517	0,166	0,265	1,596	0,513	61,48
	1,058	0,022	0,409	18,929	0,387	94,98
	1,583	0,011	0,420	37,390	0,265	97,40
	2,104	0,010	0,421	43,710	0,200	97,76
	2,631	0,009	0,422	48,097	0,160	97,96
İzobütanol	0,000	0,246	0,185	0,755		43,01
	0,523	0,074	0,357	4,841	0,683	82,88
	1,064	0,022	0,409	18,901	0,385	94,98
	1,575	0,014	0,417	29,760	0,265	96,75
	2,109	0,012	0,419	35,010	0,199	97,22
	2,624	0,011	0,420	37,075	0,160	97,37

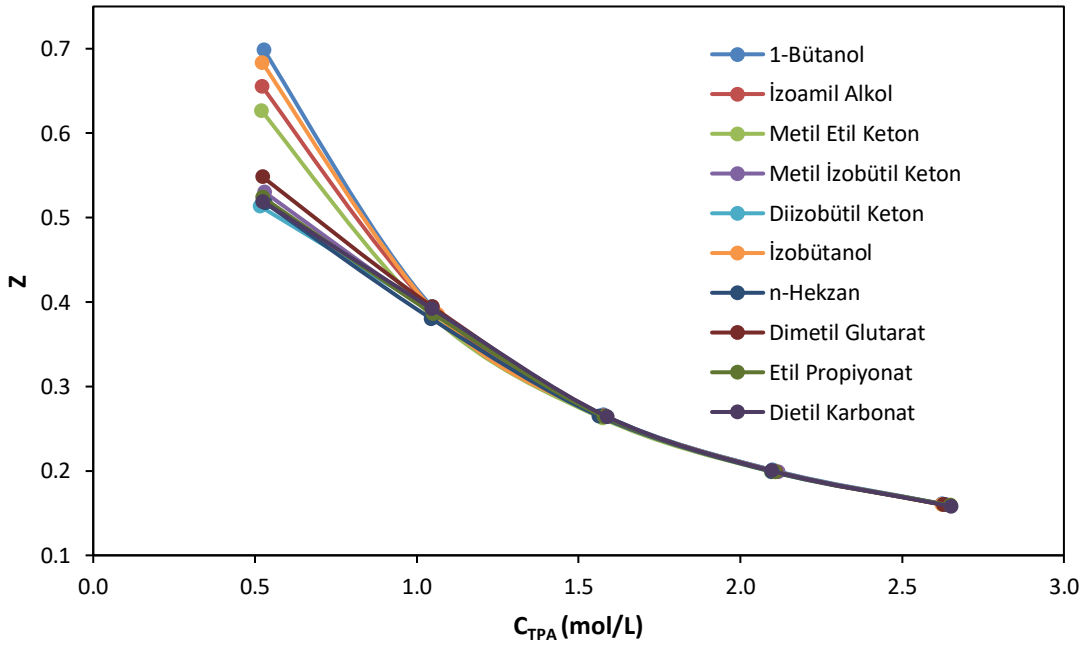
Tablo 4.3 (devam):

Solvent	$C_{B, org}$ (mol/L)	$C_{A, aq}$ (mol/L)	$C_{A, org}$ (mol/L)	K_D	Z	% E
n-Hekzan	0,000	0,427	0,004	0,010		0,96
	0,533	0,155	0,276	1,776	0,517	63,98
	1,046	0,034	0,397	11,714	0,380	92,13
	1,563	0,017	0,414	24,301	0,265	96,05
	2,098	0,013	0,418	32,865	0,199	97,05
	2,631	0,010	0,421	40,442	0,160	97,59
Dimetil Glutarat	0,000	0,285	0,146	0,511		33,82
	0,524	0,144	0,287	1,996	0,548	66,62
	1,050	0,017	0,414	24,671	0,394	96,10
	1,583	0,012	0,419	36,424	0,265	97,33
	2,110	0,011	0,420	39,891	0,199	97,55
	2,628	0,010	0,421	40,145	0,160	97,57
Etil Propiyonat	0,000	0,377	0,054	0,144		12,60
	0,524	0,157	0,274	1,750	0,524	63,64
	1,051	0,025	0,406	16,020	0,386	94,12
	1,579	0,014	0,417	29,045	0,264	96,67
	2,107	0,012	0,419	36,066	0,199	97,30
	2,650	0,011	0,420	38,705	0,159	97,48
Dietil Karbonat	0,000	0,395	0,036	0,092		8,43
	0,525	0,158	0,273	1,724	0,519	63,28
	1,047	0,021	0,410	19,493	0,392	95,12
	1,589	0,012	0,419	35,870	0,264	97,29
	2,098	0,011	0,420	38,669	0,200	97,48
	2,652	0,011	0,420	39,047	0,158	97,50

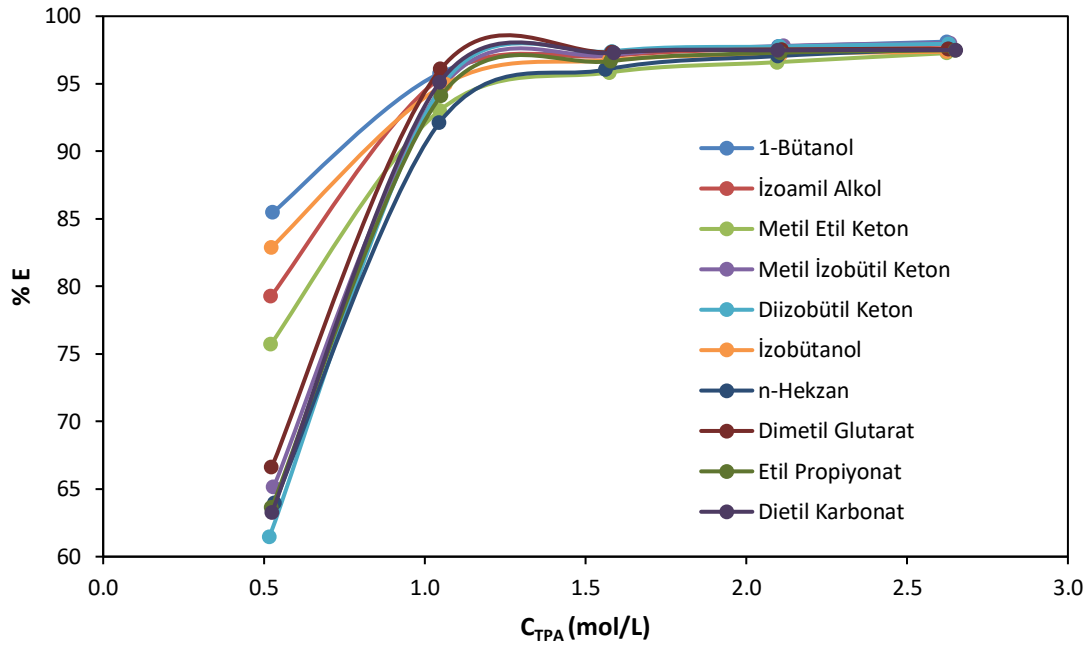
Elde edilen bulgular kapsamında TPA konsantrasyonundaki değişime göre dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerlerini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.9, Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sunulmuştur.



Şekil 4.9: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin dağılma katsayısındaki değişim.



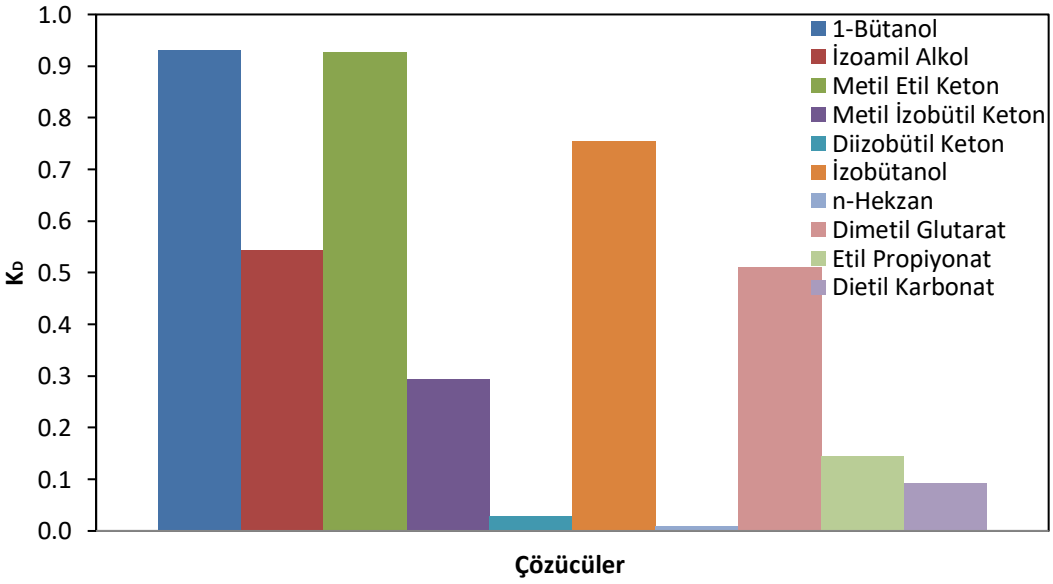
Şekil 4.10: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin yükleme faktöründeki değişim.



Şekil 4.11: TPA konsantrasyonuna bağlı olarak maleik asidin ekstraksiyon verimindeki değişim.

4.3.2. Fiziksel Ekstraksiyon Bulguları

Maleik asidin saf solvent kullanımıyla elde edilen dağılma katsayısı değerleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12: Maleik asidin saf solventlerle ekstraksiyonunda elde edilen dağılma katsayısı değerleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada bazı karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ayrılmasında reaktif ekstraksiyon kullanımı incelenmiştir. Ekstraktan olarak TPA kullanılarak 10 farklı çözücüyle kombinasyonlarının etkilerinin incelenmesi ve optimum organik faz bileşiminin saptanabilmesine yönelik çalışmaların yürütülmesi amaçlanmıştır. Çalışmada karboksilik asit olarak okzalik asit, sitrik asit ve maleik asit ile çalışılmıştır. TPA ile kullanılan çözücüler 1-bütanol, izoamil alkol, metil etil keton (MEK), metil izobütil keton (MİBK), diizobütil keton (DİBK), izobütanol, n-hekzan, dimetil glutarat, etil propiyonat ve dietil karbonattır. Çalışmada her bir asit ile TPA'nın 5 farklı konsantrasyonuyla reaktif ekstraksiyon incelenmiş olup, 10 çözücüyle tek asit için gerçekleştirilen çalışma sayısı 50'dir. Üç farklı asitle çalışılmış olduğundan toplamda 150 reaktif ekstraksiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktif ekstraksiyon işleminin etkinliğinin kıyaslanabilmesi için her asit için saf solventler kullanılarak toplam 30 adet fiziksel ekstraksiyon denemesi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işleminin dengeye ulaşmasından sonra gerçekleştirilen analizle ekstrakte edilen karboksilik asit miktarları tayin edilmiştir. Elde edilen verilerden ekstraksiyon işleminin etkinliğinin ölçülebilmesi amacıyla dağılma katsayısı, yükleme faktörü ve ekstraksiyon verimi değerleri hesaplanmıştır.

5.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON SONUÇLARI

5.1.1. Dağılma Katsayısı Veriminin Değerlendirilmesi

Okzalik asit, sitrik asit ve maleik asidin reaktif ekstraksiyonu çözücü olarak 1-bütanol, izoamil alkol, metil etil keton (MEK), metil izobütil keton (MİBK), diizobütil keton (DİBK), izobütanol, n-hekzan, dimetil glutarat, etil propiyonat ve dietil karbonat, reaktan olarak da TPA kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki TPA konsantrasyonu 0,517 mol/L ve 2,670 mol/L aralığında değişmektedir. Reaktif ekstraksiyon işlemi sonrası karboksilik asitlerin dağılma katsayısı değerleri Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Dağılma katsayısı verilerine ait grafikler de Şekil 4.1, Şekil 4.5 ve Şekil 4.9'da gösterilmektedir. Deney sonuçlarına göre, TPA'yı seyreltmek için kullanılan çözücülerin, karboksilik asitlerin dağılma katsayılarına ciddi bir biçimde etki ettiği görülmektedir.

Okzalik asidin 10 farklı çözücü varlığında TPA ile reaktif ekstraksiyonu sonucu dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.1'de gösterilmektedir. En iyi sonuç metil etil ketonun çözücü olarak kullanıldığı çalışmada elde edilmiştir. En yüksek K_D değeri MEK varlığında 2,608 mol/L TPA kullanıldığında 716,948 olarak hesaplanmıştır. Bunun dışında okzalik asit için TPA varlığında kullanılan diğer çözücülerle elde edilen dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki gibidir:

MEK > İzobütanol > Dimetil glutarat > 1-Bütanol > İzoamil alkol > DİBK > Etil propiyonat > Dietil karbonat > MİBK > n-Hekzan

Sitrik asidin 10 farklı çözücü varlığında TPA ile reaktif ekstraksiyonu sonucu dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.5'te gösterilmektedir. En iyi sonuç metil etil ketonun çözücü olarak kullanıldığı çalışmada elde edilmiştir. En yüksek K_D değeri MEK varlığında 2,640 mol/L TPA kullanıldığında 241,307 olarak hesaplanmıştır. Bunun dışında sitrik asit için TPA varlığında kullanılan diğer çözücülerle elde edilen dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki gibidir:

MEK > 1-Bütanol > İzoamil alkol > Dimetil glutarat > DİBK > Etil propiyonat > Dietil karbonat > MİBK > n-Hekzan > İzobütanol

Maleik asidin 10 farklı çözücü varlığında TPA ile reaktif ekstraksiyonu sonucu dağılma katsayısı değişimleri Şekil 4.9'da gösterilmektedir. En iyi sonuç 1-bütanolün çözücü olarak kullanıldığı çalışmada elde edilmiştir. En yüksek K_D değeri 1-bütanol varlığında 2,624 mol/L TPA kullanıldığında 52,052 olarak hesaplanmıştır. Bunun dışında maleik asit için TPA varlığında kullanılan diğer çözücülerle elde edilen dağılma katsayısı değerleri sıralaması aşağıdaki gibidir:

1-Bütanol > MİBK > DİBK > İzoamil alkol > n-Hekzan > Dimetil glutarat > Dietil karbonat > Etil propiyonat > İzobütanol > MEK

Literatürdeki çalışmalarda [15, 16, 17, 24, 25, 27] inert seyrelticilerin asidin çözücü fazına çok düşük bir dağılımın verdiği, polar olmayan komplekslerin polar komplekslerin çok düşük solvasyonunu sağladığından bahsedilmektedir. Ketonlar ve alkollerin polar olup, iyon çifti için iyi bir çözünme ortamı sağladığı ve ekstraksiyonu teşvik ettiği görülmüştür.

Benzer şekilde bu çalışmada da okzalik ve sitrik asidin reaktif ekstraksiyonunda bir keton bileşiği olan MEK ve maleik asidin reaktif ekstraksiyonunda da bir alkol bileşiği olan 1-bütanol en iyi sonucu vererek bu bilgileri doğrulamaktadır.

5.1.2. TPA Konsantrasyonunun Ekstraksiyona Etkisi

Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te yer alan verilerden de anlaşılacağı üzere TPA miktarının organik fazda hacimce artmasıyla reaktif ekstraksiyon verimi artmaktadır. En yüksek ekstraksiyon kapasiteleri en yüksek TPA konsantrasyonlarında elde edilmiştir. Yaklaşık 2,6 mol/L civarında olan en yüksek TPA konsantrasyonlarında okzalik ve sitrik asitte % 99 üstü verim, maleik asitte de % 97 üstü verim görülmektedir. Hatta TPA'nın daha düşük konsantrasyonlarında, örneğin yaklaşık 1,1 mol/L civarındaki değerleriyle yapılan çalışmalarda okzalik ve sitrik asit için % 98 civarında, maleik asit için de % 95 ve üstü verim elde edilmiştir. Bu sonuçlar karboksilik asitlerin geri kazanımında reaktif ekstraksiyon prosesinde aminlerin oldukça iyi bir ekstraktan türü olabileceği düşüncesini doğrular niteliktedir.

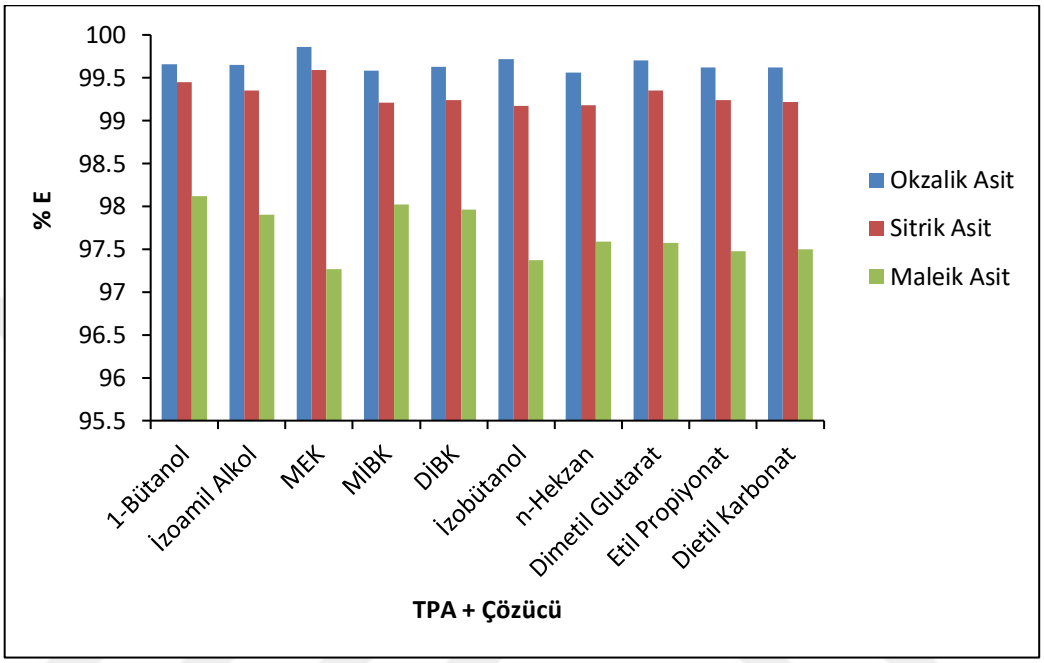
5.1.3. Asitlerin Ekstrakte Edilebilirliklerinin Kıyaslanması

Okzalik asidin TPA ve 10 farklı çözücü kullanılarak gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon proseslerinin ekstraksiyon verimleri Şekil 4.3'te gösterilmektedir. Okzalik asit için en yüksek ekstraksiyon verimi TPA (2,608 mol/L) ve metil etil keton varlığında % 99,86 olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalar göz önüne alındığında 0,573 mol/L – 2,670 mol/L aralığında TPA kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonların ekstraksiyon verimi % 58,18 – 99,86 aralığında değişmiştir.

Sitrik asidin TPA ve 10 farklı çözücü kullanılarak gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon proseslerinin ekstraksiyon verimleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Sitrik asit için en yüksek ekstraksiyon verimi TPA (2,640 mol/L) ve metil etil keton varlığında % 99,59 olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalar göz önüne alındığında 0,608 mol/L – 2,643 mol/L aralığında TPA kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinin ekstraksiyon verimi % 78,35 – 99,59 aralığında değişmiştir.

Maleik asidin TPA ve 10 farklı çözücü kullanılarak gerçekleştirilen reaktif ekstraksiyon proseslerinin ekstraksiyon verimleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Maleik asit için en yüksek

ekstraksiyon verimi TPA (2,624 mol/L) ve 1-bütanol varlığında % 98,12 olarak hesaplanmıştır. Tüm çalışmalar göz önüne alındığında 0,517 mol/L – 2,652 mol/L aralığında TPA kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemlerinin verimi % 61,48 – 98,12 aralığında değişmiştir.



Şekil 5.1: Karboksilik Asit + TPA + Çözücü ekstraksiyon verimi kıyaslaması.

Şekil 5.1'de çalışılan 3 asidin 10 farklı çözücüyle yapılan reaktif ekstraksiyonlarındaki en yüksek ekstraksiyon verimi değerleri karşılaştırılmıştır. Görüldüğü üzere en iyi sonuçlar okzalik asit çalışmasında elde edilmiştir. Bunu sırasıyla sitrik asit ve maleik asit takip etmiştir.

5.1.4. Yükleme Değerlerinin Değerlendirilmesi

Çalışma sonuçlarında elde edilen yükleme faktörü değerleri Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te, ayrıca Şekil 4.2, Şekil 4.6 ve Şekil 4.10'da ayrı ayrı sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde her asit için yükleme değerinin çözücü türünden bağımsız olduğu ve amin miktarındaki artmayla yükleme değerinin azaldığı görülmüştür. Çalışmalarda amin miktarının artmasıyla ekstrakte edilen asit miktarının arttığı görülmektedir ama aynı artışla yükleme

değerinde meydana gelen azalış birim amin tarafından ekstrakte edilen asidin azaldığı anlamına gelmektedir.

Yükleme değerinin birden büyük olduğu durumlarda aşırı yükleme ortaya çıkmaktadır. Sonuçlar incelendiğinde çalışılan üç karboksilik asitte aşırı yükleme durumu gözlenmemiştir.

5.1.5. Fiziksel Ekstraksiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmalarda her asit için 10 farklı çözücüyle yapılan fiziksel ekstraksiyon sonuçları Tablo 4.1, Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te, ayrıca Şekil 4.4, Şekil 4.8 ve Şekil 4.12'de ayrı ayrı sunulmuştur. Okzalik asit için en yüksek dağılım katsayısı MEK çözücü olarak kullanıldığında 0,898 değerinde hesaplanmıştır. Sitrik asit için en yüksek dağılım katsayısı da yine MEK varlığında 0,583 değerinde hesaplanmıştır. Maleik asit için en yüksek dağılım katsayısı ise 1-bütanol çözücü olarak kullanıldığında 0,930 olarak hesaplanmıştır.

Fiziksel ekstraksiyon sonuçları reaktif ekstraksiyon sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, organik faza TPA ekstraktanının eklenmesiyle elde edilen dağılma katsayısındaki büyük artış karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımında reaktif ekstraksiyonun etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

5.1.6. Araştırma için Yol Gösterme

Ekstraksiyon proseslerine yönelik yapılabilecek araştırmalar için yol gösterme bağlamında, yapılan fiziksel ve reaktif ekstraksiyon sonuçları dikkate alındığında karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımında organik faza TPA eklenmesinin ekstraksiyon etkinliğini büyük oranda arttırdığı görülmüştür. Organik fazdaki TPA miktarının artmasıyla dağılma katsayısı ve ekstraksiyon verimi yükselmiştir. Ayrıca TPA miktarının artmasıyla yükleme faktörü değerinin düştüğü görülmüştür.

Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden geri kazanımı noktasında okzalik asit için TPA/MEK, sitrik asit için TPA/MEK ve maleik asit için TPA/1-bütanol ekstraktan/solvent kombinasyonları önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1]. Ankara Üniversitesi, Karboksilik asitler ve türevleri, https://acikders.ankara.edu.tr/course/view.php?id=434, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[2]. Djas, M., Henczka, M., 2018, Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review, Separation and purification technology, 201, 106-119.

[3]. Hong, Y., K., Hong, W., H., Han, D., H., 2001, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, Biotechnol. Bioprocess Eng., 6 (6), 386-394.

[4]. Wikipedia, Karboksilik asit, https://tr.wikipedia.org/wiki/Karboksilik_asit#Sentez, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[5]. Kertes, A., S., King, C., J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, Biotechnology and bioengineering, 28, 269-282.

[6]. Gültekin, S., 2013, Kimya mühendisliğine giriş, Papatya yayıncılık eğitim, İstanbul, ISBN: 9786054220755.

[7]. Wasewar, K., L., 2012, Reactive extraction: An intensifying approach for carboxylic acid separation, International journal of chemical engineering and applications, 3 (4), 249-255.

[8]. Cascaval, D., Galaction, A., I., 2014, New extraction techniques on bioseparations 1. Reactive extraction, Chemistry and industry, 58 (9), 375-386.

[9]. Uslu, H., Hasret, E., Kırbaşlar, Ş., İ., 2019, Extraction of propionic acid from aqueous solutions using tri-n-octylphosphine oxide and dioctylamine in different solvents, J. Chem. Eng. Data, 64 (10), 4369–4375.

[10]. Procházka, J., Heyberger, A., Volaufová, E., 2004, Extraction equilibrium of dicarboxylic acids with tertiary amine in single and binary diluents, Separation science and technology, 39 (5), 1073–1091.

[11]. Qin, W., Cao, Y., Luo, X., Liu, G., Dai, Y., 2001, Extraction mechanism and behaviour of oxalic acid by Trioctylamine, Separation and purification technology, 24, 419–426.

[12]. Malmary, G., Faizal, M., Albet, J., Molinier, J., 1997, Liquid-liquid equilibria of acetic, formic, and oxalic acids between water and tributyl phosphate + dodecane, J. Chem. Eng. Data, 42, 985-987.

[13]. Bayazit, S. S., Uslu, H., İnci, İ., 2009, Comparative equilibrium studies for citric acid by amberlite LA-2 or tridodecylamine (TDA), J. Chem. Eng. Data, 54, 1991-1996.

[14]. Nikhade, B., P., Pangarkar, V., G., 2005, Equilibria and kinetics of extraction of citric acid from aqueous solutions in alamine 336–cyclohexanone system, Separation science and technology, 40 (12), 2539-2554.

[15]. İnci, İ., Uslu, H., 2005, Investigation of diluent effect on extraction of citric acid by trioctyl methyl ammonium chloride + organic solutions, J. Chem. Eng. Data, 50, 1103-1107.

[16]. Tamada, J., A., King, C., J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1327-1333.

[17]. Uslu, H., Bayat, C., Gökmen, S., Yorulmaz, Y., 2009, Reactive extraction and LSER model consideration of lactic acid with tripropylamine + organic solvent systems from aqueous solution at room temperature, Desalination, 249, 694-698.

[18]. Aşçı, S., İnci, İ., 2009, Extraction equilibria of propionic acid from aqueous solutions by Amberlite LA-2 in diluent solvents, Chemical engineering journal, 155, 784 – 788.

[19]. Hasret, E., 2018, Küçük moleküllü organik asitlerin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyonla ayrılmasının incelenmesi, Doktora, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[20]. Hasret, E., Kırbaşlar, Ş. İ., Uslu, H., 2019, Comparison of extractability of oxalic acid from dilute aqueous solutions using dioctylamine and trioctylphosphine oxide, J. Chem. Eng. Data, 63 (3), 1275-1280.

[21]. Dinculescu, D., Guzun-Stoica, A., Dobre, T., Floarea, O., 2000, Experimental investigation of citric acid reactive extraction with solvent recycling, Bioprocess engineering, 22, 529-531.

[22]. Nikhade, B., P., Moulijn, J., A., Pangarkar, V., G., 2004, Extraction of citric acid from aqueous solutions with Alamine 336: Equilibrium and kinetics, J. Chem. Technol. Biotechnol., 79, 1155–1161.

[23]. Poposka, F., A., Nikolovski, K., Tomovska, R., 1998, Kinetics, mechanism and mathematical modelling of extraction of citric acid with isodecanol/n-paraffins solutions of trioctylamine, Chemical engineering science, 53 (18), 3227-3237.

[24]. Thakre, N., Prajapati, A., K., Mahapatra, S., P., Kumar, A., Khapre, A., Pal, D., 2016, Modeling and optimization of reactive extraction of citric acid, J. Chem. Eng. Data, 61, 2614-2623.

[25]. Keshav, A., Norge, P., Wasewar, K., L., 2012, Reactive extraction of citric acid using tri-n-octylamine in nontoxic natural diluents: Part 1 - Equilibrium studies from aqueous solutions, Appl. Biochem. Biotechnol., 167, 197–213.

[26]. Araújo, E., M., R., Coelho, F., E., B., Balarini, J., C., Miranda, T., L., S., Salum, A., 2017, Solvent extraction of citric acid with different organic phases, Advances in chemical engineering and science, 7, 304-324.

[27]. Tamada, J., A., Kertes, A., S., 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.

[28]. Hasret, E., Kırbaşlar, Ş., İ., Uslu, H., 2018, Extraction of citric acid and maleic acid from their aqueous solutions using a phosphorus-bonded extractant, tri-n-octylphosphineoxide, and a secondary amine, dioctylamine, J. Chem. Eng. Data, 63 (1), 39-48.

[29]. Kyuchoukov, G., Morales, A., F., Albet, J., Malmary, G., Molinier, J., 2008, On the possibility of predicting the extraction of dicarboxylic acids with tributylphosphate dissolved in a diluent, J. Chem. Eng. Data, 53, 639-647.

[30]. Rahmanian, A., Ghaziaskar, H., S., 2008, Selective extraction of maleic acid and phthalic acid by supercritical carbon dioxide saturated with trioctylamine, J. Supercri. Flu., 46, 118-122.

[31]. Uslu, H., 2008, Reactive extraction of levulinic acid using TPA in toluene solution: LSER modeling, kinetic and equilibrium studies, Separation science and technology, 43 (6), 1535-1548.

[32]. Hong, Y., K., Hong, W., H., 2000, Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents, Bioprocess engineering, 22, 281-284.

[33]. Acar Chemicals, Oxalic acid, http://www.acarchemicals.com/sayfalar.asp?LanguageID=1&cid=3&id=11&id2=1933, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[34]. Encyclopedia Britannica, Oxalic acid, https://www.britannica.com/science/oxalic-acid, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[35]. Fisher Scientific, Oxalic acid, https://www.fishersci.com/shop/products/oxalic-acid-98-anhydrous-acros-organics-3/AC186432500, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[36]. Manzak, A., Inal, M., 2014, Investigation of the oxalic acid extraction with different extractant in the emulsion type liquid membrane, The 2014 world congress on advances in civil, enviromental, and materials research (ACEM14), 24-28 August 2014, Busan.

[37]. Najafpour, G., D., 2006, Production of citric acid, Biochemical Engineering and Biotechnology, Chapter 12, Elsevier Science, eKitap ISBN: 9780080468020, 280-286.

[38]. Pazouki, M., Panda, T., 1998, Recovery of citric acid - a review, Bioprocess engineering, 19, 435-439.

[39]. Merck, Citric acid, http://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Citric-acid,MDA_CHEM-100241, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[40]. The Chemical Company, Maleic acid, https://thechemco.com/chemical/maleic-acid/, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[41]. Human Metabolome Database, Metabocard for maleic acid, http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0000176, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[42]. Fisher Scientific, Maleic acid, https://www.fishersci.com/shop/products/maleic-acid-99-acros-organics-5/AC125231000, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[43]. Human Metabolome Database, Metabocard for tripropylamine, http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB0032545, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[44]. Kumar, S., Babu, B., V., 2018, Separation of carboxylic acids from waste water via reactive extraction, https://www.researchgate.net/publication/228734154_Separation_of_Carboxylic_Acids_from_Waste_Water_via_Reactive_Extraction, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

[45]. Merck, Tripropylamine, https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/143979?lang=en&region=TR&gclid=Cj0KCQjwiILsBRCGARIsAHKQWLNSl8YS2cjQnCTyBVQMxd-I3gej58oPSkiLlK4XEMX4G-BrXX0_PkkaAquBEALw_wcB, [Ziyaret tarihi: 29 Mayıs 2020].

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Esma Baykal
Doğum Yeri	İstanbul
Doğum Tarihi	21.11.1994
Uyruğu	☑ T.C. ❒ Diğer:
Telefon	0535 329 40 52
E-Posta Adresi	esma.bykltr@gmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Mühendislik Fakültesi
Bölümü	Kimya Mühendisliği Bölümü
Mezuniyet Yılı	02.06.2017

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa
Enstitü Adı	Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Anabilim Dalı	Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı	Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

Makale ve Bildiriler

Baykal, E., Gök, A., Kırbaşlar, Ş., İ., 2019, Reactive extraction of oxalic acid from its aqueous solutions using tripropylamine, EurasianBioChem, 292, 558.

Baykal, E., Gök, A., Kırbaşlar, Ş., İ., Uslu, H., 2019, Tripropilamin kullanarak sulu çözeltilerden maleik asidin reaktif ekstraksiyonu, 31. Ulusal Kimya Kongresi, P.1-108, 304.

Baykal, E., Gök, A., Kırbaşlar, Ş., İ., Uslu, H., 2019, Tripropilamin kullanarak sulu çözeltilerden sitrik asidin reaktif ekstraksiyonu, 31. Ulusal Kimya Kongresi, P.1-109, 305.