T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLERİN REAKTİF EKSTRAKSİYON PROSESLERİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Esra YILDIZ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇI

II. DANIŞMAN
Dr. Melisa LALİKOĞLU

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2022

Bu çalışma, 6.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇII(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fakülte
Fen Fakültesi

Doç. Dr. Aslı GÖKI
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Mustafa BENER
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

Unvan Adı SOYADI
Üniversite
Fakülte

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 35043 numaralı projesi ile desteklenmiştir.
Bu tez, 35043 numaralı BAP projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans, yüksek lisans öğrenim hayatım ve tez çalışmalarım süresince değerli bilgilerini ve zamanını benden esirgemeyen, daima motivasyonumu yüksek tutan, her zaman anlayışlı ve yol gösterici olan danışman hocam Doç.Dr.Yavuz Selim AŞÇI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan, bilgi ve yardımlarıyla desteğini hep hissettiğim yardımcı danışman hocam Arş.Gör.Dr.Melisa LALİKOĞLU'na teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca aldığım her kararda sevgi ve desteğiyle arkamda olan babam Ethem YILDIZ'a, annem Sevgi YILDIZ'a ve ablam Kübra YILDIZ'a,

Sadece bu çalışma esnasında değil hayatımın her alanında yanımda olan Zafer ALKAN'a teşekkür ederim.

Haziran 2022 Esra YILDIZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **x**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **4**
2.1.AYIRMA İŞLEMLERİ 4
2.2.EKSTRAKSİYON 4
2.2.1.Katı – Sıvı Ekstraksiyon 5
2.2.2.Sıvı – Sıvı Ekstraksiyon 5
2.3.REAKTİF EKSTRAKSİYON 6
2.4.REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ 7
2.4.1.Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar 8
2.4.2.Derin Ötektik Çözücü 11
2.5.REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TEORİK TEMELLERİ 17
2.6.DENEYSEL TASARIM 18
2.6.1.Yanıt Yüzey Metodu 18
3. MALZEME VE YÖNTEM **23**
3.1.ASETİK ASİT 23
3.2.PROPİYONİK ASİT 24
3.3.FORMİK ASİT 26
3.4.MENTOL 28
3.5.DEKANOİK ASİT 30
3.6.TOA 31
3.7.DENEY PROSEDÜRÜ 32

3.7.1.Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması 32
3.7.2.Asit Çözeltilerinin Hazırlanması 33
3.7.3.Asit Çözeltisi ile DES+Reaktif Karışımının Hazırlanması 33
3.7.4.Analiz 33
4. BULGULAR.....34
4.1.FORMİK ASİTE AİT VERİLER 34
4.2.ASETİK ASİTE AİT VERİLER.....40
4.3.PROPİYONİK ASİTE AİT VERİLER.....47
4.4 YÜZEY YANIT YÖNTEMİ İLE DENEYSEL TASARIM BULGULARI 54
4.4.1 Formik asit deneysel tasarım verileri 55
4.4.2 Asetik asit deneysel tasarım verileri.....57
4.4.3 Propiyonik asit deneysel tasarım verileri 60
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 63
KAYNAKLAR.....65
ÖZGEÇMİŞ 70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1 : Sıvı-sıvı ekstraksiyon [14]. 6

Şekil 2-2 : Hidrojen bağ vericileri ve beraberinde kullanılan kuaterner amonyum tuzları [19]. 13

Şekil 2-3 : Mentol ve dekanoik asitten HDES sentezi. 16

Şekil 2-4 : Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri. 20

Şekil 2-5: Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri. 20

Şekil 2-6 : Deneysel strateji [36]. 21

Şekil 2-7 : Üç faktör için bir Box-Behnken tasarımı [37] 22

Şekil 3-1 : Asetik asidin molekül formülü. 23

Şekil 3-2 : Asetik asidin 3 boyutlu formülü. 23

Şekil 3-3 : Propiyonik asidin molekül formülü. 25

Şekil 3-4 : Propiyonik asidin 3 boyutlu formülü. 25

Şekil 3-5 : Formik asidin molekül formülü. 26

Şekil 3-6 : Formik asidin 3 boyutlu formülü. 27

Şekil 3-7 : Mentolün molekül formülü. 29

Şekil 3-8 : Mentolün 3 boyutlu formülü. 29

Şekil 3-9 : Mentol kristali[61-62]. 30

Şekil 3-10 : Dekanoik asidin molekül formülü. 30

Şekil 3-11 : Dekanoik asidin 3 boyutlu formülü. 31

Şekil 3-12 : TOA'nın molekül formülü. 32

Şekil 4-1 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 35

Şekil 4-2 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 35

Şekil 4-3 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 36

Şekil 4-4 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 37

Şekil 4-5 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 37

Şekil 4-6 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 38

Şekil 4-7 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 39

Şekil 4-8 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 39

Şekil 4-9 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 40

Şekil 4-10 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 41

Şekil 4-11 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 42

Şekil 4-12 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 42

Şekil 4-13 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 44

Şekil 4-14 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 44

Şekil 4-15 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 45

Şekil 4-16 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 46

Şekil 4-17 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 46

Şekil 4-18 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 47

Şekil 4-19 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 49

Şekil 4-20 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 49

Şekil 4-21 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 50

Şekil 4-22 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 51

Şekil 4-23 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 51

Şekil 4-24 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 52

Şekil 4-25 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi. 53

Şekil 4-26 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi. 53

Şekil 4-27 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi. 54

Şekil 4-28 : Formik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 56

Şekil 4-29 : Formik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği. 56

Şekil 4-30 : Formik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 57

Şekil 4-31 : Asetik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 58

Şekil 4-32 : Asetik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği. 59

Şekil 4-33 : Asetik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 59

Şekil 4-34 : Propiyonik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 61

Şekil 4-35 : Propiyonik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği. 61

Şekil 4-36 : Propiyonik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği. 62

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3-1 : Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [43]. 24

Tablo 3-2 : Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [50-51]. 26

Tablo 3-3 : Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [55-57-58]. 28

Tablo 3-4 : Mentolün fiziksel ve kimyasal özellikleri [65-66-67]. 30

Tablo 3-5 : Dekanoik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [68-69-71]. 31

Tablo 3-6 : TOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri [72-73]. 32

Tablo 3-7 : Des bileşim oranları. 33

Tablo 4-1 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 34

Tablo 4-2 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 36

Tablo 4-3 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 38

Tablo 4-4 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 41

Tablo 4-5 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 43

Tablo 4-6 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 45

Tablo 4-7 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 48

Tablo 4-8 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 50

Tablo 4-9 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları. 52

Tablo 4-10 : Merkezi birleşik tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri. 54

Tablo 4-11 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen formik asit deney planı ve % E verileri.....55

Tablo 4-12 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen asetik asit deney planı ve % E verileri.....58

Tablo 4-13 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen propiyonik asit deney planı ve % E verileri. 60

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

d : Dağılma katsayısı

Z : Yükleme değeri

E : Ekstraksiyon etkinliği

$C_{asit,org}$: Organik fazdaki denge asit konsantrasyonu

$C_{asit,raf}$: Sulu fazdaki denge asit konsantrasyonu

C_{amin} **(mol/L)** : Amin konsantrasyonu

Kısaltmalar **Açıklama**

Derin Ötektik Çözücü(Deep Eutectic Solvent) : DES

Hidrofobik Derin Ötektik Çözücü : HDES

Hidrojen Bağ Alıcısı(Hydrogen Bond Acceptor) : HBA

Hidrojen Bağ Vericisi(Hydrogen Bond Donor) : HBD

İyonik Sıvı(Ionic Liquid) : IL

Tepki Yüzey Metodolojisi : RSM

Tri-n-oktilamin : TOA

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROFOBİK DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLERİN REAKTİF EKSTRAKSİYON PROSESLERİNDEKİ ETKİNLİĞİNİN İNCELENMESİ

Esra YILDIZ

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yavuz Selim AŞÇI

II. Danışman : Dr. Melisa LALİKOĞLU

Toplumun çevrenin korunması, yeşil kimyanın önemine farkındalığının artmasıyla birlikte, daha çevreci ve sürdürülebilir sistemlerin oluşturulması önem kazanmıştır. Yapılan çalışmalar alternatif yeşil çözücüler geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Son dönemde en ilgi çekici çevre dostu çözücü sınıfı üyesi derin ötektik çözücüler ön plana çıkmaktadır. Keşif edilmelerinden bu yana çok farklı ötektik çözücüler elde edilmiş ve farklı uygulamalardaki etkinlikleri önemli bir araştırıma konusu haline gelmiştir. Geniş bir kullanım alanına sahip olan karboksilli asitlerin üretim sonrası sulu çözeltilerinden ayrılması yoğun çözücü kullanımı gerektirmesi nedeniyle alternatif çözücü geliştirilmesi için önemli bir çalışma konusudur. Bu çalışmada, karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden reaktif ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanılmasında, zararsız ve yeşil çözücü olarak adlandırılan derin ötektik çözücülerin ekstraksiyon etkinliği incelenmiştir. Asetik, propiyonik, formik asit ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Asitlerin ekstraksiyon verimi üzerine ötektik çözücünün hazırlanma oranı, reaktif konsantrasyonu ve başlangıç asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Yüzey yanıt yöntemi ile deneysel tasarım uygulanarak ekstraksiyon verimini hesaplayan model denklem oluşturulmuş ve incelenen diğer parametreler ile arasındaki ilişki ortaya konulmuştur.

Haziran 2022, 84 sayfa.

Anahtar kelimeler: derin ötektik çözücü, asetik asit, formik asit, propiyonik asit, reaktif ekstraksiyon

SUMMARY

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF THE EFFECTIVENES OF HYDROPHOBIC DEEP EUTECTIC SOLVENTS IN REACTIVE EXTRACTION PROCESSES

Esra YILDIZ

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yavuz Selim AŞÇI

Co-Supervisor : Dr. Melisa LALİKOĞLU

As the society`s awareness about the environment pronounced, the importance of the so-called "green chemistry" became a trend and the transition of renewable environmental systems became inevitable. Ongoing research mostly focused on the improvement of the alternative green solvents. Nowadays the most intriguing and appealing environmental friendly solvents are "deep eutectic solvent". Since their discovery, lots of a different, kind of "eutectic solvent" has been obtained and currently, they are being employed in different studies to understand their nature. After being used in the production of carboxylic acids, which have a wide range of uses, needs to be dissippation with the use of intense resolvant thus research on alternative resolvant is crucial. In this thesis; the extraction efficiency of deep eutectic solvent which are called harmless and green solvents, in the recovery of carboxylic acid from their liquid solutions by reactive extraction method, was carried out. Some experimental studies have been made with acetic, propionic and formic acid. The effects of eutectic solvent preparation rate, reagent concentration, and initial acid concentration on the extraction efficiency of acids were investigated. By applying the surface response method, with the experimental design together, the model equation calculating the extraction efficiency was created and the relationship between it and the other parameters investigated.

June 2022, 84 pages.

Keywords: deep eutectic solvent, acetic acid, formic acid, propionic acid, reactive extraction

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun gün geçtikçe büyümesi ve geçmişle kıyaslanamayacak ölçüde fazla kaynak kullanılması, dünya ekonomisini ve ekosistemini zorlamaya başlamıştır. Teknolojinin hızlı gelişmesi beraberinde hava, su, toprak kirliliği, toksik maddeler, kanserojenler gibi sorunları da getirmiştir.

Bu anlamda endüstri ve toplumun kimyager ve kimya mühendislerinden daha temiz ve daha sürdürülebilir kimyasallar üretmesi konusundaki beklentisi gün geçtikçe artmaktadır. Mevcut teknolojinin yerini alabilecek, sürdürülebilir bir teknolojinin tasarlanmasında dikkate alınması gereken yeni bir dizi kavram ve kılavuz ortaya çıkmıştır. Bunların başında, çevrenin korunmasını ve insan sağlığı üzerindeki olası olumsuz etkilerin azaltılmasını amaçlayan "yeşil kimya" kavramı öne atılmıştır ve bu kavram son yıllarda kimyanın en önemli konularından biri haline gelmiştir. [1]

Toplumun sürdürülebilir sistemlere artan ilgisiyle birlikte, kimyasal süreçlerin bu hususa uyup uymadığına karar vermede temel oluşturan 12 prensip belirlenmiştir.

Bu prensipler şöyle sıralanabilir;

1. Önleme
2. Atom ekonomisi
3. Daha az tehlikeli kimyasal sentez
4. Daha güvenli kimyasalların tasarımı
5. Daha güvenli çözücüler ve yardımcılar
6. Enerji verimliliği için tasarım
7. Yenilenebilir hammaddelerin kullanımı
8. Türevleri azaltılması
9. Kataliz
10. Bozunma tasarımı
11. Kirliliğin önlenmesi için gerçek zamanlı analiz
12. Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya

Bu 12 prensibin yanı sıra biyotemelli ekonomi ve döngüsel ekonomi prensipleri de sürdürülebilir yaşamı desteklemekte ve yenilenebilir hammaddelerin kullanılmasına odaklanmaktadır.[2]

Mevcut süreçler bu ilkelerin çoğuna uymamaktadır. Başlangıçta insan hayatını büyük ölçüde kolaylaştıracak bir faaliyet alanı olarak görülen kimya bilimi, günümüzde toplumun karşı karşıya kaldığı evrensel kirliliğin sebebi olarak görülmeye başlanmıştır. Enerji tüketiminin artması, atık oluşumu ve tehlikeli çözücü ve reaktiflerin kullanımı kimya endüstrisinin en büyük problemleri olarak değerlendirilebilir. Sorunların temeli olduğu düşünülen kimya sektörü, çözümleri de kendi içinde barındırmaktadır. [2-3]

Bu bağlamda, 1960'lı yılların başından itibaren ülkelerin çevre tüzükleri ve yönetmelikleri katlanarak artmaya başlamıştır. Bu düzenlemelerle zararlı kimyasalların kullanımı konusundaki kısıtlamalar ve kimyasal maddelerin tehlikelerini ve çevreye zararlarını tespit edebilmek için testler yapılmaya başlanmıştır. Böylelikle, bu tüzüklerin birçoğunun gerekliliği olan toksisite testi, birçok kimyasalın tehlike derecesi hakkında farkındalık sağlamıştır. Bu testler sonucunda ortaya çıkan bilgiler, bilimsel ve endüstriyel alanda büyümeye başlamış ve toplum tarafından da kimyasallar hakkında daha fazla bilgi edinme talebi ortaya çıkmıştır. [4]

1970 yılında, Amerika Birleşik Devletleri insan ve çevre sağlığını korumakla görevlendirilen Çevre Koruma Ajansı'nı (EPA) kurmuştur. 1980'lerde endüstri tarafından havaya, suya ve toprağa salınan kimyasallarla ilgili verilerin kamuya açılmasını sağlayan Acil Durum Planlama ve Toplum Hakları Onay Yasası (EPCRA) kabul edilmiştir. [5]

"Yeşil kimya" kavramının ilk olarak tanımlanması ise, 1991 yılında kimyager P.T.Anastas ve ABD Çevre Koruma Ajansı meslektaşları tarafından "tehlikeli maddelerin kullanımı ve üretimini azaltmak veya ortadan kaldırmak için kimyasal ürünlerin ve işlemlerin tasarımı" olarak açıklanmıştır. [6-7]

Kimya endüstrisinin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi çalışmalarının önemli kollarından birini yeşil kimya süreçleri oluşturmaktadır. Bu alanda en yoğun araştırmaların daha çevre dostu çözücülerin kullanımını üzerine yapıldığı söylenebilir. Derin Ötektik Çözücüler, yeşil kimya alanının yeni ve en parlak üyelerinden biri haline gelen önemli bir keşiftir. Çok sayıda doğal ve çevre dostu bileşenlerle hazırlanan bu çözücülerin çok farklı alanlarda etkinliği üzerine çalışmalar yürütülmektedir.

Bu çalışmada son yıllarda keşfi gerçekleştirilen “Derin Ötektik Çözücülerin” ekstraksiyon işlemlerinde organik faz olarak kullanımının incelenmesi hedeflenmiştir. Bu noktada fiziksel ekstraksiyon ve reaktif ekstraksiyon işlemelerinin en yaygın kullanıldığı uygulamalardan olan fermantasyon sonrası karboksilli asitlerin sulu çözeltilerinden ayrılması üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmada mentol bazlı hidrofobik bir ötektik karışım çözücü olarak kullanılmıştır. Reaktif olarak trioktil amin (TOA) bileşiği kullanılarak farklı oranlara sahip organik faz karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan organik fazların ekstraksiyon verimlerini incelemek üzere formik, asetik ve propiyonik asitlerin sulu çözeltileri kullanılmıştır. Ektraksiyon verimi üzerine ötektik çözücünün hazırlanma oranı, reaktif konsantrasyonu ve başlangıç asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kullanılarak cevap yüzey metodu ile deneysel tasarım ve model denklem türetme çalışmaları yürütülmüştür.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.AYIRMA İŞLEMLERİ

Kimya alanında ayırma işlemleri, bir karışımın iki veya daha fazla farklı ürüne dönüştürülmesi, içinde bulundurduğu kirliliklerden uzaklaştırılarak saflaştırılması için kullanılan yöntemler olarak tanımlanabilir. Ayırma işleminin nasıl yapılacağı, hangi kimyasalların ayrıldığına bağlı olarak değişebilse de, belirli tasarım ilkeleri her zaman aynı kalmaktadır. [8]

Ayırma işlemleri; zenginleştirme saflaştırma, rafine etme ve izolasyonu kapsamaktadır.

Antik çağlardan beri insanlar yaşam kalitesini iyileştirmek ve yaşamı kolaylaştırmak için kimyasal maddeleri ayırma ve saflaştırma yöntemlerini kullanmışlardır. Cevherlerden metallerin ayrılması ve bitkilerden ilaçların çıkarılması, bilinen en eski ayırma işlemlerindendir. Endüstriyel ve teknolojik devrimlerle birlikte ayırma ve saflaştırma da büyük önem kazanmıştır. Örneğin II. Dünya Savaşı sırasında, ABD hükümetinin ilk atom bombasına yol açan araştırma projesi olan Manhattan Projesi'nin ana sorunlarından biri uranyum-235 izotopunun uranyum-238'den ayrılmasıydı. Artık birçok endüstri için bu ayrım zorunlu hale gelmiştir. Petrol endüstrisi ham petrolü yakıt, yağlayıcı ve kimyasal hammadde olarak kullanılan ürünlere ayırmaktadır; ilaç endüstrisi, sağlık ihtiyaçlarını karşılamak için doğal ve sentetik ilaçları ayırır ve saflaştırır ve madencilik endüstrisi metallerin ayrıştırılması ve saflaştırılmasına dayanmaktadır. [9]

Hemen her element veya bileşiğin, iki veya daha fazla maddenin karışımı gibi doğal olarak saf olmayan bir durumda bulunması, ayırma işlemlerinin kimya alanının önemli konularından biri haline gelmesinde ana etmendir. Günümüzde de kimya tesisleri sermayelerinin büyük bir kısmını ayırma ekipmanlarına ayırmaktadır. [10]

2.2.EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, bir bileşiği bir karışımdan izole etmek için kullanılan temel bir tekniktir. Kullanılan fazların fiziksel hallerine göre sıvı-sıvı, katı-sıvı şeklinde ya da mikrodalga, ultrases, süper kritik akışkan ve reaktif ekstraksiyon şeklinde de sınıflandırılmaktadır. Bu ekstraksiyon çeşitlerinden sıvı-sıvı, katı-sıvı, reaktif ve süperkritik akışkan ekstraksiyonunda bir çözücü varlığı kullanılmaktadır. [9]

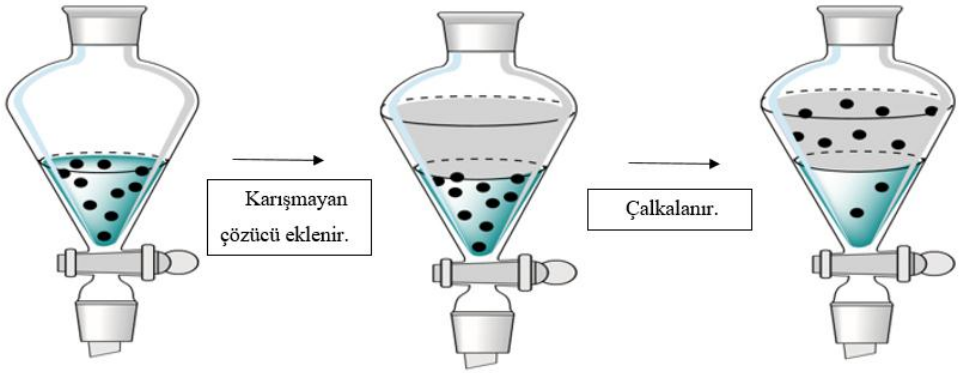
2.2.1.Katı – Sıvı Ekstraksiyon

Bu ekstraksiyon türünde, katı faz içinde bulunan bir madde, bu maddeyi çözebilen bir sıvı faz aracılığıyla çıkarılır. Çayın demlenmesi, kahvenin yapılması günlük hayatımızda sıklıkla kullandığımız katı-sıvı ekstraksiyona örnektir. Yaşam biliminde ekstraksiyon uygulaması, ürünleri çeşitli doğal kaynaklardan kurtarmak için yaklaşık MÖ 3500 yıllarında ortaya çıkmıştır. Çeşitli bitki yaprakları, meyveleri ya da köklerini kullanarak ekstraksiyon işlemini gerçekleştirmiş, farmokolojik olarak kullanılan birçok bileşik elde edilmiştir. MÖ 2100 tarihli bir Sümer metninde parfüm, farmasötik yağlar ve balmumu üretimi belgelenmiştir. Yağlı tohumlardan yağ, bitki ve çiçeklerden esans eldesi, şeker pancarından şeker eldesi bu ayrıma örnek verilebilir. [11-12-13]

2.2.2.Sıvı – Sıvı Ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, belirli bir çözünen maddenin bir sıvı fazdan (besleme fazı) başka bir sıvı fazla (solvent veya ekstrakt fazı) çıkarıldığı bir işlemdir. Termodinamikteki gelişmeler, özellikle 1891'de Nernst'in dağıtım yasası ve bir ekstraksiyon aparatının tasarımıyla, 19. yüzyılın sonlarında önemli gelişmeler sağlanmıştır. Ancak, ilk büyük ölçekli sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi 1930'ların başlarında gerçekleştirilmiştir. Romanyalı kimyager L.Edeleanu, -6 ile -12 ° C kadar düşük bir sıcaklıkta, çözücü olarak sıvı kükürt dioksit kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemiyle sıvı gazyağından aromatik ve kükürt bileşiklerini uzaklaştırdı. Sonucunda da aydınlatma ve yakıt olarak kullanılmak üzere temiz kerosen üretildi. [13]

Aşağıdaki şekil, bir ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilen bir işlem olan sıvı-sıvı ekstraksiyonun en yaygın görülen bir örneğidir. Çözünmüş bileşenleri içeren bir çözelti huniye yerleştirilir ve karışmayan çözücü eklenir, iki katmanın çalkalanmasıyla devam eder. Bir katmanın sulu diğerinin organik faz olması da en yaygın olanıdır. Elde edilmek istenen bileşen diğer katmana geçtikten sonra ayırma işlemi gerçekleştirilir. Ayırma hunisinin şekli, iki katmanın en verimli şekilde ayrılması üzerine tasarlanmıştır. [14]



Şekil 2-1 : Sıvı-sıvı ekstraksiyon [14].

İdeal ekstraksiyon yöntemi; hızlı, basit, düşük maliyette ve madde kaybı ve bozunması gerçekleşmeden yapılabilmelidir. Ek olarak ekstrakte edilecek madde, çözücü içinde yüksek oranda çözünebilir olmalıdır ve işlem sonrasında çözünen maddeden kolaylıkla ayrılabilmelidir. [15]

2.3.REAKTİF EKSTRAKSİYON

Reaktif ekstraksiyon, çözücü ve ekstraksiyona tabi tutulacak (ekstrakte edilecek) madde arasında gerçekleştirilen reaksiyona bağlı bir ayırma işlemidir. Çözücü ekstraksiyonundan farkı, ayrılacak olan madde ekstraksiyon solüsyonuyla kimyasal bir reaksiyon vermektedir. [16]

Reaktif ekstraksiyon, difüzyon ve çözündürme mekanizması ile asit moleküllerinin transferlerinin gerçekleştiği sulu ve organik faz arayüzünde asit (çözünen) ve ekstraksiyon molekülü arasındaki bir reaksiyonu temsil eder. Buradaki amaç, çözücünün özellikleri, çözücü türü, sıcaklık, ph gibi çeşitli parametreler ile daha yüksek seçicilik ile yüksek bir dağılım katsayısına ulaşmaktır. Ekstraksiyonda hangi çözücünün kullanılacağı, özütlenecek maddenin çözücü içindeki çözünürlüğüne ve sonraki kristalleştirme veya damıtma için uygun olup olmadığına bağlıdır. [11-13]

Karboksilik asitler, çeşitli kimya, gıda ve ilaç endüstrilerinde geniş uygulamalara sahiptir. Artan talep, karboksilik asit üretimi için yeni geri kazanım süreçlerinin geliştirilmesine dikkat çekmektedir. Fiziksel ekstraksiyonun karboksilli asitlerde düşük dağılım katsayısı göstermesi sebebiyle reaktif ekstraksiyon ön plana çıkmaya başlamıştır. [17]

Karboksilik asitlerin reaktif ekstraksiyondaki reaksiyonları aşağıdaki şekilde gösterilmektedir;

- Karboksilik asitlerin ayrışması

  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ (2.1)

- Amine proton aktarımı

  $R_3N + H^+ \leftrightarrow R_3NH^+$ (2.2)

- Asit ve amin kompleks oluşumu

  $R_3NH^+ + A^- \leftrightarrow R_3NHA$ (2.3)

- Toplam Reaksiyon

  $R_3N + HA \leftrightarrow R_3NHA$ (2.4)

Son yıllarda reaktif ekstraksiyon uygulamaları, yeni metodların ortaya çıkması ve mevcut olanların azalması, düşük maliyetli ve yüksek saflıkta ürünlere olan talep nedeniyle endüstrilerin yarattığı aşırı ekonomik baskıya yanıt olarak büyük önem kazanmaktadır. Reaktif ekstraksiyon, kimyasal kaynakları birbirine bağlayarak reaksiyon hızlarını, dönüşümleri ve seçiciliği arttırır. Yüksek kütle transferi ve eldesi istenen bileşenin, çözücünün reaktif bileşeni ile kimyasal reaksiyon yoluyla seçici ayrımını sağlar. Reaktif ekstraksiyonu temiz, basit ve ucuz bir işlemdir, verimli bir kurtarma süreci olarak pek çok kapsamı ortaya çıkarmıştır. [17]

Reaktif ekstraksiyonunda, özütleyici olarak Tri-n-butil fosfat (TBP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO) gibi farklı organofosforlu bileşiklerin kullanılması daha yüksek dağılım katsayısına ulaşılmasını sağlamıştır. Alifatik aminlerin, organofosforlu bileşiklerden daha etkili ve daha ucuz olduğu bulunmuştur ve alifatik aminler (tri-n-oktilamin (TOA), Aliquat 336, Alamin 336 vb.) karboksilli asitlerin ekstraksiyonu için yaygın kullanım alanına sahip olmuştur. [18]

Üçüncül bir uzun zincirli alifatik amin olan tri-n-oktilamin (TOA) karboksilik asitler için yüksek dağıtım katsayıları sağladığı bildirilmiştir ve bu çalışmada TOA kullanılması tercih edilmiştir.

2.4.REAKTİF EKSTRAKSİYONDA ÇÖZÜCÜ SEÇİMİ

Çözücünün kabul edilen tanımı "Başka bir maddeyi çözen, böylece elde edilen karışımın homojen bir çözelti olmasını sağlayan madde "dir. Çözücüler kimyasal dönüşümler için bir reaksiyon ortamı olarak ve ayrıca çok sayıda endüstriyel proseste, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, temizleme solüsyonlarında ve birçok farklı alanda kullanılmaktadır.

Etkili bir ekstraksiyon için çözücü seçimi önem taşımaktadır. Çözücü seçim kriterleri aşağıda sıralanmıştır.

2.4.1.Çözücü Seçiminde Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar

Dağılma Katsayısı : Ekstraksiyonda Nernts'in dağılma yasasına göre organik ve sulu fazdaki çözünen konsantrasyonlarının oranıdır. Mümkün olduğunca büyük olması tercih edilir. Dağılım katsayısı değeri ve kullanılan çözücü miktarı arasında ters orantı bulunmaktadır.

Seçicilik : Çözücünün herhangi bir çözüneni diğerine karşı çözme oranıdır. Çözünen A ve B arasındaki seçicilik, A'nın dağılım katsayısının, B'nin dağılım katsayısına oranı olarak da açıklanabilir. Verimli bir ekstraksiyon için bu değer 1'i geçmemelidir. Seçicilik 1 ise ayrım yapılamaz.

Çözücünün Çözünürlüğü : Çözücünün sulu fazdaki çözünürlüğü düşük olmalıdır. Düşük olması durumu organik ve sulu faz arasındaki seçiciliğin artmasına olanak sağlar. Aksi takdirde temiz bir ayırma işlemi gerçekleşemez ve çözücünün geri kazanımı için ek bir ayrıştırma işlemine gerek duyulur.

Geri Kazanılabilirlik : Çözücünün yeniden kullanılabilmesi için geri kazanım her zaman gereklidir. Çözücü, özütlenen çözünen ile hiçbir azeotrop oluşturmamalı ve karışım yüksek relatif uçuculuk göstermelidir.

Yoğunluk : Ekstrakt ve rafinat fazları arasındaki yoğunluk farkı ayrımın daha kolay olmasına olanak sağlar.

Yüzey Gerilimi : Fazlar arasındaki yüzey geriliminin büyüklüğüyle emülsiyon işlemi kolaylaşır ve fazların birbiri içinde dağılımını zorlaştıracaktır. Emülsiyonlar ne kadar kolay birleşirse faz ayrımı o kadar kolay olur. Düşük yüzey gerilimi dağılmaya yardımcı olur ve böylece temas eden kütle transfer verimini iyileştirir. Ancak birleşme daha önemlidir ve yüzey geriliminin yüksek olması tercih edilir.

Kimyasal Reaktivite : Çözücü kimyasal olarak kararlı ve sistemin diğer bileşenlerine ve yapı malzemelerine karşı inert davranış sergilemelidir.

Viskozite, Buhar Basıncı, Donma Noktası : Kullanım ve depolama kolaylığı için düşük olması tercih sebebidir. Örneğin, yüksek viskozite pompalama, dağılım ve kütle aktarım hızıyla ilgili zorluklara neden olabilir.

Diğer Kriterler : Çözücünün toksisitesi ve yanıcılığı önemli iş sağlığı ve güvenliği hususlarıdır. Çözücünün stabilitesi(bozunmaya karşı direnci) de diğer bir önemli maddedir. Aşındırıcılığı yapı malzemeleriyle ilgili sorunlara sebep olabilir.

Tüm bu kriterlerin yanı sıra son dönemde çevre dostu özellikteki çözücülerin kullanılması önemli bir seçim nedenidir. yeşil teknolojilerin geliştirilmesinde büyüyen bu alan, 12 ilkenin içerisinde "çevre dostu çözücüler geliştirmek" olarak yer almaktadır. Çözücülerin, tüm endüstriyel emisyonların yaklaşık %60'ını ve dünya çağındaki tüm uçucu organik bileşik emisyonlarının %30'unu içerdiği tahmin edilmektedir. [4-6]

Bu çerçevede çözücüler, yüksek hacimli ve çok geniş uygulanabilirliğe sahip olması nedeniyle stratejik bir öneme sahiptir. Çözücülerin yaygın bilinen tehlike türleri; doğal toksisite, yanıcılık, patlama, küresel ısınma potansiyeli, stratosferik ozon tabakasının incelmesi ve insanlarda çeşitli sağlık sorunları olarak sayılabilir. Bu durum, insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etki potansiyelinin de oldukça fazla olduğunu göstermektedir. Yenilikçi yeşil teknolojilerin kullanılmasıyla birlikte, toksisite gösteren ve yüksek uçuculuğa sahip yaygın organik çözücülerin yerine, temiz çözücüler tasarlanması, yeşil kimya ve mühendislik alanında en aktif ve yenilikçi araştırma geliştirme alanlarından biri olarak ön plana çıkmaya başlamıştır. "Yeşil" olarak nitelendirilebilmesi için bu çözücülerin, kolay kullanılabilirlik, toksik olmama, biyobozunurluk, geri dönüştürülebilirlik, yanıcılık ve düşük fiyat gibi kriterleri karşılaması gerekmektedir. [19]

Derin Ötektik Çözücüler dışında alternatif yeşil çözücülerden birkaçını kısaca şöyle açıklayabiliriz;

Sulu Çözeltiler : Su, dünyamızdaki yaşamın kaynağı ve değişmez yapıtaşıdır. Ekosistemimizin temeli sayılabilecek bu madde endüstriyel işlemlerde de çözücü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Esas olarak emülsiyon polimerizasyonu işlemlerinde ve hidrodistilasyonlarda kullanılmıştır. Günlük hayatta bile çok fazla kullanım alanı bulan bir çözücü olmasına rağmen, suyun yeterli olmadığı hatta çözücü olarak kabul edilemeyeceği endüstriyel süreçler de gelişmiştir. Ayrıca dahil olduğu süreçlerin tamamlanmasından sonra suyun uzaklaştırılması için

yüksek enerji maliyeti de uygulamalarını sınırlandırmaktadır.

Süperkritik akışkanlar : Yeşil çözücü araştırma-geliştirmesinde önemli bir alan da süperkritik veya yoğun faz akışkanları alanıdır. Süperkritik akışkanların kullanıldığı uygulamada, çözücü sistemi olarak çoğunlukla CO_2 tercih edilir. Tercih edilmesinin en önemli sebepleri, çevre açısından son derece zararsız oluşu, yanıcı ve korozif özellik göstermemesi, maliyetinin düşük olması, birçok proseste geri kazanımının mümkün olması sayılabilir. [20]

Kritik noktaya yaklaşma veya geçme koşulları kullanılarak, çözücü amaçlı kullanılmak üzere benzersiz özellikler elde edilmektedir. Böylelikle, reaksiyon ortamından temizleme çözücüsüne kadar çok çeşitli alanlarda uygulama imkanı bulmaktadır. Bu yöntemin dezavantajı ise yüksek basınç sebebiyle yatırım maliyeti ve enerji ihtiyacının fazla olması şeklinde sıralanabilir. [21]

İyonik sıvılar : 'Organik katyonlar ve organik veya inorganik anyonlardan oluşan düşük erime noktalı (<100°C) organik tuz karışımları' şeklinde tanımlanabilir. Oda sıcaklığı iyonik sıvılarının kabul edilen tanımı ise, 'erime noktası ortam sıcaklığından daha düşük olan tuz' şeklindedir. [22]

Geleneksel çözücülerdeki endişeye sebep olan uçuculuk özelliği ve dolayısıyla bu çözücüleri solumanın insan sağlığını tehdit etmesi ve ozon tabakasına verilen zararlar gibi etkilerin ardından ortaya atılan iyonik sıvılar tehlikeyi azaltması yönüyle bilim ve sanayi çevresinde oldukça fazla ilgi görmüştür. Geleneksele göre çekici kılan özellikleri ise hem teknolojik hem de ekolojik açıdan başta ihmal edilebilir uçuculuk, yanmazlık, stabilite (termal, kimyasal ve elektrokimyasal) şeklinde sıralanabilir. [23]

Araştırmacıların çoğu bu sıvıları "buhar basıncı olmayan" şeklinde nitelendirmektedir. Böylelikle insan ve çevreye zarar verme potansiyeli oldukça az olduğu düşünülmüştür. Bu araştırma çalışmalarının ilk aşamalarında, bilim insanları çoğunlukla metal tuzlarını, genellikle çinko, alüminyum, kalay ve demir klorürleri, kuaterner amonyum tuzlarıyla karıştırarak iyonik sıvıların oluşumuna odaklanmışlardır. Ancak 1990'lı yılların başında yeşil kimyaya olan yönelimin artmasıyla beraber iyonik sıvıların da metal içermemesi yönünde araştırmalara başlanmıştır. Bu anlamda, bir organik katyon (genellikle imidazolyum bazlı katyonlar) çok çeşitli anyonlarla (en yaygın olanlar Cl^-,BF_4^-, PF_6^-, NTf_2^-) birleştirilerek birçok çalışma gerçekleştirilmiştir.

Katyonun çok çeşitli anyon seçenekleriyle kombinasyonu, kimyasal ve fiziksel özelliklerini de

değiştirme imkanı sağlamıştır. Bu sayede çözünürlük, viskozite, yoğunluk, iletkenlik, yanmazlık, termal stabilite gibi özelliklerin istenilen şekilde tasarlanmasına olanak sunulmuştur. 2009 yılında Seddon ve çalışma arkadaşları teorik olarak 10^{18} farklı iyonik sıvının üretilebildiğini ve bunların 250'sinin ticarileştiğini bildirmişlerdir. [19-22]

Başlangıçta geleneksel çözücülerin sebep olduğu problemlerin üstesinden gelmesi, buhar basıncının düşük olması iyonik sıvıların yeşil çözücü olarak nitelendirilmesini sağlasa da, sonrasından yapılan araştırmalar biyolojik parçalanabilirliğinin çok düşük olduğunu, yüksek toksisitesini ve tahriş özelliklerini raporlamıştır. Bu özellikleri sebebiyle de gıda ve farmasötik uygulamalarda kullanımı sınırlı hale gelmiştir. Buna ek olarak, sentezlerinde anyonları değiştirmek için genellikle büyük miktarda tuz ve çözücü kullanımı gerekmektedir. Dolayısıyla da çevre dostu olmaktan çok uzak olduğu bildirilmiştir. Yüksek fiyatlı olması da endüstriyel anlamda kullanımını sınırlandırmaktadır. [24]

2.4.2.Derin Ötektik Çözücü

Bu terim ilk olarak Abbott ve çalışma arkadaşları tarafından 'kolin klorür ve üre karışımlarının erime sıcaklığının çok fazla düşmesi (100 ˚C'den fazla)' olarak bildirilmiştir. 'Deep Eutectic Solvent (DES) kavramı, yüksek maliyet, yüksek erime sıcaklığı ve toksisitenin üstünden gelmek için yeni bir çözücü olarak ortaya çıkmıştır. Bildirilen ilk DES, kolin klorür-üre karışımıdır, onu kolin klorür-gliserol ve kolin klorür-etilen glikol izlemektedir. [25]

Ötektik nokta terimine kısaca değinecek olursak, genellikle saf bileşenlerin erime noktasından daha düşük olan ve bu karışımın oda sıcaklığında kullanımına izin veren, karışımın daha düşük erime noktasını belirtmek için kullanılır. Donma noktasının önemli ölçüde azalması, hidrojen bağı vericisi ve tuz tarafından sağlanan anyonik tür arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. [26]

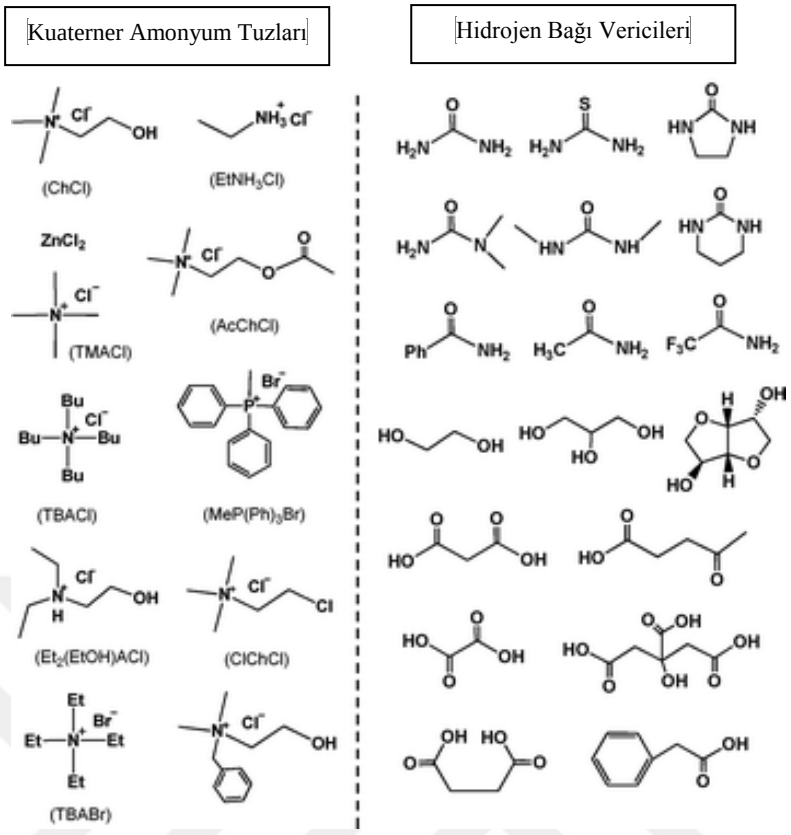
İyonik olmayan bileşenlerin ötektik karışımları uzun zamandan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Düşük erime noktaları, iyi ısınabilirlik, makul elektriksel özellikleri nedeniyle, kalay ve kurşun lehim karışımlarının elektrik bağlantılarında yaygın olarak kullanıldığı bilinmektedir. Diğer bir örnek, ötektik noktası -21.2 °C olan sodyum klorür ve suyun ötektik karışımının düşük sıcaklıkta buz üretiminde yaygın olarak kullanılmasıdır. Bu bileşenlerden biri tuz olduğunda derin ötektik çözücü tanımı kullanılmaktadır. [25]

Derin ötektik çözücüler, ötektik karışım oluşturabilen iki veya üç güvenli bileşenin (ucuz, yenilenebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir) karıştırılmasıyla elde edilen yeni bir çözücü sınıfıdır. Genel olarak toksik olmayan kuaterner amonyum tuzu (örneğin kolin klorür) gibi bir hidrojen alıcısı ile doğal olarak türetilmiş yüklü olmayan bir hidrojen vericisi (örneğin aminler, şekerler, alkoller, karboksilik asitler) arasındaki hidrojen bağının oluşturduğu kompleksleşme ile elde edilir. Oluşan bu yük yer değişimi, karışımın erime noktasının başlangıç malzemelerinin erime noktalarından daha düşük olmasından sorumludur. [27]

En açık örneklerinden biri, 1 mol kolin klorür ve 2 mol üre (sırasıyla 247 ve 133˚C erime noktaları) karıştırılarak erime noktası 12˚C sahip bir DES elde edilir. Ötektik noktada, amonyum tuzu karafından sağlanan klorür iyonu, iki üre molekülü tarafından komplekslenir. Ötektik noktaya karşılık gelen molar oran, bileşimde ve bileşenlerin doğasına göre sıcaklıkta değişkendir. Örneğin, dikarboksilik asitlerin ve katyonik tuzun /ChCl) eşmolar oranına dayanan DES'lerin erime noktası 10 ile 71 ˚C arasında değişmektedir. [26]

Ötektik bir karışımın bileşiminin belirlenmesi için kullanılan en yaygın uygulama, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)'dir. Bu yöntemle, bileşimin parçası olan katyonik tuz ve hidrojen bağı verici karışımlarının donma noktası belirlenir.

DES sentezinde kullanılan en yaygın bileşenlerden biri kolin klorürdür. Kolin klorür, oldukça ucuz, biyolojik olarak parçalanabilen ve toksik olmayan bir kuaterner amonyum tuzudur (hidrojen bağı alıcısı olarak kullanılır), biyokütleden çıkarılabilir ve fosil rezervlerinden kolayca sentezlenebilir. Neredeyse hiç israfı olmayan ve milyon metrik ton ölçeğinde kolayca temin edilebilen endüstriyel bir kimyasaldır. Üre, yenilenebilir karboksilik asitler (örn. Oksalik, sitrik, süksinik asit veya amino asitler) veya yenilenebilir polioller (örn. Gliserol, karbonhidratlar) gibi güvenli hidrojen bağı donörleri ile kombinasyon halinde, ChCl hızlı ve kolay bir şekilde DES oluşturabilir. [19-26]



Şekil 2-2 : Hidrojen bağ vericileri ve beraberinde kullanılan kuaterner amonyum tuzları [19].

DES'lerin hazırlanması tek aşamalı, hızlı ve kolaydır, öncesinde veya sonrasında saflaştırma gerektirmez. Sentezleri ile ilgili olarak temel olarak şöyle hazırlanır;

(i) HBD ve tuzun doğrudan tartımlarının alınması (yüksek higroskopik olmalarından dolayı, karışımın hava neminden izole edilmesi için önlemler alınmalıdır.)

(ii) ısıtma ve sürekli karıştırmanın ardında homojen renksiz sıvı oluşur. (tipik olarak 60 ˚C'de 2 saat)

Farmasötik amaçlar için DES'lerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılan öğütme yöntemi ise, iki bileşenin karıştırılması ve daha sonra homojen bir sıvı oluşana kadar havanda oda sıcaklığında öğütülmesini içerir.

DES'in fiziksel özellikleriyle ilgili olarak, akışkanlığı katyonik tuz ve hidrojen bağı vericisinin türüne, büyüklüğüne, mol oranına, su içeriğine ve sıcaklığa bağlı olarak ayarlanabilse bile genel olarak viskozitesi geleneksel çözücülerden fazla, IL'lere yakın özellik göstermektedir. (oda sıcaklığında >100 cp). Dolayısıyla viskozite, serbest hacim(molekül zincirlerinin arasında, moleküllerin hareket edebileceği alan) ve çözücü moleküllerinin / iyonlarının taşınması için

uygun boyutlarda boşluklar bulma olasılığı ile ilgilidir. Bu durumda serbest hacim ve iletkenlik, yüzey gerilimi daha küçük iyonlar kullanılarak arttırılabilir. Bu nedenle, küçük kuaterner amonyum katyonları veya florlu HBD'ler kullanılarak, viskozitesi düşük DES'ler elde edilebilir. Ek olarak, sıcaklık arttırıldığında da viskozite önemli ölçüde azalmaktadır. Çoğu DES ötektik noktada zorunlu olmasa da en düşük viskozite seviyesini göstermektedir. pH değerleriyle ilgili, karışımın asidik bazik veya nötr özellik göstermesi, bileşenlerinin kimyasal doğasına ve özellikle HBD'ye bağlıdır. Böylece asidik, bazik veya nötr DES elde etmek de mümkündür. [26]

Derin ötektik çözücü ve geleneksel iyonik sıvılar birbiriyle karşılaştırıldığında, fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, viskozite, kırılma indisi, iletkenlik, yüzey gerilimi, kimyasal inertlik vb.) birbirine çok yakındır.

Bunun yanı sıra DES'in düşük fiyatlı bileşenlere sahip olması ve dolayısıyla düşük üretim maliyeti avantaj sağlamaktadır. Ayrıca DES'in su ile kimyasal inertlik durumu, basit sentezlenmesi, yüksek saflıkta hazırlanabiliyor olması, biyolojik olarak bozunabilirliği ve biyolojik uyumlu olması, yanıcı olmaması ve depolamasının uygunluğu, toksik olmaması çevresel ve ekonomik faydalar açısından sürdürülebilirliği ön plana çıkmaktadır.

DES'lerin çoğu ChCl'den iyonik bir tür olarak yapılmış olmasına rağmen, DES'ler IL'ler olarak kabul edilemez, çünkü DES'ler tamamen iyonik türlerden oluşmaz ve iyonik olmayan türlerden de elde edilebilir.

Düşük ekolojik ayak izi ve düşük fiyat özelliği sayesinde DES'lerin, hem akademik alanda kullanımına ilişkin yayınların sayısında artışında, hem de endüstriyel alanda ilgi görmesinde etkisi büyüktür. DES'lerin ucuz ve sentezlenmesinin kolay olması, deneme yanılma yaklaşımıyla çok sayıda farklı alanda uygulamalara olanak sağlamıştır.

Uygulama alanlarına değinecek olursak, iyonik sıvılar farmasötik ve gıda alanlarında kullanımını engelleyen toksisiteye sahiptir. Buna karşın DES'lerin daha yeşil ve güvenli alternatifler olmasıyla, organik sentez ve (biyo)kataliz, organik bileşiklerin ekstraksiyonu ve kimyasal dönüşümü, elektrokimya, ayırma işlemleri, biyomedikal uygulamalar ve biyolojik olarak aktif bileşiklerin bitkisel materyallerden ekstraksiyonunda dikkat çeken çözücüler haline gelmesine olanak sunulmuştur. [28]

Ayrıca DES'ler, metal geri kazanımı, metal ayırma, elektrokaplama, elektrolizleme ve elektro-

parlatma gibi birçok endüstriyel uygulamada da kullanım alanı bulmaktadır. Araştırmalarda, DES'lerin biyodizel saflaştırma, polimer sentezi, ilaç çözünürlüğü, biyolojik dönüşümler ve hatta azeotropik karışımların ayrılmasında çözücüler olarak uygulanabilirliği belirtilmiştir. Buna ek olarak, CO_2'yi çözme kabiliyetleri ve CO_2 emilimi, gaz arıtma, kataliz olarak sistemsel olarak cazip hale geldiği belirtilmiştir. DESler ayrıca reaktan arasındaki teması geliştirmek ve böylece organik sentezi veya katalizi desteklemek için bir ortam olarak kullanılabilir. Nükleofilik reaksiyonlar, kopolimerizasyonlar, karbonhidratların dehisrasyonu, indirgeme reaksiyonlarında hem katalizör hem de ortam oluşturmak için kullanılabilirler. [25-26]

Son zamanlarda, hidrofobik özelliklere sahip yeni bir DES alt sınıfı, yani hidrofobik DES'ler (hDES'ler) ortaya çıkmıştır.

Bugüne kadar, neredeyse tüm derin ötektik çözücüler hidrofiliktir ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) gibi yüksek baziklik ve düşük su içeriği gerektiren uygulamalarda kullanımı sınırlıdır. Hidrofobik DES (HDES) kavramı ise, van Osch ve çalışma arkadaşları tarafından 2015 yılında çeşitli kuaterner amonyum tuzlarını (QAS) dekanoik asit (DecA) ile birleştirdiklerinde tanıtılmıştır. Suyla karışmayan bu çözücü, yüksek ekstraksiyon verimliliği ile suda çözünmeyen uçucu organik bileşikleri ekstrakte etmek için uygulanmıştır. [29-30]

HBA'lar arasında DL-mentol, ekstraksiyon için çözücülerde kullanımı nedeniyle çok popülerlik kazanırken, dekanoik asit (DecA), HDES sentezinde en çok kullanılan HBD'dir. hDES'ler genellikle su ile karışmaz ve polar olmayan analitler için yüksek ekstraksiyon verimliliğine sahiptir. Bu nedenle, toksik organik çözücülerin veya pahalı hidrofobik iyonik sıvıların yerini alacak potansiyel ekstraksiyon ortamı olarak öne çıkmaya başlamıştır. 2015 yılında hDES'lerin ilk tanıtılmasından bu yana, hDES'lerin örnek hazırlama yöntemlerinde uygulanmasına ilişkin artan sayıda çalışma rapor edilmiştir. [29-30]

HDES çeşitleri de tetraalkil-kuaterner amonyum bazlı, terpen bazlı vb şekilde sıralanabilir.

HDES'in sentezi de hidrofilik DES senteziyle benzerlik göstermektedir. Şekilde gösterildiği gibi, HDES, DL-mentol (HBA) ve DecA (HBD) 1:1 molar oranında karıştırılarak ve ardından ısıtma, karıştırma ve/veya vorteksleme ile sentezlenebilir. Çoğu HDES'in fizikokimyasal özellikleri, birleştirilen bileşenlerin doğasına bağlıdır. Ancak, çoğu HDES berrak ve şeffaf sıvılar oluşturur ve viskozdur. Çoğu kuaterner amonyum tuzunun higroskopik doğası nedeniyle, sentezlenen HDES, nem emilimini önlemek için bir desikatörde saklanır. HDES'e

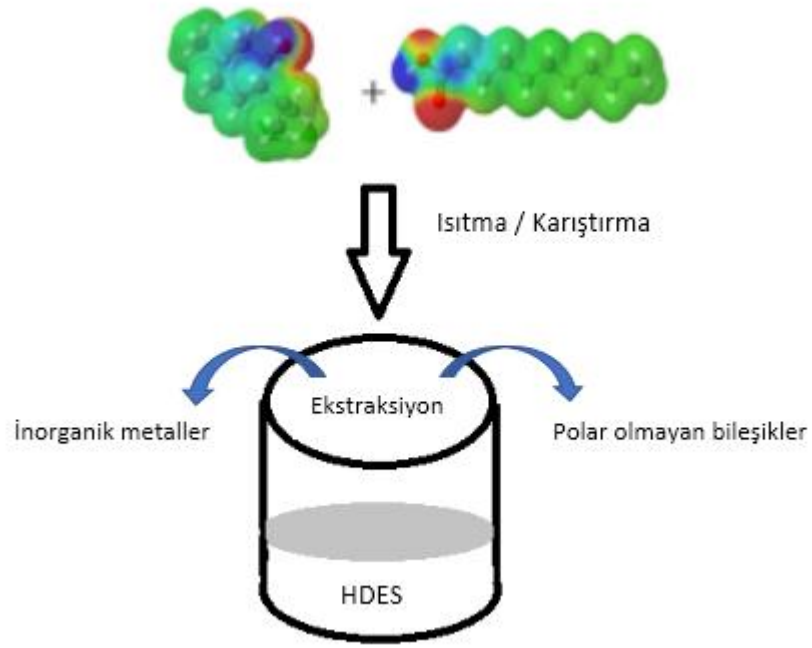
su eklenmesi, çözücünün fizikokimyasal özelliklerini değiştirebilen üçlü bir kompleksin oluşumuna yol açabilir. [30]

Hem verici hem de alıcı moleküllerin kozmo polarite yüzeyi üç bölge gösterir;

mavi = negatif yük yoğunluğuna sahip proton veren bölge,

kırmızı = pozitif yük yoğunluğuna sahip proton alıcı bölge

yeşil = hidrofobik bölge.



Şekil 2-3 : Mentol ve dekanoik asitten HDES sentezi.

HDES'in ilk uygulaması, sulu ortamdan asetik, propiyonik ve butirik asitten oluşan uçucu yağ asitlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonudur.

DES ve NADES, teorikte ve pratikte sadece hidrofilik veya polar bileşiklerin ekstraksiyonuyla sınırlı kalırken; suyu sevmeyen doğası sebebiyle HDES, polar olmayan analitlerin ve geçiş metallerinin sulu bir ortamdan sıvı-sıvı ekstraksiyonunda umut vericidir. HDES'in tüm uygulamaları biyomoleküllerin ve geçiş metallerinin ekstraksiyonu ile sınırlıyken, sonraki süreçlerde ilaç, gıda, kozmetik, enzimatik, biyoyakıt ve biyokütle endüstrilerinde de araştırma

alanı olarak önemli adımlar atılacağı düşünülmektedir. Bu tür uygulamalar için HDES polaritesini uyarlama fırsatı da önemli bir araştırma konusu haline gelecektir. Su veya polar solvent ilavesini içeren üçlü sistemler, belirli zorlukların üstesinden gelmek için kullanım alanı bulabilir. Örneğin, ferrosenlerin elektrokimyasal davranışını ilk kez keşfederken, Ruggeri ve arkadaşları tetrabutilamonyum klorür ve dekanoik asit HDES'e (1:2) az miktarda su eklenmesinin solventin elektrik iletkenliğini ve viskozitesini iyileştirdiğini göstermişlerdir. HDES'te %2 w/w'nin üzerindeki su içeriği, elektrot yüzeyine ve elektrot yüzeyinden etkili kütle aktarımı sağlamaktadır. [30]

Geleneksel çözücüler veya NADES gibi yeni nesil çözücülerin olduğu gibi, HDES'in kullanımını sınırlandırabilecek önemli dezavantajı, solventin yüksek vizkoziteye sahip olmasıdır. Bu durum bazı ekstraktların analizini ve ayrılmasını etkilemektedir. Bu anlamda, DES'in viskozitesi, çözücünün hidrojen bağ gücüne bağlı olduğundan, HDES'te meydana gelen HBD ve HBA arasındaki yük aktarımını ve moleküler etkileşimi anlamak, gelecekteki araştırmalar için önem kazanmaktadır. Hidrojen bağı asitliği, hidrojen bağı bazlığı ve çift kutupluluk/polarize edilebilirliği ölçmek için solvatokromik moleküler problar kullanılarak HDES polaritesine yönelik bir araştırma, faz ayırma problemlerini azaltmak için öne çıkmaktadır. Ekstraksiyon verimliliğini ve viskozite, yoğunluk, aktivite katsayısı ve buhar basıncı gibi fizikokimyasal ve termodinamik özellikleri tahmin etmek için bu tür modellerin geliştirilmesi, maliyeti düşürecek ve zamandan ve emekten tasarruf sağlayacaktır. [30]

2.5.REAKTİF EKSTRAKSİYONUN TEORİK TEMELLERİ

Reaktif ekstraksiyondan elde edilen sonuçlarda verim hesapları dağılma katsayısı (D), yükleme değeri (Z) ve etkinlik değeri (E) üzerinden değerlendirilmektedir.

Dağılma katsayısı (D), denge durumu kurulduktan sonra fazlar arasında dağılıma uğrayan madde konsantrasyonlarının birbirine oranlanmasıyla elde edilir.

$$D = \frac{organik\ faz\ içerisindeki\ asit\ konsantrasyonu}{sulu\ faz\ içerisindeki\ asit\ konsantrasyonu} \tag{2.5}$$

$$D = \frac{[C_{HA}]_{org.}}{[C_{HA}]_{SU}} \tag{2.6}$$

Yükleme değeri (Z), denge durumu kurulduktan sonra organik fazın (reaktif + çözücü) asit alabilme kapasitesi olarak açıklanabilir.

$$Z = \frac{organik\ faza\ geçen\ asit\ konsantrasyonu}{organik\ fazdaki\ toplam\ reaktif\ konsantrasyonu} \quad (2.7)$$

$$Z = \frac{[C_{HA}]_{Org.}}{[C_R]_{Org.}} \quad (2.8)$$

Etkinlik değeri (E), ise;

$$E = \left[1 - \frac{[C_{HA}]_{su}}{[C_{HA}]_0}\right] * 100 \quad (2.9)$$

Burada, $[C_{HA}]_{su}$ su fazında kalan asit miktarı, $[C_{HA}]_0$ ise başlangıç asit konsantrasyonunu göstermektedir.

2.6.DENEYSEL TASARIM

Deney, bilimsel gerçeği kanıtlamak için işlemlerin deney birimlerine uygulanması ve ardından bir veya daha fazla yanıtın ölçülmesidir. Bilimsel yöntemin bir parçası olan deneyler, bilim, mühendislik ve endüstride önemli bir rol oynar.

Bir deneyde, bazı x girdileri, bir veya daha fazla gözlemlenebilir yanıt değişkeni y olan bir çıktıya dönüşür. Objektif bir sonuca varmak için deneycinin süreç ve sistemin nasıl çalıştığına dair gözlem ve bilgi toplaması, deneyi planlaması, tasarlaması ve sonuçları analiz etmesi gerekir. Bunun sonucunda, deney yoluyla faydalı sonuçlar elde edilebilir. [31]

2.6.1.Yanıt Yüzey Metodu

Tepki Yüzey Metodolojisi (RSM), iki veya daha fazla nicel faktör söz konusu olduğunda değişkenler arasındaki ilişkileri tanımlayabilen ve yanıtları optimize etmek için kullanılan bir tekniktir. Süreçleri geliştirmek ve iyileştirmek için faydalı olan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir bütünü olarak tanımlanabilir. Amaç, ilgilenilen bir cevabın (çıkış değişkeni), birkaç bağımsız değişkenden (girdi değişkenleri) etkilendiği problemlerin modellenmesi ve optimize edilmesidir. Bu yaklaşım, tüm bağımsız değişkenleri birleştiren ve deneyden elde edilen veri girişini, sonunda bir çıkışın teorik değerini verebilecek bir denklem seti oluşturmak için kullanan uygun bir deney tasarımı geliştirir. Çıktılar, bağımsız değişkenlerin kontrollü değerlerine dayanan iyi tasarlanmış bir regresyon analizinden elde edilir. Daha sonra, bağımsız değişkenlerin yeni değerlerine dayalı olarak bağımlı değişken tahmin edilebilir. [32-33]

1951 yılında Box ve Wilson tarafından tanıtılmıştır. İlk kez tanıtıldığı zaman, deneysel çalışmalar, tam faktöriyel tasarım kullanılarak belirlenen çalışma sayısına kıyasla büyük ölçüde azalmıştır. Teknik adımların Henika ve Giovanni tarafından ayrıntılı olarak açıklanmasıyla birlikte birçok araştırmaya uyarlanmıştır. [34]

RSM, deneysel tasarımın önemli bir dalıdır. Yeni süreçlerin geliştirilmesinde ve performanslarının optimize edilmesinde kritik bir teknolojidir. Değişkenliğin azaltılması ve iyileştirilmiş süreç ve ürün performansı dahil olmak üzere kalite iyileştirme hedefleri, genellikle doğrudan RSM kullanılarak gerçekleştirilebilir. RSM uygulamasında üç adım vardır; (1) deney tasarımı, yani Box Behnken ve Merkezi Kompozit Tasarım (CCD); (2) yanıt yüzeyi modellemesini temsil eden model denklemlerini geliştirmek için istatistiksel ve regresyon analizi; ve (3) model denklemi aracılığıyla gerçekleştirilen parametreler/değişkenler optimizasyonu. [32-34]

Yanıt yüzey yönteminde kullanılan teknikler aşağıdaki gibi sıralanabilir; [31-33]

1)Yanıtın ölçülmesini sağlayacak deneylerin tasarlanması: Genel olarak, yanıt ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin yapısı bilinmemektedir. RSM'deki ilk adım, gerçek ilişkiye uygun bir yaklaşım bulmaktır. En yaygın formlar düşük dereceli polinomlardır (birinci veya ikinci dereceden).

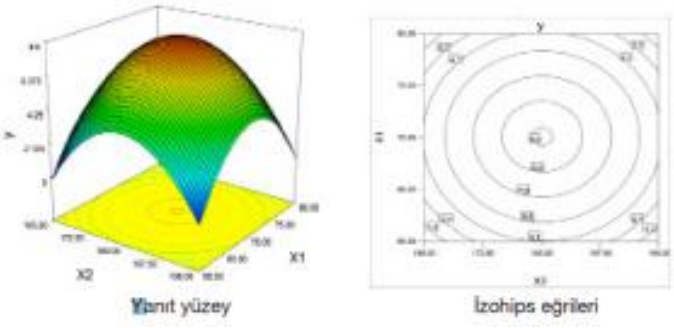
2)1'de seçilen tasarımdan toplanan verilere uygun modelin belirlenmesi: Model parameteleriyle ilgili uyum yetersizliği testi, hipotez testleri en iyi uyumu sağlayacak modelin bulunmasında kullanılabilir.

3)Optimal yanıt değerini veren koşulların seçimi: yanıtın optimize edilmesi için maksimum veya minimum yanıta ulaşmak için bir yol boyunca hızlı ve verimli bir şekilde hareket etmektir.

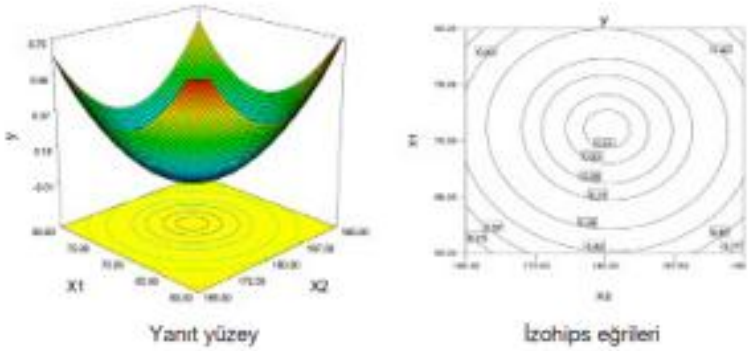
Yanıt yüzey metodunda yanıt değişkeni ve bağımsız değişken arasında bir fonksiyon bulunur.

$y = f(x1, x 2) + e$

x1 ve x2 değişkenleri, y yanıtının onlara bağlı olduğu bağımsız değişkenlerdir. Bağımlı değişken y, x1, x2'nin ve e ile gösterilen deneysel hata teriminin bir fonksiyonudur. Hata terimi e, yanıttaki herhangi bir ölçüm hatasını temsil eder.

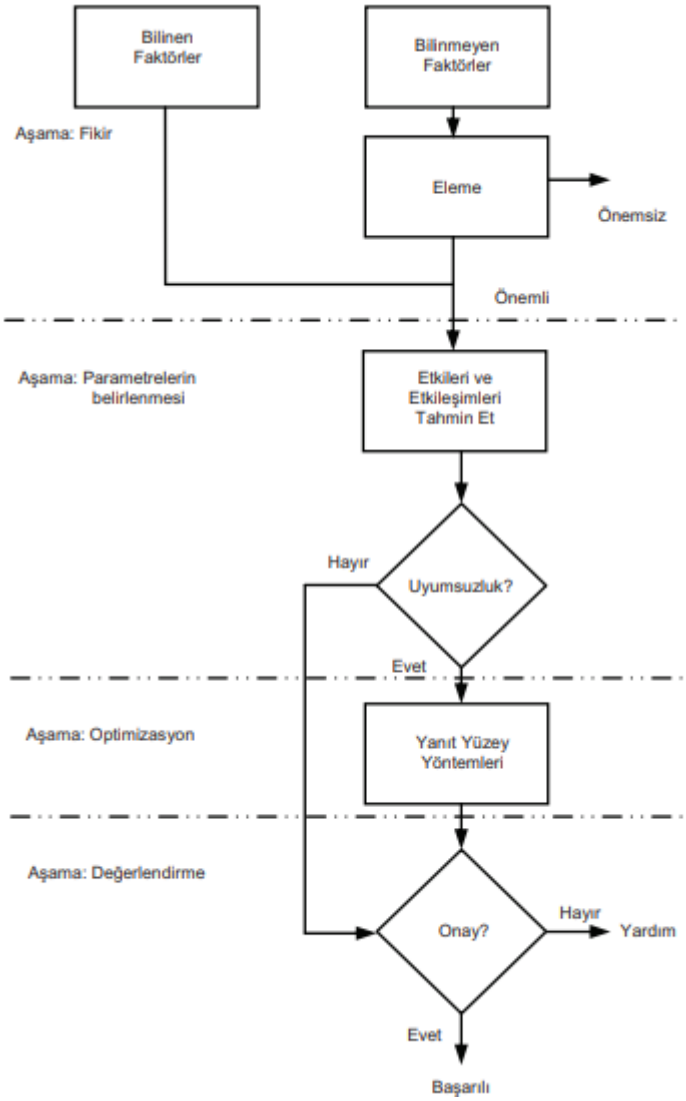


Şekil 2-4 : Maksimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri.



Şekil 2-5: Minimum nokta için yanıt yüzey grafiği ve izohips eğrileri.

Teorik cevap yüzeyi ve eş yükseltili eğrileri [35]



Şekil 2-6 : Deneysel strateji [36].

Merkezi kompozit tasarımı (CCD)

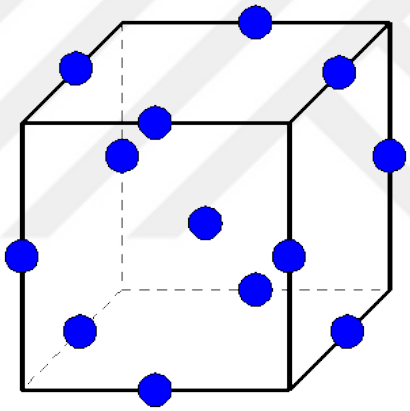
Tepki yüzeyi metodolojisi, deneysel prosedürleri tasarlamak için çeşitli yöntemlerden oluşur ve bunlardan biri Merkezi Kompozit Tasarımdır (CCD). CCD ile gerçekleştirilen optimizasyon, geniş bir parametre yelpazesinin yanı sıra her bir faktörün rolünün taranmasına izin verebilir. Ayrıca CCD, tek bir değişkeni veya değişkenlerin cevaba kümülatif etkisini de değerlendirebilir. Bu yetenek, deneysel çalıştırmaları azaltacak şekilde farklılık gösterir. Örneğin, yalnızca dört bağımsız değişkenle, tam faktöriyel yöntem en az 81 deneysel çalıştırma artı çoğaltma önerecektir. Aksi takdirde CCD yöntemini kullanırken sadece 31 deney noktasına (16 faktöriyel nokta, 8 eksen noktası ve 7 merkez noktası) ihtiyaç duyulur. [34]

Box-Behnken (BB)

Box-Behnken (BB), nihai sonucun optimum yanıt/çıktı üretmek için optimal değişkenlerin bulunmasını sağlayacak yanıt yüzeyi metodolojisindeki başka bir yöntemdir. [34]

Maran ve diğerlerine göre (2013), Box-Behnken tasarımı, değişkenler uzayının orta nokta kenarlarında ve merkezde yer alan değişken koşul olarak tanımlanabilen gömülü faktöriyel veya kesirli faktöriyel noktası olmadığı için ikinci dereceden bir tasarım olarak kabul edilir. [34]

Bu tasarımda işlem kombinasyonları, işlem alanının kenarlarının orta noktalarında ve merkezdedir. Bu tasarımlar döndürülebilir ve her faktör için 3 seviye gerektirir. Tasarımlar, merkezi kompozit tasarımlara kıyasla ortogonal engelleme için sınırlı kapasiteye sahiptir. [37]

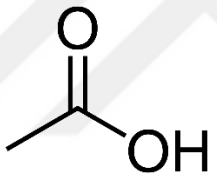


Şekil 2-7 : Üç faktör için bir Box-Behnken tasarımı [37]

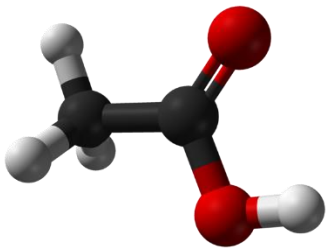
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.ASETİK ASİT

Asetik asit, Latincede sirke anlamına gelen "acetum" sözcüğünden türetilmiştir. Birbirine bağlı bir metil ve bir karboksil grubundan oluşmuş bir mono karboksilik asittir. Kimyasal formülünün açık hali CH_3COOH olup, kapalı formülü de $C_2H_4O_2$ şeklinde gösterilir. Formik asitten sonra bilinen en küçük asittir. Karboksilli asitler grubuna dahil olup, 2 C'lu üyesi olan organik bir asittir. IUPAC adlandırmasında, yapısında bulunan 2 adet karbon atomundan dolayı "etanoik asit" olarak da adlandırılmaktadır. Metan karboksilik asit, hidrojen asetat ve asetil hidroksit olarak da isimlendirilebilir. [38-39] 1-2 Bu asit, sirkeye ekşi tadını ve sert kokusunu vermesiyle bilinmektedir. Sirke içerisinde kütlece %5-18 oranında asetik asit bulunmasından dolayı sirke asidi veya sirke ruhu olarak da isimlendirilmektedir. Fiziksel görünümü renksiz ve berrak bir sıvı şeklindedir. [40]



Şekil 3-1 : Asetik asidin molekül formülü.



Şekil 3-2 : Asetik asidin 3 boyutlu formülü.

Asetik asitin üretimi ilk kez Alman kimyager Hermann Kolbe tarafından inorganik bileşiklerin kullanımıyla 1845 yılında sentezlenmiştir. Sentetik veya biyolojik olarak bakteri fermantasyonu ile üretimi endüstriyel olarak gerçekleşmektedir. Üretimin %75'i metanolün karbonile edilmesiyle, %10'u biyolojik yol ile elde edilmektedir. %10'luk oran, gıdalarda kullanılan sirkenin gıda saflığı kanununa uyması gerekliliğinden sirke üretimi için önemlidir.[41]

Asetik asit, kimya alanında farklı kimyasalların üretiminde hammadde ve yardımcı materyal olarak kullanılmaktadır. Özellikle vinil asetatın üretiminde sıklıkla kullanılır. PET üretimi için kullanılan tereftalik asitin üretiminde asetik asitin kullanılması sanayide çözücü olarak da yer almasına örnektir ve bu kullanım asetik asitin tüm kullanımı içinde %5-10 oranındadır. Gıda sektöründe yiyeceklere katkı maddesi olarak E260 koduyla eklenmekte olup, asitlik verici, koruyucu, lezzet verici, şelatlayıcı ve solvent görevini üstlenmektedir. Bunların yanında, kimya sanayiinde eczaların, böcek öldürücü ilaçların başlangıç maddesi olarak, farmasötik ve kozmetik ürünlerde, emprenye, apre dağlanma maddelerinin yapımında, deri sanayiinde ve boya sektöründe büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerinde zayıf asit özelliği göstermesine rağmen, derişik asit buharı gözlerde tahrişe, cilde teması yanıklara, sindirim sisteminde ciddi hasara sebep olabilmektedir.[42]

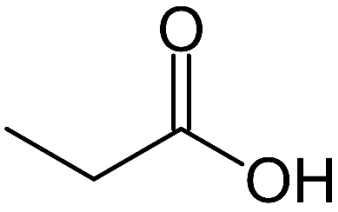
Tablo 3-1 : Asetik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [43].

Kimyasal Formülü	$C_2H_4O_2$ – CH_3COOH
Molekül Ağırlığı (g/mol)	60,05
Görünüm	Sıvı
Renk	Renksiz
Koku	Keskin
pH (60,5 g/l- 20° C)	2,4
Erime-Donma Noktası (˚C)	16,2
Kaynama Aralığı (˚C)	117-118
Parlama Noktası (˚C)	40
Bağıl Yoğunluk (g/cm^3 - 25 °C)	1,049
Buhar Basıncı (kPa- 20 °C)	15,2
Tutuşma Sıcaklığı (˚C)	485
Suda Çözünürlük	Tamamen çözünür
Yüzey Gerilimi (mN/m - 10 °C)	28,8
Dağılma Katsayısı (n-oktanol/su), (log P o/su)	-0,17
Biyolojik Bozunma Potansiyeli	Kolaylıkla biyobozunur

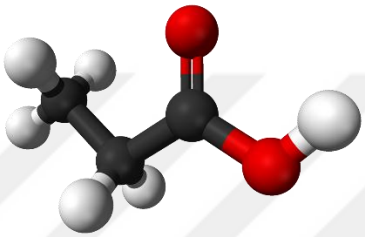
3.2.PROPİYONİK ASİT

İlk olarak 1844 yılında Johann Gottlieb tarafından tanımlanan propiyonik asit, keskin kokulu ve renksiz bir karboksilik asittir. 'Protos' sözcüğü Yunanca 'ilk'; 'pion' sözcüğü ise 'yağ' anlamına gelir. Bu adı almasının nedeni yağ asitleri içindeki en küçük üye olması ve diğer yağlı asitlerin özelliklerini taşımasıdır. $C_3H_6O_2$ kapalı formülüne sahip olan propiyonik asit, etan karboksilik asit, etil formik asit ve metil asetik asit olarak da adlandırılmaktadır. Propiyonik

asit suyla karışabilmekte, bunun yanı sıra sulu tuz çözeltilerinde yağ molekülleri faz oluşturarak tabaka şeklinde kendini göstermektedir. [44]



Şekil 3-3 : Propiyonik asidin molekül formülü.



Şekil 3-4 : Propiyonik asidin 3 boyutlu formülü.

Doğada serbest hali birkaç eterik yağda, Avrupa Birliği'nin verdiği E280 koduyla sirke, süt ve süt ürünleri gibi gıdalarda doğal olarak bulunmaktadır. İnsan metabolizmasında da ter bezlerinin doğal mikroflorasında bulunan bazı mikroorganizmalar tarafından üretilmektedir ve bu üretim sonucunda oluşan propiyonik asit insan terinin kokusunu oluşturmaktadır. Buna ek olarak, geviş getiren hayvanların sindirim sisteminde de bulunmaktadır. Suni olarak ise, esterleri az miktarda şarapta ve unlu mamullerde, doğalgaz, karbonmonoksit, etilen gibi bileşiklerde bulunmaktadır. [45-46]

Başlangıçta propiyonik asidin üretimi, asetik asit üretiminden yan ürün olarak çıkmaktaydı. Ancak zamanla asetik asidin üretim yönteminin değişmesiyle birlikte, propiyonik asidin üretimi de farklı yöntemlerle devam etmeye başladı. Endüstriyel olarak genellikle propiyonaldehitin hava ile oksidasyon reaksiyonu sonucu (yükseltgenmesi) ya da etilenin hidrokarboksilasyonu ile oluşmaktadır. [44-45]

Kimyasal sentez ya da mikrobiyel fermentasyon yoluyla üretilen propiyonik asit gıda sektöründe özellikle küf oluşumunu önleyen bir koruyucu, lezzet arttırıcı bir katkı maddesi olarak kullanılır. Bunun yanında hayvan yemlerinde ya da kümes, büyükbaş hayvanların içeceği suda antibakteriyel madde olarak da kullanımı mevcuttur. Kimya sanayiinde kozmetik, tekstil, boya ve kauçuk ürünlerinin üretiminde ara ürün olarak; ziraatte böcek ilaçlarında ve

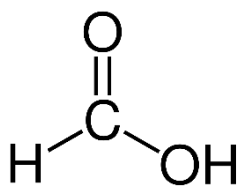
zirai kimyasallarda; plastik sanayiinde; eczacılıkta farmasötik yapımında; insan vücudunda oluşan mantarları yok eden pudraların içinde kullanımı mecvuttur. Esterlerinde bulunan hoş koku sebebiyle de meyve aromalarında ve suni tatlandırıcılarda ve esanslarda kullanılmaktadır. Fotoğrafçılık alanında amonyum propiyanat halinde, ıslatma aracı olarak ve viskozite düşürücü özelliğiyle de yer almaktadır. [46-47]

Tablo 3-2 : Propiyonik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [48-49].

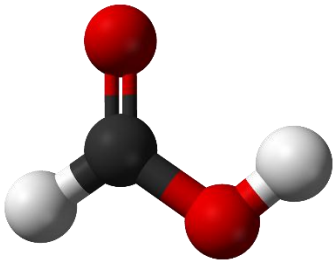
Kimyasal Formülü	CH_3CH_2COOH
Molekül Ağırlığı(g/mol)	74,08
Görünüm	Renksiz sıvı ya da kristal
Yoğunluk (g/cm^3 - 25 °C)	0,99
Erime Noktası	-21 ˚C
Kaynama Noktası	141 ˚C
Parlama Noktası	54 ˚C
Asidite (pKa)	4,88
Viskozite(25 ˚C)	10 mPa.s
Suda Çözünürlük	Her oranda çözünebilir
Kırılma İndisi(20 ˚C)	1,386
Koroziflik	Mevcut

3.3.FORMİK ASİT

Formik asit, kimyasal kapalı formülü HCOOH olarak gösterilen tek karbonlu bir karboksilik asittir. Karbonil karbonuna bağlı alkil grubu içermemektedir. En küçük karboksilli asit olması sebebiyle, bu grubun en düşük molekül ağırlığına sahip üyesidir. Formik asit karboksilik asit özelliği gösterir, zayıf asittir ve aynı zamanda aldehit benzeri özelliklere de sahiptir. Sistematik olarak metanoik asit olarak adlandırılır. Formik asit, hidrojen karboksilik asit ve aminik asit olarak da geçmektedir. [43-44]



Şekil 3-5 : Formik asidin molekül formülü.



Şekil 3-6 : Formik asidin 3 boyutlu formülü.

Doğa araştırmacılarının, karıncaların kendilerini korumak amacıyla salgıladıkları buharın farkına varmasının ardından doğa bilimci John Ray 1671 yılında çok sayıda ölü karınca toplayarak denemeler yapmış ve bu buharın kaynağını bulmaya çalışmıştır. Bu çalışmalar sırasında buhardan bir sıvı üretimi gerçekleştirmek için damıtma yaptı ve sıvının asit olduğu kanıtlanmış oldu. Bu sebeple formik asit, karınca asidi olarak da bilinmektedir ve isimlendirilmesi ise, Latince karınca anlamını taşıyan 'formica' kelimesinden gelmektedir. [50]

Doğada zarkanatlı hayvanların ısırıklarında salgı şeklinde; çilek, elma, ahududu gibi meyvelerin de yapısında bulunmaktadır. Ağaçlardan atmosfere büyük miktarda formik asit salgılanmaktadır ve yağmurda bulunan serbest asitliğin büyük bir sebebi de atmosferdeki formik asittir. [51-52]

Doğada doğal olarak bulunan formik asit kimyasal sentez yoluyla da üretilebilmektedir. Formik asit ilk olarak, Joseph Gay-Lussac tarafından hidrosiyanik asitten sentezlenmiştir. Karbon monoksit bazlı olarak sentez şekli, 1855 yılında başka bir Fransız kimyacı olan Marcellin Berthelot tarafından gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel alanda üretiminde çeşitli yöntemler kullanılmakta ve yan ürün olarak formik asit üretimi sağlanmaktadır.(asetik asitin üretiminde yan ürün) En yaygın kullanılan üretim prosesi ise metil formatın hidroliz edilmesidir. Yüksek basınç altında, kuvvetli baz olan sodyum metoksit varlığında metil formamit bileşiği oluşur. Bu bileşik formik asit türevidir. Elde edilen formamit hidroliz edilir ve sıvı formik asit sentezi gerçekleşmiş olur. [50-52]

Formik asitin en yaygın kullanım alanı hayvacılıkta koruyucu ve antibakteriyel ajan olarak yer almasıdır. Varroa (arı akarı) olarak bilinen tehlikeli dış parazit hastalığının önlenmesinde arı kolonilere uygulanmaktadır ve böylelikle bu hastalığın koloniler arası yayılımı önlenmektedir. Temizlik ürünlerinde, kireç çözücü ve tuvalet temizleyici üretiminde mineral asitlerin yerine kullanılabilmektedir. Antimikrobiyal gıda katkı maddesi olarak da ürün formülasyonlarında

sıklıkla yer almaktadır. Böylelikle mikroorganizma kaynaklı bozulmaların önüne geçilerek ürünün raf ömrünün uzamasını da sağlamaktadır. Dericilikte hayvan derisi işleme, tabaklama ve boyama işlemlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca tekstil, ilaç, kimyasal üretimi, matbaa gibi birçok sektörde de kullanım alanı bulmaktadır. [53-54]

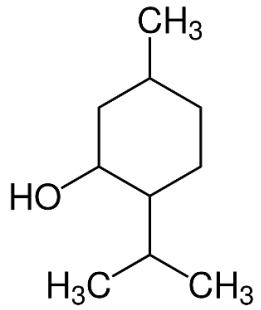
Formik asit kullanımına izin veren ülkelerde, düşük konsantrasyonlarda belirli sınırlar çerçevesinde gıda katkısı olarak kullanılmasının yanında, yüksek konsatrasyonda kullanımı cilde temasta, solunmasında veya yutulmasında sağlığa zararlı etki gösterebilecek seviyededir. [52]

Tablo 3-3 : Formik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [53-55-56].

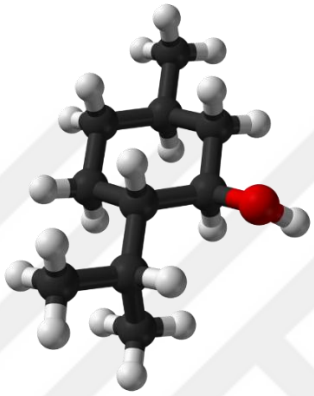
Kimyasal Formülü	CH_2O_2
Molekül Ağırlığı(g/mol)	46,03
Görünüm	Renksiz sıvı
Koku	Keskin
Yoğunluk (g/cm^3 - 20 °C)	1,22
Erime Noktası	8,4 ˚C
Kaynama Noktası	101 ˚C
Parlama Noktası	69 ˚C
Asidite(pKa)	3,75
Viskozite(25 ˚C)	1,607 mPa.s
Çözünürlük	Su, metanol, etanol, aseton ve eterde iyi çözünür.
Kırılma İndisi(20 ˚C)	1,37
Koroziflik	Yüksek konsantrasyonda mecvut

3.4.MENTOL

$C_{10}H_{20}O$ molekül formülüne sahip mentolün doğada birçok izomeri bulunmaktadır. IUPAC adlandırması (1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexanol şeklindedir. Mentol doğada çeşitli nane veya nane yağlarından yada sitronella yağı, okaliptüs yağı ve Hint terebentin yağı gibi diğer uçucu yağlardan ekstrakte edilebilen veya sentetik olarak elde edilen kovalent organik bir bileşiktir. Elde edilen mentol büyük kalıplarda dondurulur, sonrasında kırılarak kristal hale getirilir. Oda sıcaklığında katı, daha yüksek sıcaklıklarda mumsu, kristal bir maddedir. Berrak veya beyaz renklidir. Mentol, üç asimetrik karbon atomuna sahip siklik yapıda bir alkoldür. [57-58]



Şekil 3-7 : Mentolün molekül formülü.



Şekil 3-8 : Mentolün 3 boyutlu formülü.

Sağlık alanında, yüzyıllar öncesinde doğadan topladıkları bitkilerle ilaç hazırlayan şifacılar ve şamanlar tarafından, baş ağrısı tedavisi başta olmak üzere, bulantı ve diğer birçok sağlık sorunlarının giderilmesinde mentolün kullanıldığı bilinmektedir. [59]

Aynı zamanda gribal rahatsızlıklarında kullanılan şurup ve pastillerin içeriğinde de yer almaktadır. Kas ağrılarını azaltıcı merhemlerde de sıklıkla kullanılmaktadır. Yakıcı özellik gösteren bu merhemler, ciltteki ısı reseptörlerini uyarır. Cilde ferahlık sağlayan mentolün gıdadaki kullanımı da oldukça yaygındır. Özellikle sakız, şekerleme, içecek, dondurma alanında kullanılır. Diş sağlığı ürünlerinde, gargara, diş macunu; kozmetik losyon ve şampuanlarda da kullanılır. [59-60]



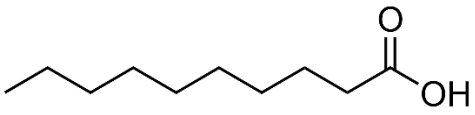
Şekil 3-9 : Mentol kristali[61-62].

Tablo 3-4 : Mentolün fiziksel ve kimyasal özellikleri [63-64-65].

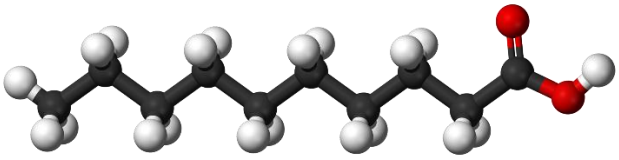
Kimyasal Formülü	$C_{10}H_{20}O$
Molekül Ağırlığı(g/mol)	156,27
Görünüm	Beyaz ya da renksiz katı kristal
Koku	Keskin
Yoğunluk (g/cm^3 - 20 °C)	0,89 katı(rasemik veya (-)izomer)
Erime Noktası	42–45 °C, (-)-izomer, α kristalli form
Kaynama Noktası	214,6 °C
Parlama Noktası	101 °C
Çözünürlük	Alkol, kloroform, eter, hekzan ve buzlu asetik asitte çözünür. Suda az çözünür.(-)izomer)
Koroziflik	Mevcut değil

3.5.DEKANOİK ASİT

Kaprik asit veya desilik asit olarak da adlandırılan dekanoik asit, 10 karbon atomuna sahip düz zincirli, doymuş bir yağ asididir. Formülü $CH_3(CH_2)_8COOH$'dir. Hoş olmayan kokuya sahip, beyaz kristalli yapıdadır. [66]



Şekil 3-10 : Dekanoik asidin molekül formülü.



Şekil 3-11 : Dekanoik asidin 3 boyutlu formülü.

Doğada doğal olarak hindistan cevizi yağında (%10 civarı), hurma çekirdeği yağında (%4 civarı) ve nadiren tohum yağlarında bulunmaktadır. Memelilerin sütlerinde ve hayvansal yağlarda da bulunabilmektedir. Dekanoik asitin kimyasal sentez yoluyla üretimi ise, asidik ortamda primer dekanolün krom trioksit ile oksidasyonuyla gerçekleştirilmektedir. [67]

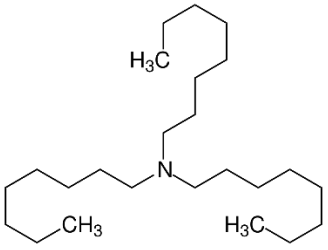
Dekanoik asit, parfümler ve meyve aromaları için ester sentezinde ve gıda katkı maddeleri için bir ara ürün olarak kullanılır. Bunlara ek olarak kayganlaştırıcı, gres, boya, plastik, ilaç, sabun, sentetik kauçuk üretiminde de kullanılmaktadır. [66-67-68]

Tablo 3-5 : Dekanoik asidin fiziksel ve kimyasal özellikleri [66-67-69].

Kimyasal Formülü	$C_{10}H_{20}O_2$
Molekül Ağırlığı(g/mol)	172,27
Görünüm	Beyaz kristal
Koku	Keskin hoş olmayan koku
Yoğunluk (g/cm^3 - 25 °C)	0,893
Erime Noktası	31,6 °C
Kaynama Noktası	268,7 °C
Parlama Noktası	147 °C
Asidite(pKa)	4,9
Viskozite(50 ˚C)	4,3 mPa.sec
Çözünürlük	Alkol, eter, kloroform, benzen, karbon disülfür ve asetonda çözünür.
Koroziflik	Cilt tahrişine neden olabilir.

3.6.TOA

Trioktilamin aynı zamanda N,N-dioktiloktanamin ismi ile de bilinmektedir. Uzun zincirli, berrak renksiz, üçüncül bir amindir. [70]



Şekil 3-12 : TOA'nın molekül formülü.

Trioktilamin, organik asitler (TCA, süksinik asit ve asetik asit gibi) ve değerli metaller için özütleyici olarak kullanılır. Trioktilamin (TOA), endüstriyel alanda ekstraksiyon uygulamalarında giderek daha yüksek oranda kullanılmaktadır. Kloroformda çözülürken suda çözünmez.

Tablo 3-6 : TOA'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri [70-71].

Kimyasal Formülü	$C_{24}H_{51}N$
Molekül Ağırlığı(g/mol)	35,368
Yoğunluk (g/cm^3 - 25 °C)	0,81
Erime Noktası	40 °C
Kaynama Noktası	365-367 °C
Alevlenme Noktası	203 °C

3.7.DENEY PROSEDÜRÜ

Reaktif ekstraksiyon denemelerde DES hazırlama oranları, kullanılan asit çeşidi, asit başlangıç konsantrasyonu ve reaktif miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla farklı koşullarda deneyler yapılmıştır.

3.7.1.Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması

Derin ötektik çözücüler hazırlanırken hidroje bağ donörü (HBD) olarak dekanoik asit, hidrojen bağ alıcısı (HBA) olarak ise mentol kullanılmıştır. Ekstraksiyon koşullarında sıvı olması amacıyla HBD/HBA mol oranı (0.5, 1 ve 1,5) olacak şekilde karışımlar hazırlanmıştır.

Derin ötektik çözücünün hazırlanmasında belirlenen mol oranlarına göre bileşenlerin doğrudan tartımları alındı. Bileşenler bir erlende 2 saat boyunca, 80 °C'de manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda, homojen ve şeffaf renkli sıvı oluşumuna kadar karıştırıldı.

Hazırlanan DES bileşimi aşağıda gösterilmiştir.

Tablo 3-7 : Des bileşim oranları.

DES	Bileşim (mol/mol)
Dekanoik Asit / Mentol	½
Dekanoik Asit / Mentol	1/1
Dekanoik Asit / Mentol	1,5/1

3.7.2.Asit Çözeltilerinin Hazırlanması

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde farklı zincir uzunluğuna sahip karboksilli asitlerle çalışılmıştır. Bu amaçla formik asit, asetik asit ve propiyonik asit kullanılmıştır. Denemelerde kullanılmak üzere, her asit için ağırlıkça %5, %10, %15 yüzdelerinde sulu çözeltileri, destile su kullanılarak hazırlanmıştır.

3.7.3.Asit Çözeltisi ile DES+Reaktif Karışımının Hazırlanması

Reaktif ekstraksiyon denemelerinde organik faz olarak DES ve trioktilamin (TOA) karışımı kullanılmıştır. Karışımlar, DES ve TOA'dan farklı hacimlerde olmak üzere toplam hacim 3 ml olacak şekilde düzenlenmiştir. Hazırlanan asit çözeltisi (su fazı) ve (DES + TOA) karışımı (organik faz) (1:1) hacim oranında 50 mL'lik erlenlere eklendi. Literatürdeki birçok çalışmada bir maddenin denge dağılımını elde etmek için iki fazın bir ya da daha fazla sürede karıştırılması önerilmiştir. Yapılan ön denemelerde 2 saat sürenin yeterli olduğu belirlenmiştir. İçerisine asit çözeltisi, DES ve reaktif eklenen erlenler termostatlı bir çalkalayıcı su banyosunda, 25˚C sıcaklıkta, 2 saat boyunca karıştırıldı. Karıştırılma işleminden sonra örneklerin fazlarının tamamen birbirinden ayrılması amacıyla, örnekler santrifüj tüplerine aktarıldı ve tüpler Nüve marka NF200 model santrifüj cihazında 4000 rpm'de 10 dk santrifüj edildi.

3.7.4.Analiz

Santrifüjlenen karışımlarda birbirinden ayrılan fazlardan, su fazında kalan asit miktarını tayin etmek amacıyla bu fazdan numune alındı. Alınan numune Schott Titroline otomatik titrasyon cihazı kullanılarak, 0.1 N NaOH çözeltisiyle fenolftalein indikatörlüğünde çözeltinin rengi pembe oluncaya kadar titre edildi. Titrasyon sonunda NaOH sarfiyatı ve titre edilen su fazı numunesinin ağırlığıyla yapılan hesaplama sonucunda sulu fazda kalan asit yüzdesi hesaplandı. Organik fazdaki asit miktarı ise kütle denkliği kullanılarak bulundu.

4. BULGULAR

4.1.FORMİK ASİTE AİT VERİLER

Formik asidin farklı başlangıç konsantrasyonları için, farklı DES hazırlama oranlarıyla birlikte reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç amin konsantrasyonları ile (C_{amin}) ve DES oranının denge verileri üzerine etkileri incelenmiştir.

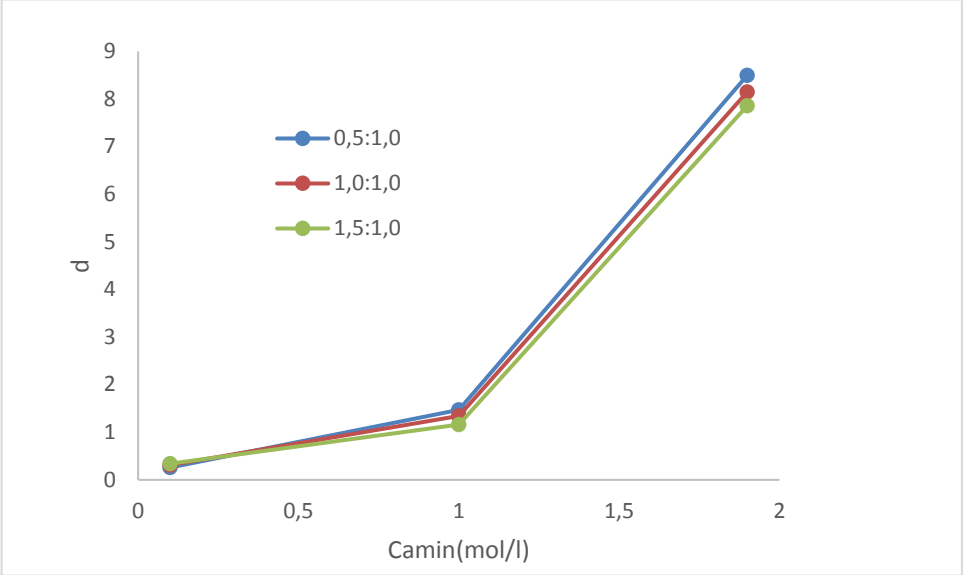
Denemeler %5, %10 ve %15 başlangıç asit konsantrasyonları ve (0,5; 1; 1,5) DES oranları ile gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki denge asit konsantrasyonu ($C_{asit,org}$), sulu fazdaki denge asit konsantrasyonu ($C_{asit,raf}$) deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerden yararlanılarak dağılma katsayısı (d) , yükleme değeri (Z), ekstraksiyon etkinliği (%E) hesaplanmıştır.

Tablo 4-1, 4-2 ve 4-3'de farklı başlangıç asit konsantrasyonu (%5, %10 ve %15) için farklı deney koşullarına ait reaktif ekstraksiyon bulguları özetlenmiştir.

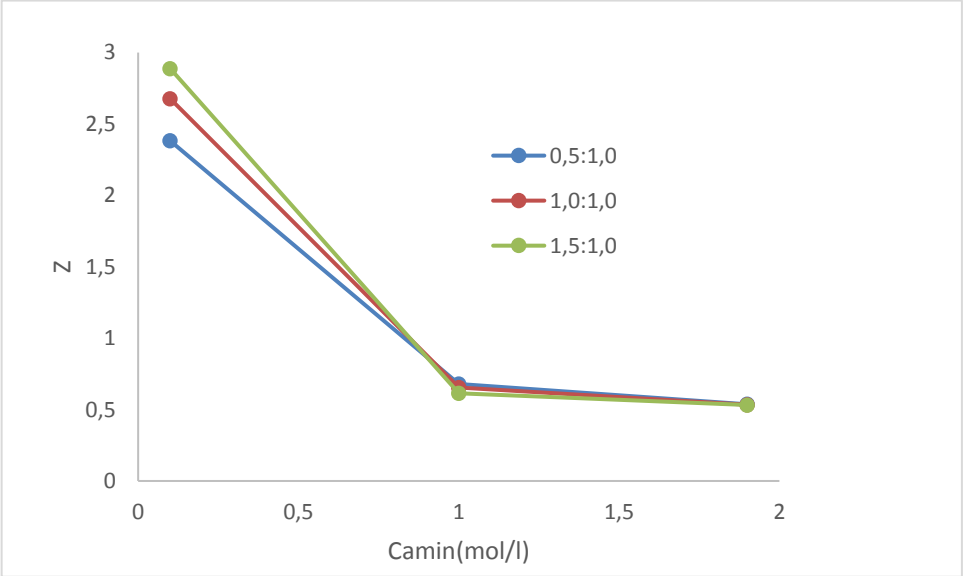
Tablo 4-1 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	D	Z	%E
0,5	0,1	0,902	0,238	0,26	2,382	20,898
	1	0,462	0,678	1,47	0,678	59,515
	1,9	0,120	1,020	8,50	0,537	89,479
1	0,1	0,872	0,268	0,31	2,677	23,479
	1	0,486	0,654	1,34	0,654	57,326
	1,9	0,125	1,015	8,15	0,534	89,074
1,5	0,1	0,851	0,289	0,34	2,888	25,333
	1	0,527	0,613	1,16	0,613	53,734
	1,9	0,129	1,011	7,86	0,532	88,708

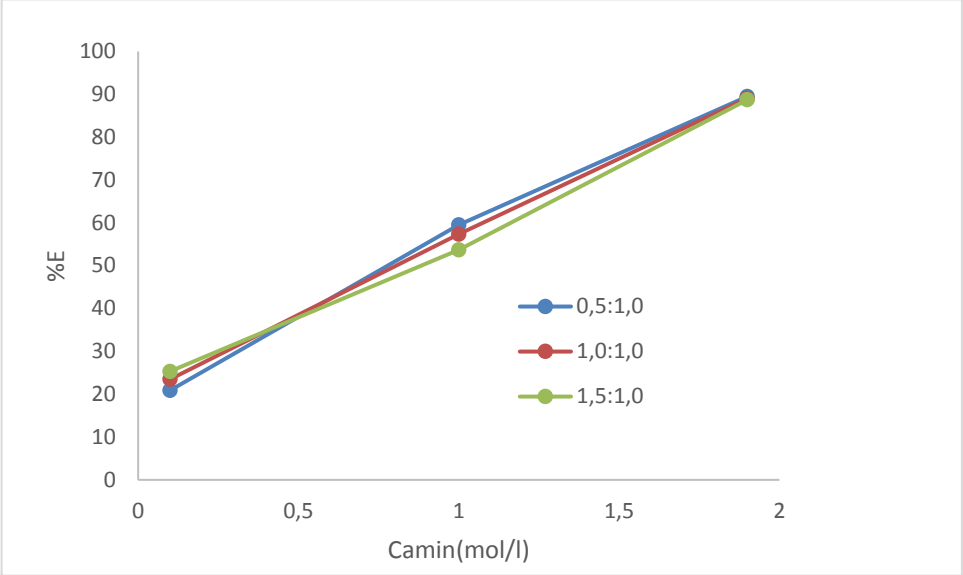
%5 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-1 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-2 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

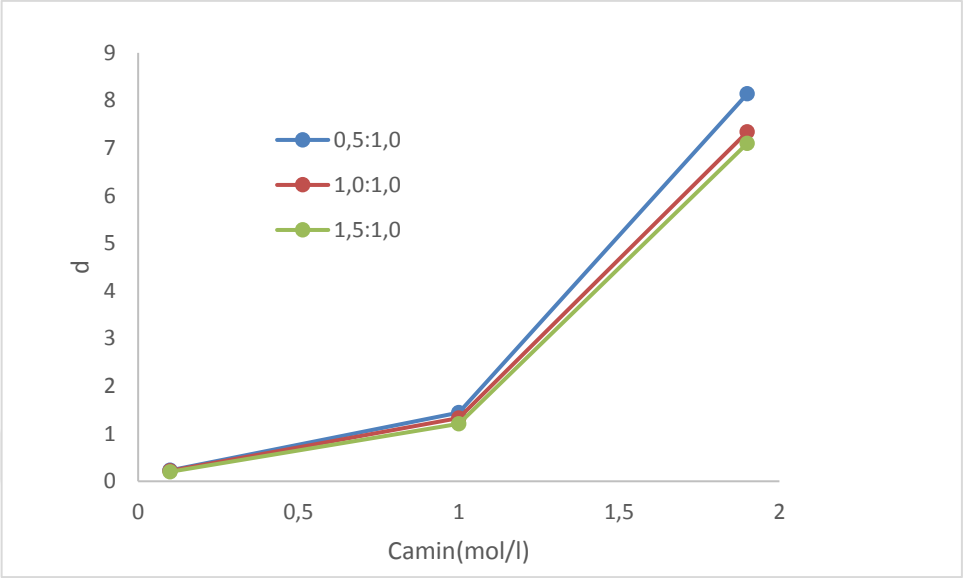


Şekil 4-3 : Formik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

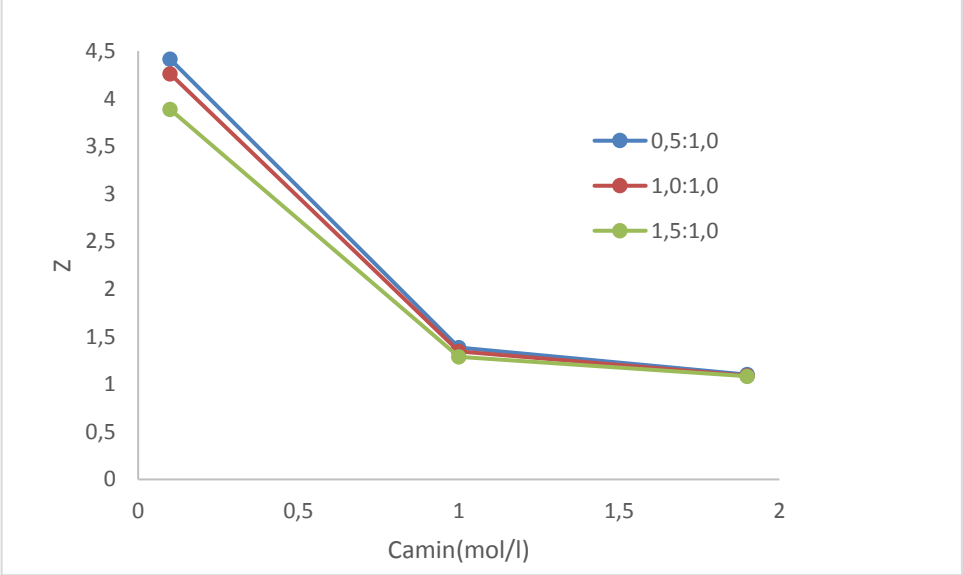
Tablo 4-2 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	**C_{amin} (mol/L)**	**$C_{asit,raf}$ (mol/L)**	**$C_{asit,org}$(mol/L)**	**D**	**Z**	**%E**
0,5	0,1	1,909	0,441	0,23	4,414	18,784
	1	0,964	1,386	1,44	1,386	58,962
	1,9	0,257	2,093	8,14	1,101	89,055
1	0,1	1,924	0,426	0,22	4,260	18,127
	1	1,007	1,343	1,33	1,343	57,143
	1,9	0,282	2,068	7,34	1,089	88,012
1,5	0,1	1,961	0,389	0,20	3,886	16,536
	1	1,064	1,286	1,21	1,286	54,708
	1,9	0,290	2,060	7,10	1,084	87,661

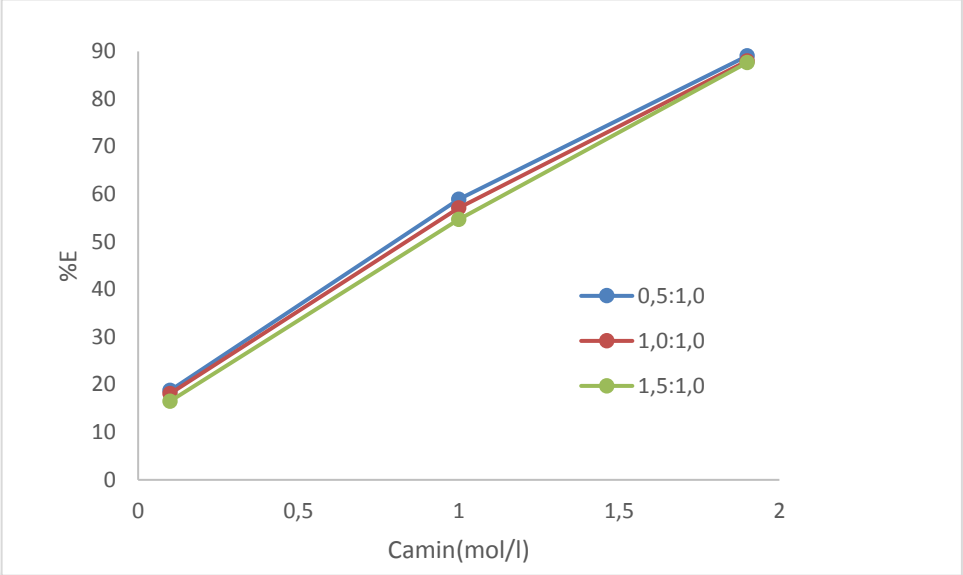
%10 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-4 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-5 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

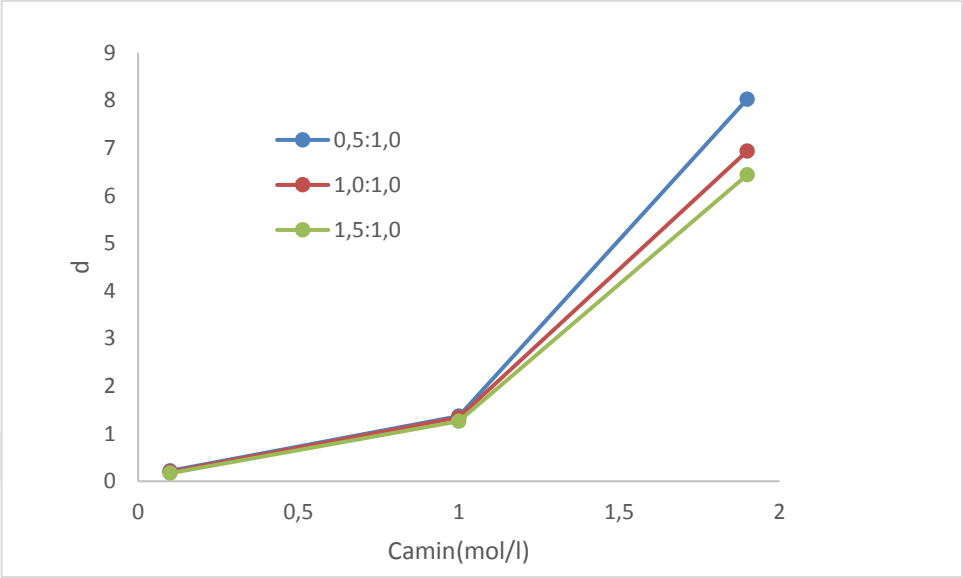


Şekil 4-6 : Formik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

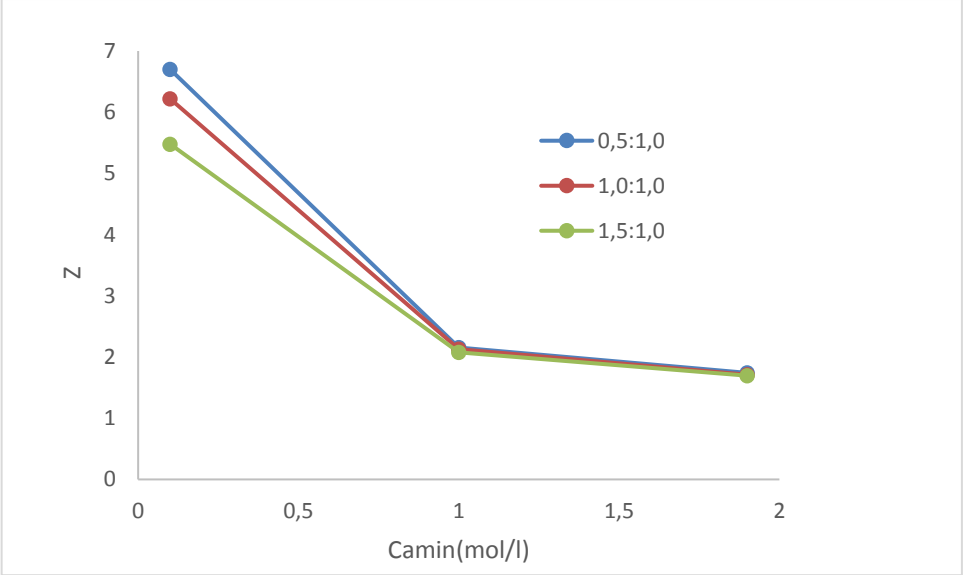
Tablo 4-3 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	3,050	0,670	0,22	6,699	18,009
	1	1,568	2,152	1,37	2,152	57,856
	1,9	0,412	3,308	8,03	1,741	88,921
1	0,1	3,098	0,622	0,20	6,218	16,715
	1	1,593	2,127	1,34	2,127	57,184
	1,9	0,468	3,252	6,94	1,711	87,411
1,5	0,1	3,172	0,548	0,17	5,478	14,727
	1	1,645	2,075	1,26	2,075	55,768
	1,9	0,500	3,220	6,44	1,695	86,556

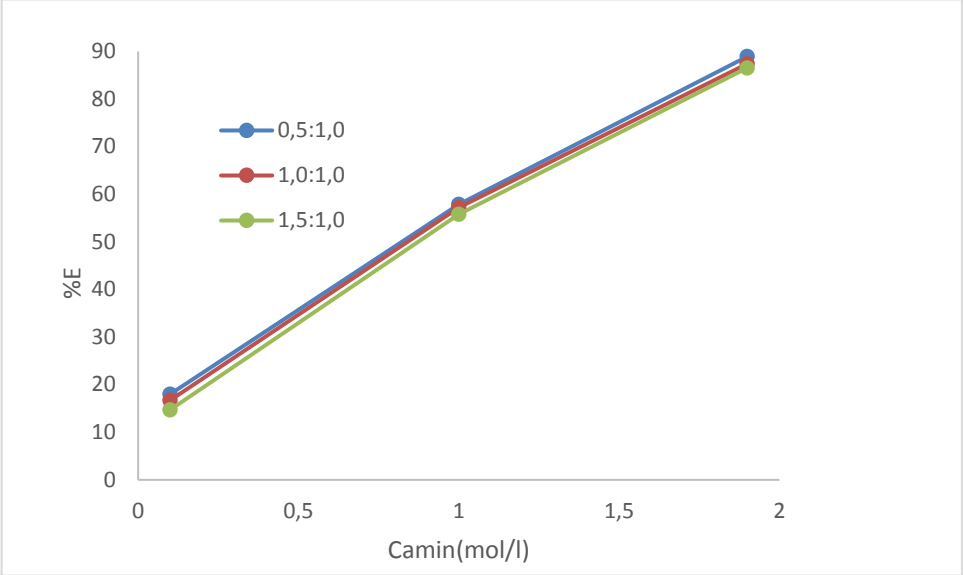
%15 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-7 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-8 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.



Şekil 4-9 : Formik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

4.2.ASETİK ASİTE AİT VERİLER

Asetik asidin farklı başlangıç konsantrasyonları için, farklı DES hazırlama oranlarıyla birlikte reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç amin konsantrasyonları ile (C_{amin}) ve DES oranının denge verileri üzerine etkileri incelenmiştir.

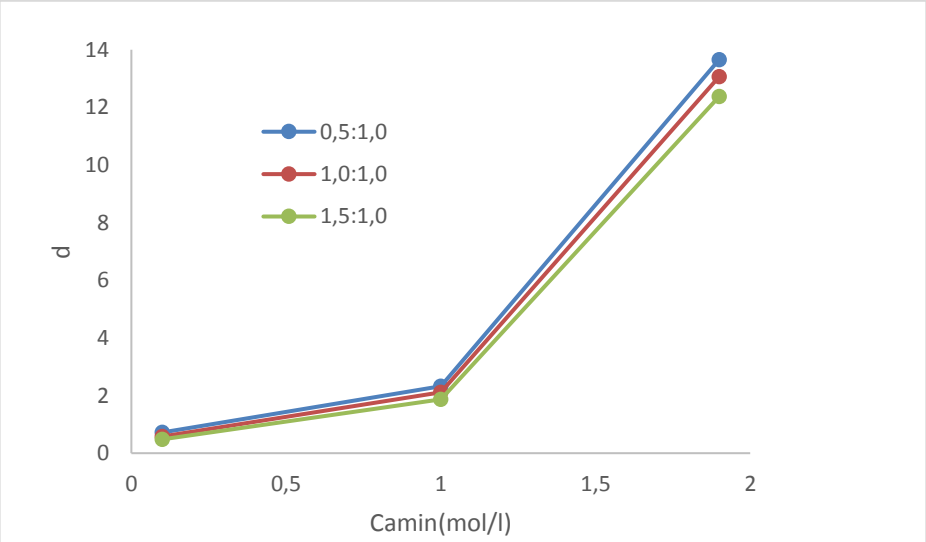
Denemeler %5, %10 ve %15 başlangıç asit konsantrasyonları ve (0,5; 1; 1,5) DES oranları ile gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki denge asit konsantrasyonu (Casit,org), sulu fazdaki denge asit konsantrasyonu (Casit,raf) deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerden yararlanılarak dağılma katsayısı (d) , yükleme değeri (Z), ekstraksiyon etkinliği (%E) hesaplanmıştır.

Tablo 4-4, 4-5 ve 4-6'da farklı başlangıç asit konsantrasyonu (%5, %10 ve %15) için farklı deney koşullarına ait reaktif ekstraksiyon bulguları özetlenmiştir.

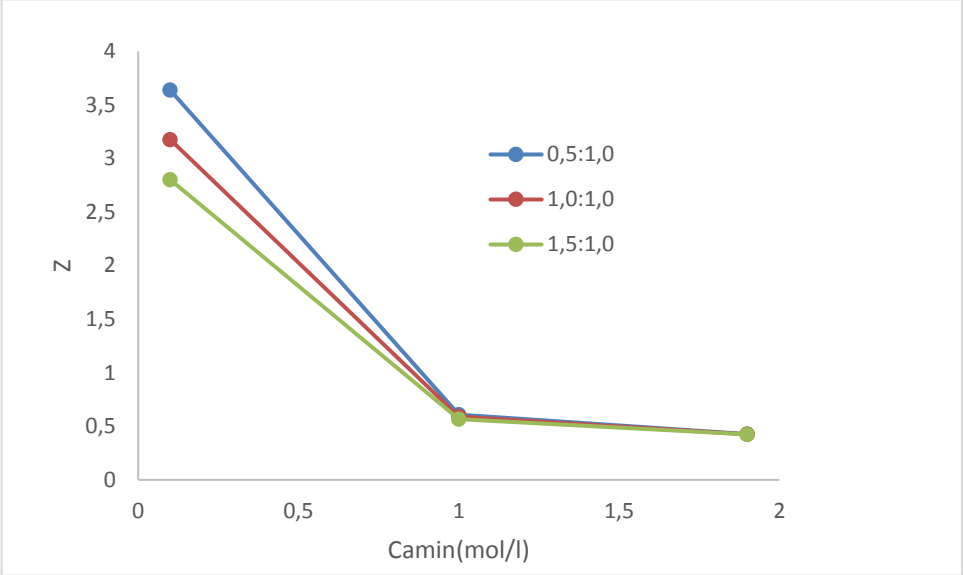
Tablo 4-4 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	0,506	0,364	0,72	3,638	41,817
	1	0,262	0,608	2,32	0,608	69,864
	1,9	0,059	0,811	13,66	0,427	93,181
1	0,1	0,552	0,318	0,58	3,177	36,519
	1	0,279	0,591	2,11	0,591	67,887
	1,9	0,062	0,808	13,07	0,425	92,891
1,5	0,1	0,590	0,280	0,48	2,803	32,219
	1	0,303	0,567	1,87	0,567	65,212
	1,9	0,065	0,805	12,38	0,424	92,525

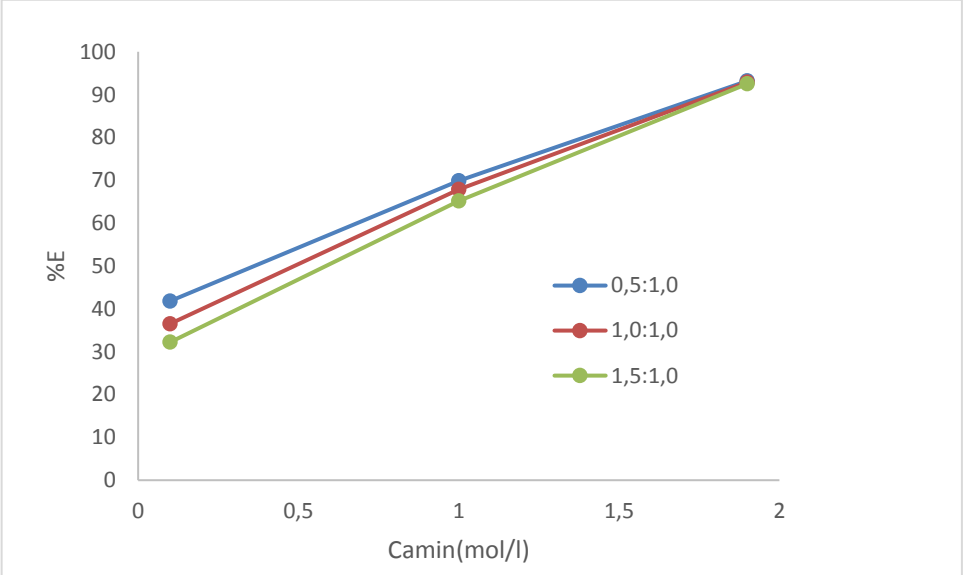
%5 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-10 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-11 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

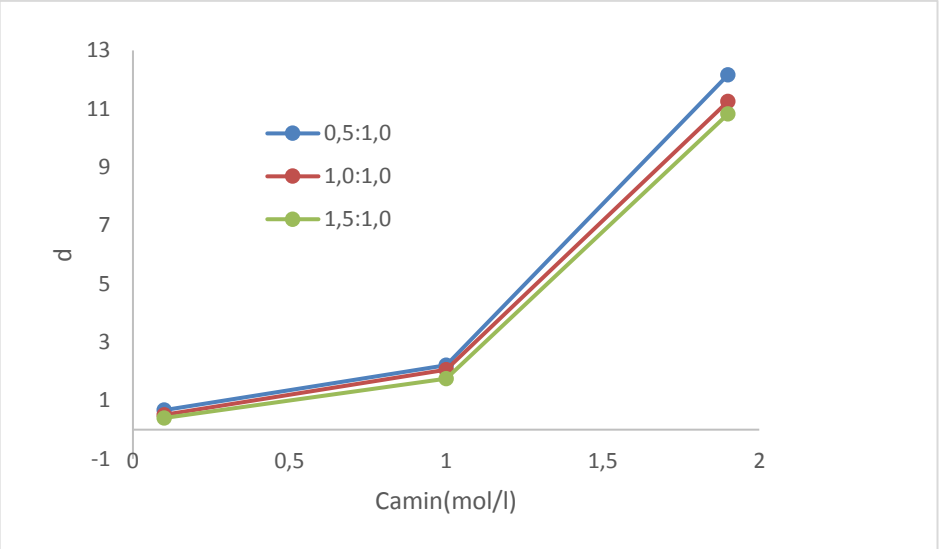


Şekil 4-12 : Asetik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

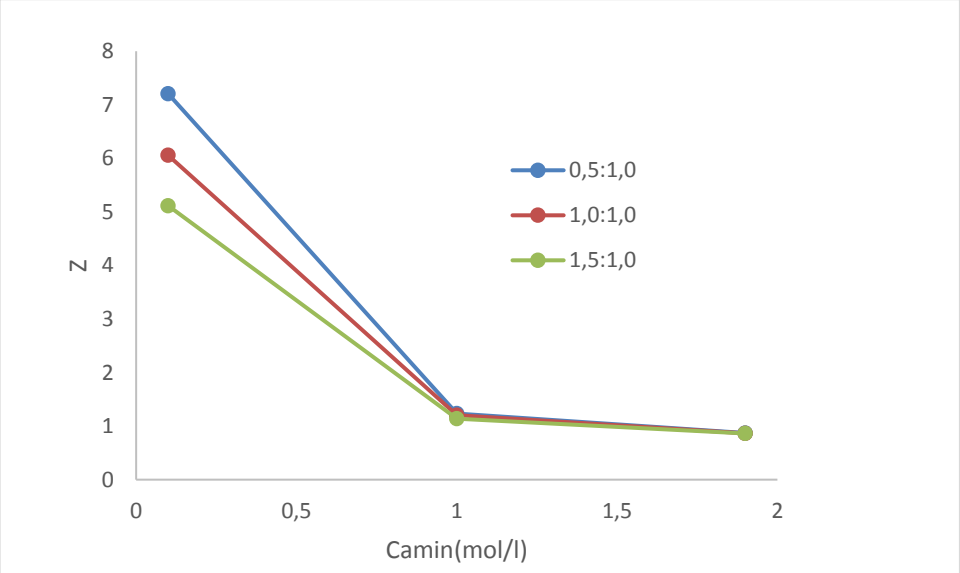
Tablo 4-5 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	1,070	0,720	0,67	7,205	40,249
	1	0,558	1,232	2,21	1,232	68,848
	1,9	0,136	1,654	12,16	0,871	92,403
1	0,1	1,184	0,606	0,51	6,056	33,833
	1	0,586	1,204	2,05	1,204	67,266
	1,9	0,146	1,644	11,25	0,865	91,835
1,5	0,1	1,279	0,511	0,40	5,115	28,575
	1	0,651	1,139	1,75	1,139	63,653
	1,9	0,151	1,639	10,82	0,862	91,542

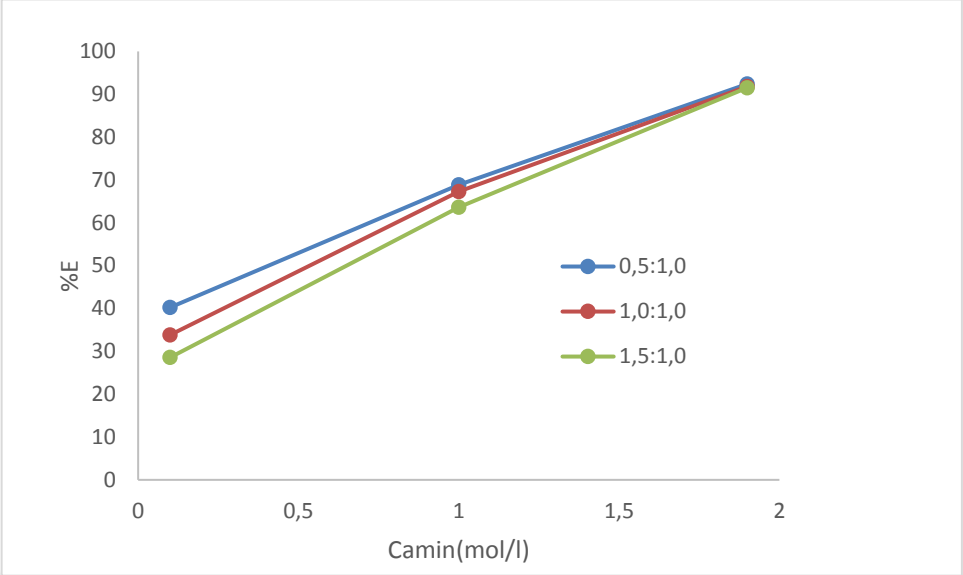
%10 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-13 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-14 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

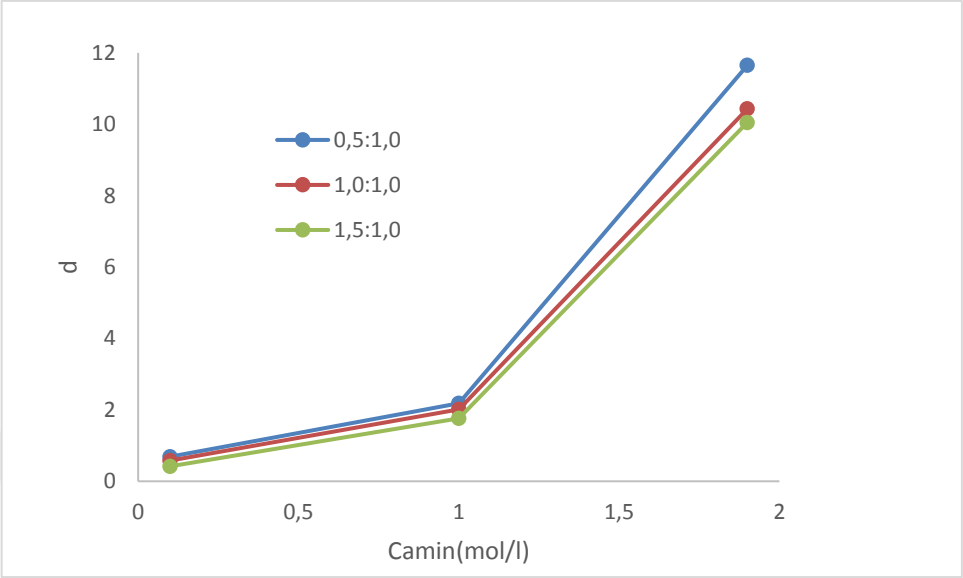


Şekil 4-15 : Asetik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

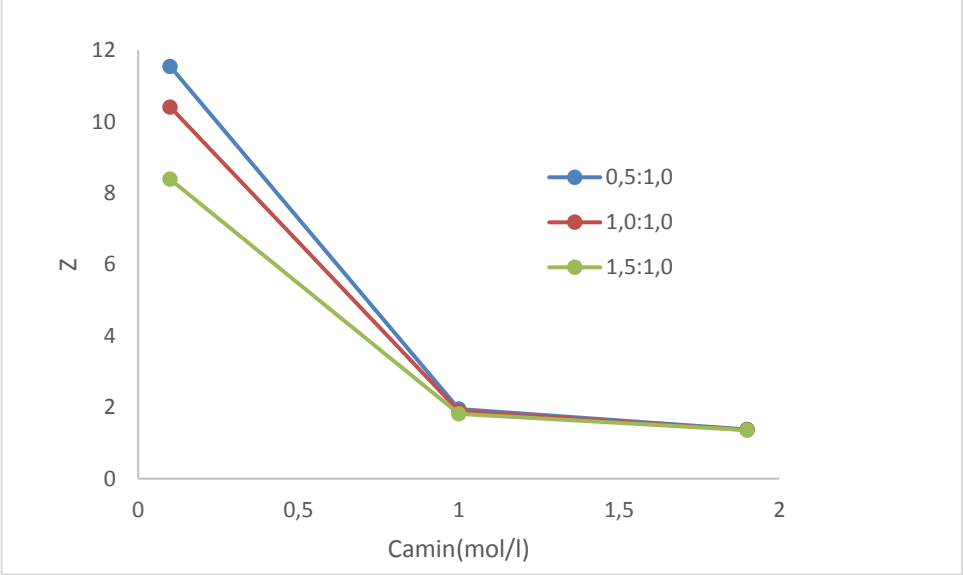
Tablo 4-6 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	1,685	1,155	0,69	11,547	40,660
	1	0,893	1,947	2,18	1,947	68,553
	1,9	0,224	2,616	11,65	1,377	92,096
1	0,1	1,799	1,041	0,58	10,409	36,653
	1	0,945	1,895	2,01	1,895	66,725
	1,9	0,248	2,592	10,43	1,364	91,252
1,5	0,1	2,002	0,838	0,42	8,384	29,520
	1	1,027	1,813	1,76	1,813	63,831
	1,9	0,257	2,583	10,05	1,359	90,950

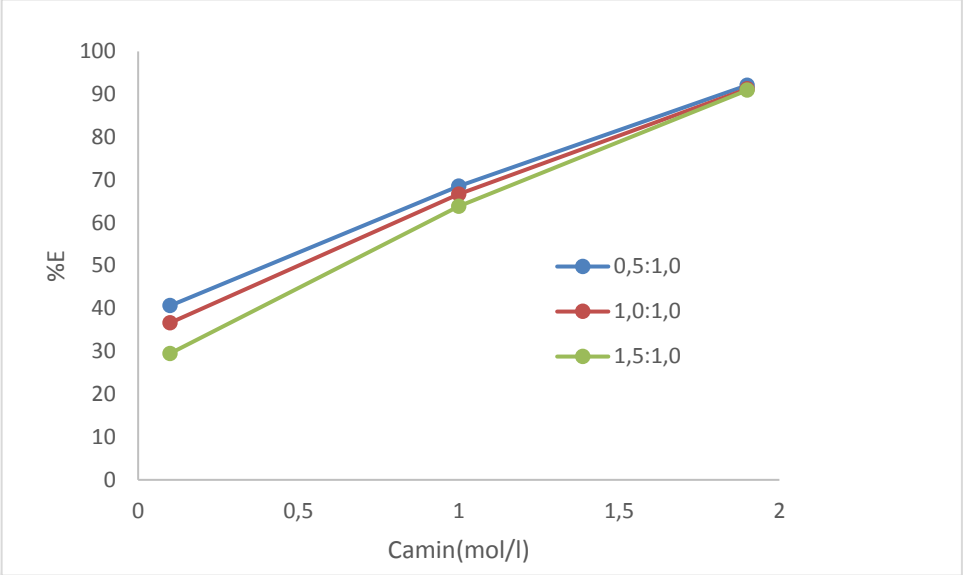
%15 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-16 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-17 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.



Şekil 4-18 : Asetik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

4.3.PROPİYONİK ASİTE AİT VERİLER

Propiyonik asidin farklı başlangıç konsantrasyonları için, farklı DES hazırlama oranlarıyla birlikte reaktif ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç amin konsantrasyonları ile (C_{amin}) ve DES oranının denge verileri üzerine etkileri incelenmiştir.

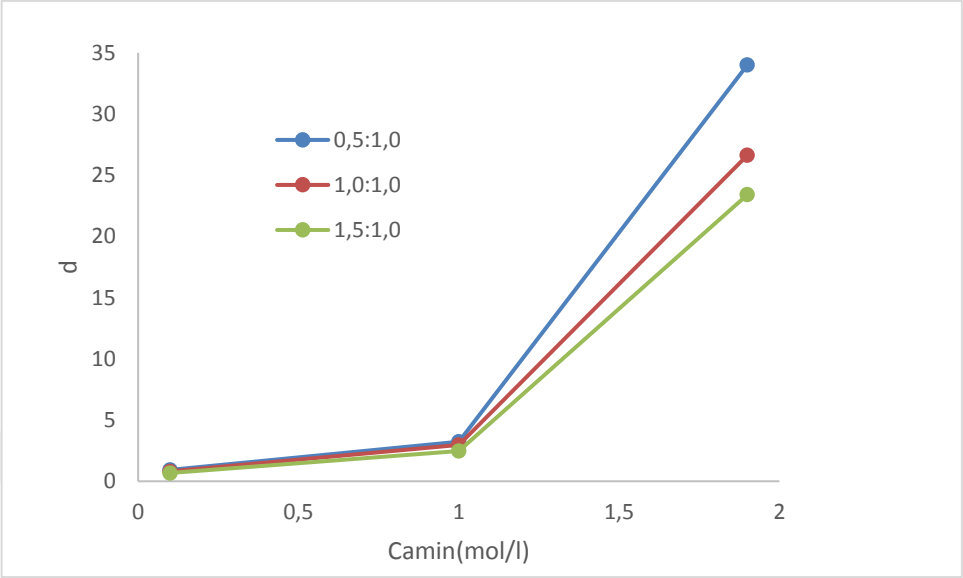
Denemeler %5, %10 ve %15 başlangıç asit konsantrasyonları ve (0,5; 1; 1,5) DES oranları ile gerçekleştirilmiştir. Organik fazdaki denge asit konsantrasyonu ($C_{asit,org}$), sulu fazdaki denge asit konsantrasyonu ($C_{asit,raf}$) deneysel olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerden yararlanılarak dağılma katsayısı (d) , yükleme değeri (Z), ekstraksiyon etkinliği (%E) hesaplanmıştır.

Tablo 4-7, 4-8 ve 4-9'da farklı başlangıç asit konsantrasyonu (%5, %10 ve %15) için farklı deney koşullarına ait reaktif ekstraksiyon bulguları özetlenmiştir.

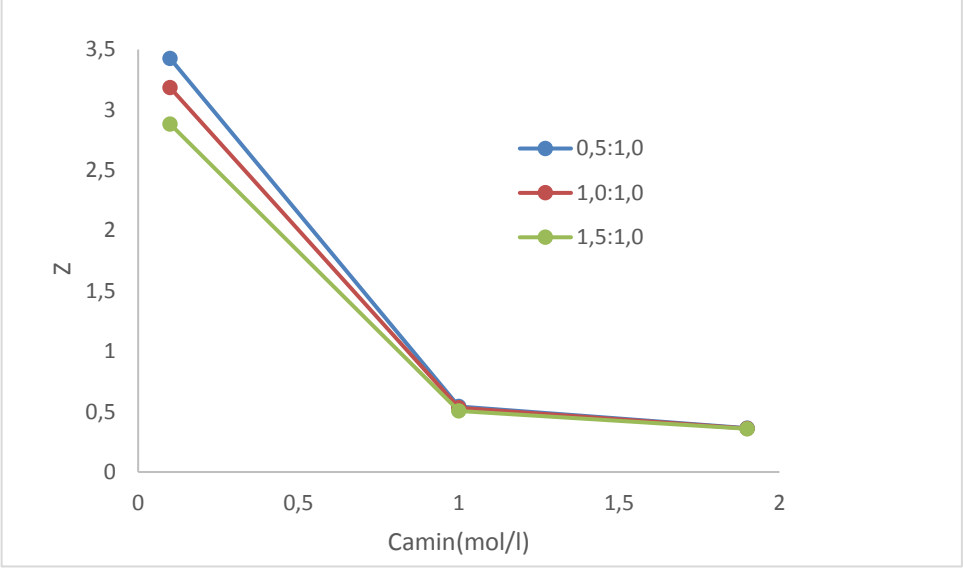
Tablo 4-7 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	0,367	0,343	0,93	3,425	48,245
	1	0,168	0,542	3,22	0,542	76,323
	1,9	0,020	0,690	34,01	0,363	97,144
1	0,1	0,392	0,318	0,81	3,183	44,829
	1	0,179	0,531	2,96	0,531	74,763
	1,9	0,026	0,684	26,63	0,360	96,381
1,5	0,1	0,422	0,288	0,68	2,882	40,592
	1	0,204	0,506	2,48	0,506	71,302
	1,9	0,029	0,681	23,41	0,358	95,903

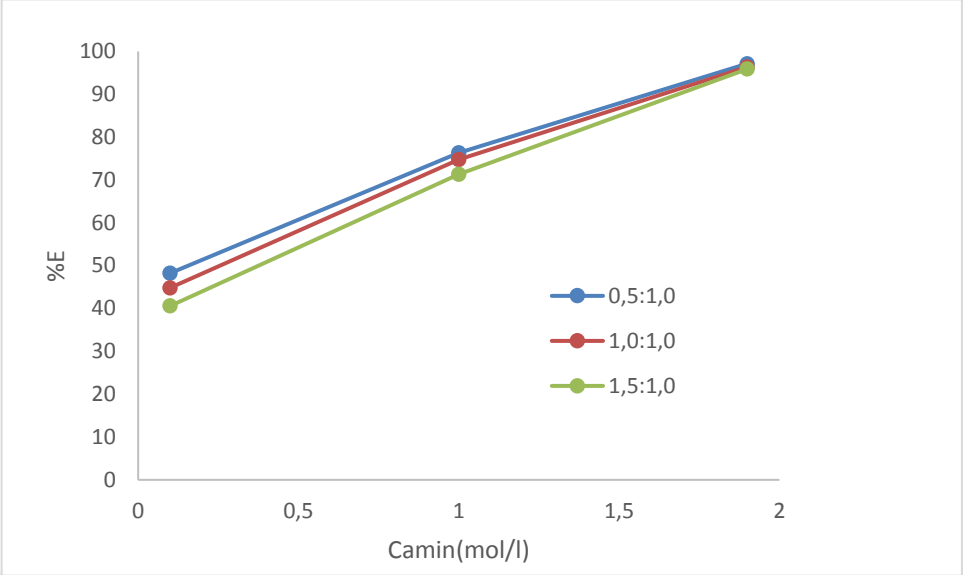
%5 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-19 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-20 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

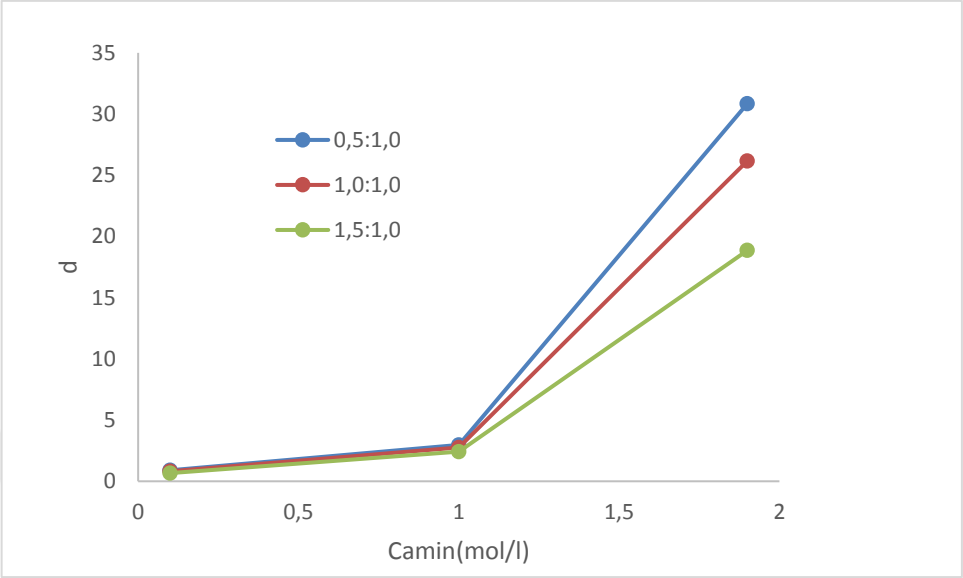


Şekil 4-21 : Propiyonik asidin %5 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

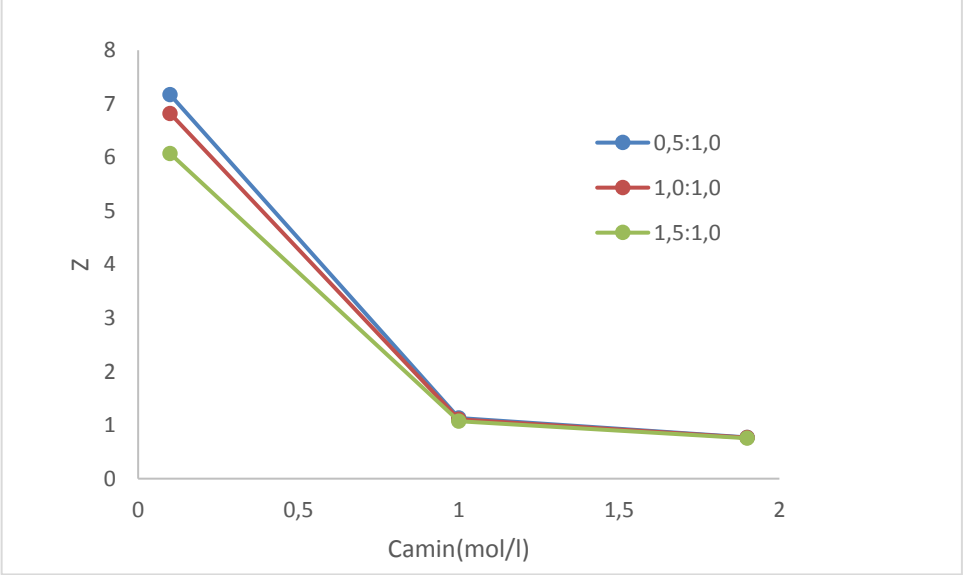
Tablo 4-8 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	0,793	0,717	0,90	7,168	47,469
	1	0,380	1,130	2,98	1,130	74,862
	1,9	0,047	1,463	30,85	0,770	96,860
1	0,1	0,828	0,682	0,82	6,819	45,159
	1	0,402	1,108	2,76	1,108	73,395
	1,9	0,056	1,454	26,17	0,765	96,320
1,5	0,1	0,903	0,607	0,67	6,070	40,199
	1	0,440	1,070	2,43	1,070	70,838
	1,9	0,076	1,434	18,86	0,755	94,966

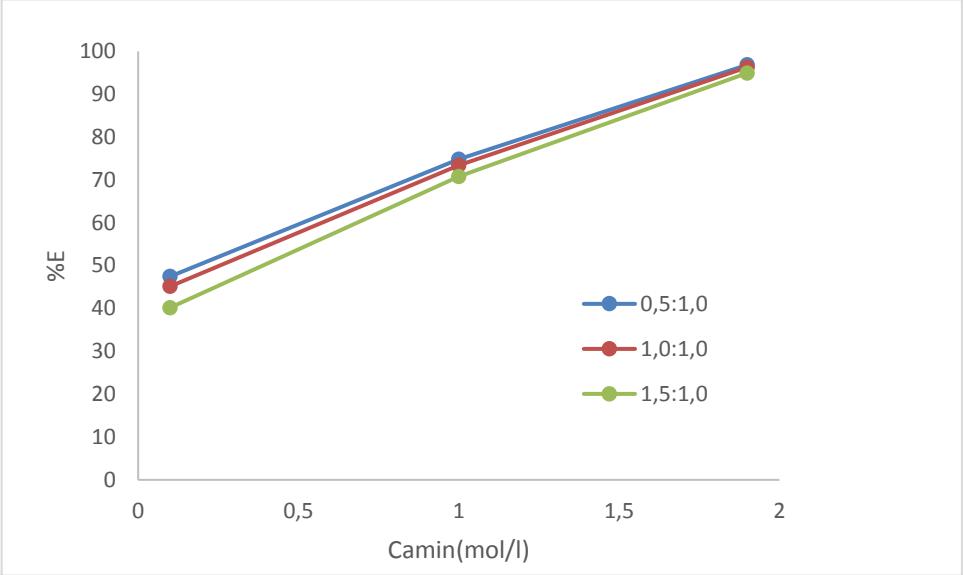
%10 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-22 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-23 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.

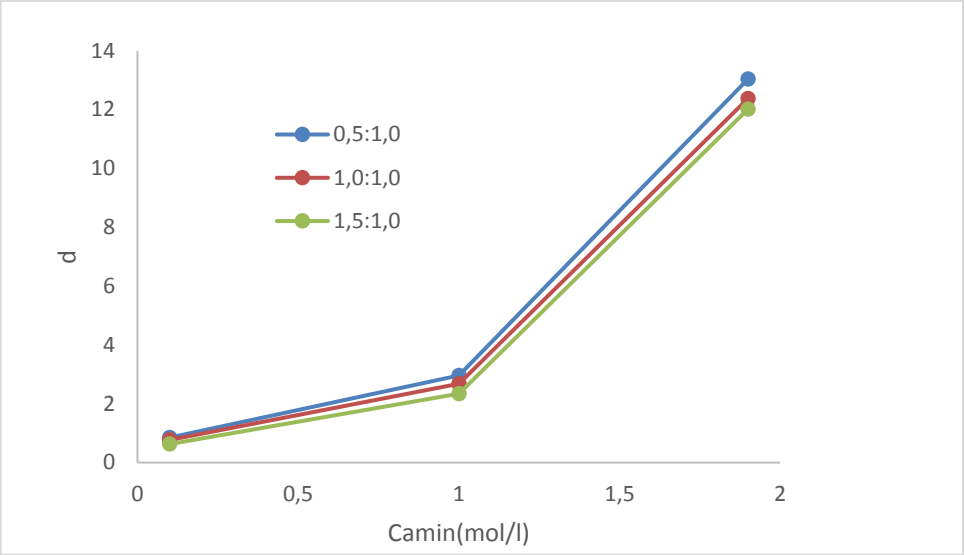


Şekil 4-24 : Propiyonik asidin %10 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

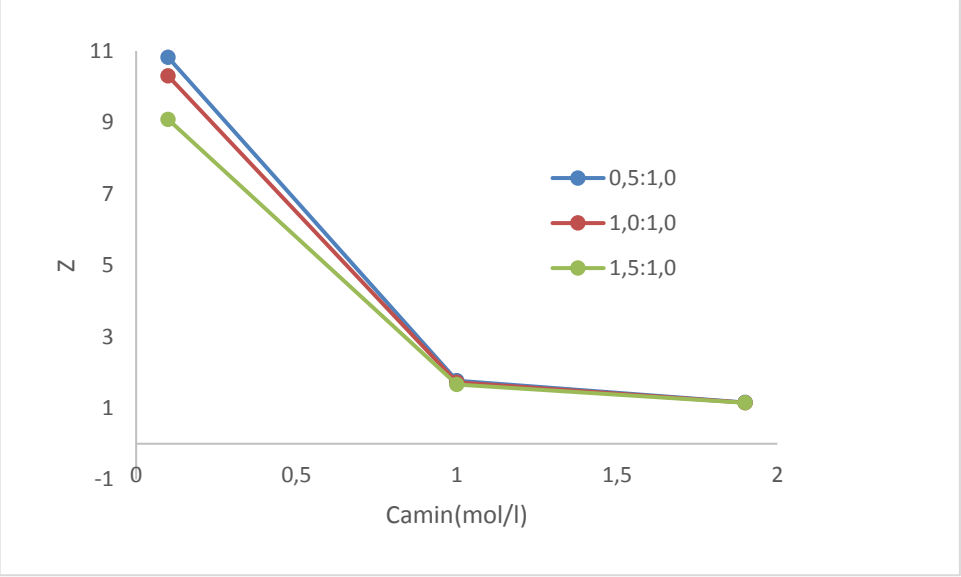
Tablo 4-9 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için reaktif ekstraksiyon bulguları.

Des hazırlama oranı	C_{amin} (mol/L)	$C_{asit,raf}$ (mol/L)	$C_{asit,org}$(mol/L)	d	Z	%E
0,5	0,1	1,278	1,082	0,85	10,818	45,838
	1	0,596	1,764	2,96	1,764	74,736
	1,9	0,168	2,192	13,04	1,154	92,877
1	0,1	1,330	1,030	0,77	10,298	43,637
	1	0,641	1,719	2,68	1,719	72,859
	1,9	0,176	2,184	12,38	1,149	92,525
1,5	0,1	1,452	0,908	0,63	9,083	38,487
	1	0,706	1,654	2,34	1,654	70,085
	1,9	0,181	2,179	12,02	1,147	92,319

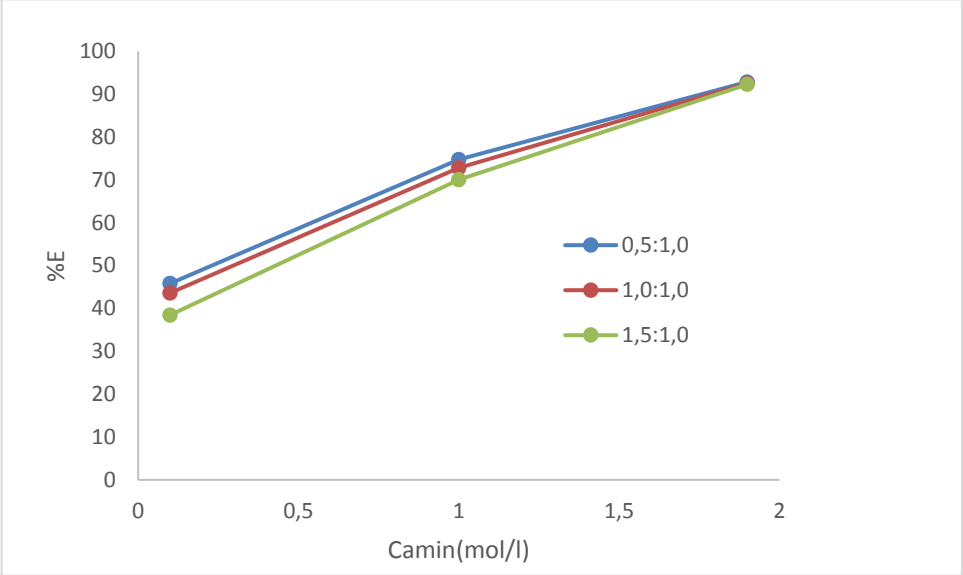
%15 başlangıç asit konsantrasyonu için, amin konsantrasyonuna bağlı d, Z ve %E değerlerinin değişimleri aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir.



Şekil 4-25 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında dağılma katsayısı değerlerinin (d) değişimi.



Şekil 4-26 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında yükleme değerlerinin (Z) değişimi.



Şekil 4-27 : Propiyonik asidin %15 başlangıç konsantrasyonu için farklı faz oranlarında ekstraksiyon etkinliği değerlerinin (%E) değişimi.

4.4 YÜZEY YANIT YÖNTEMİ İLE DENEYSEL TASARIM BULGULARI

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecek deneysel çalışmalar "Design Expert Versiyon 11" paket programı kullanılarak planlanmıştır. Bu programın alt yöntemlerinden cevap yüzeyi metodunun en yaygın uygulama şekillerinden biri olan merkezi bileşik tasarım yöntemi kullanılmıştır. Programın yönlendirdiği deneyler gerçekleştirildikten sonra elde edilen verilerin yardımıyla ekstraksiyon verimini hesaplayan bir model denklem elde edilmiştir. Yapılan tasarım çalışmasında girdi değişkenleri X1: Başlangıç asit konsantrasyonu, X2: DES hazırlama oranı ve X3: Amin konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Bu çalışmalar kapsamında girdi değişkenleri üzerindeki değişimlerin ekstraksiyon verimine etkisi (% E) incelenmiştir.

Tablo 4-10 : Merkezi birleşik tasarım için incelenen faktörlerin seviye değerleri.

Faktör	Sembol	Seviye No		
		-1	0	1
Başlangıç asit konsantrasyonu	X1	5	10	15
DES hazırlama oranı	X2	0,5	1	1,5
Amin konsantrasyonu	X3	0,1	1	1,9

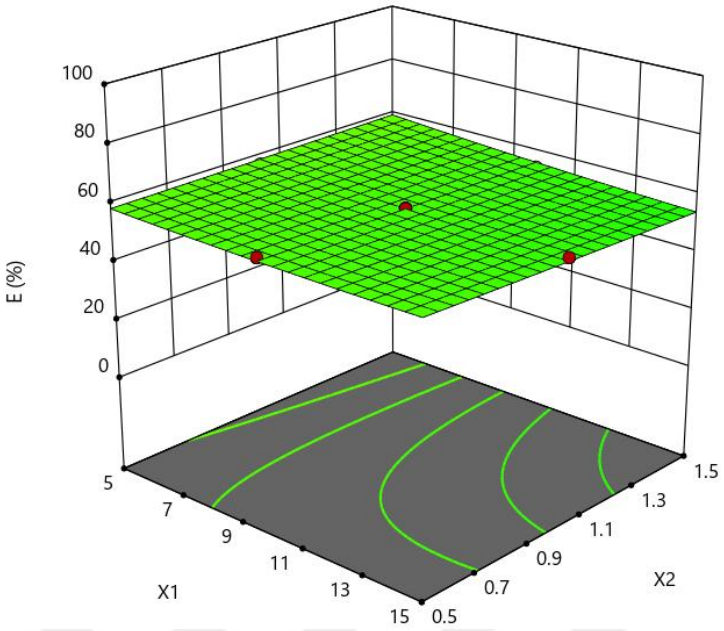
4.4.1 Formik asit deneysel tasarım verileri

Formik asit ekstraksiyonu üzerine girdi değişkenlerinin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deney planı Design Expert Version 11 programı kullanılarak oluşturulmuştur. Formik asit extraksiyonu için oluşturulan deney planı ve elde edilen % E verileri Tablo 4-11'de sunulmuştur.

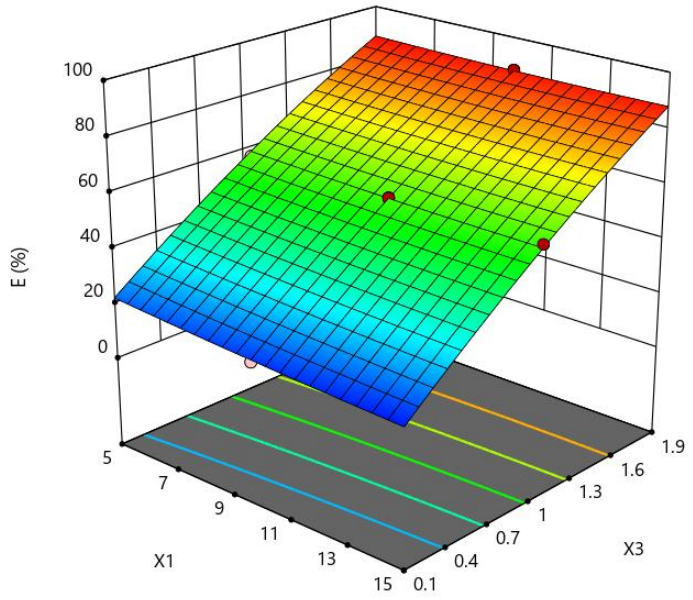
Tablo 4-11'de oluşturulan model çalışması sonucu elde edilen veriler kullanılarak bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon verimi üzerine eş zamanlı etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri Şekil 4-28;4-29 ve 4-30' da sunulmuştur.

Tablo 4-11 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen formik asit deney planı ve % E verileri.

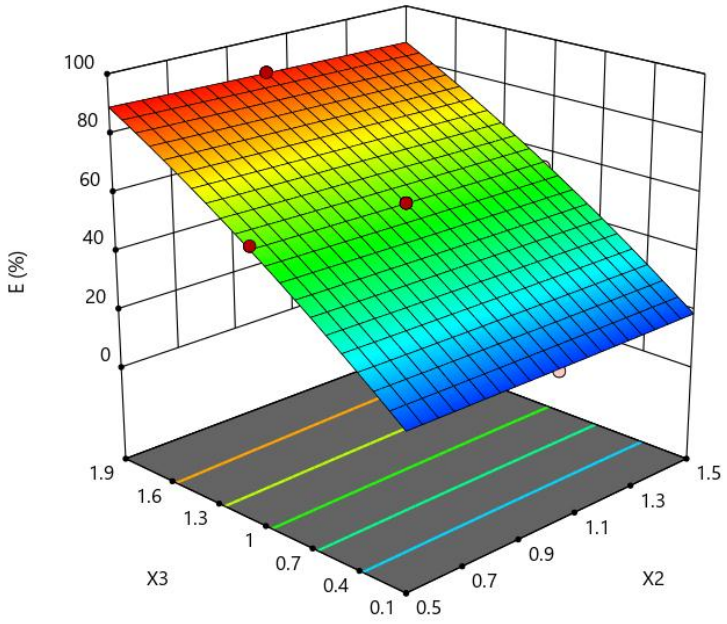
Sıra	Başlangıç Asit Konsantrasyonu X1	DES hazırlama oranı X2	Amin Konsantrasyonu X3	%E Y
1	5	1.5	0.1	25.33
2	15	1.5	0.1	14.73
3	15	0.5	1.9	88.92
4	15	1	1	57.18
5	15	0.5	0.1	18.01
6	5	0.5	1.9	89.48
7	10	1	1	57.2
8	10	1	1	57.09
9	15	1.5	1.9	86.57
10	10	1	1	57.15
11	10	0.5	1	58.96
12	10	1	0.1	18.13
13	10	1	1	57.13
14	10	1	1.9	88.01
15	10	1	1	57.14
16	5	1.5	1.9	88.71
17	10	1.5	1	54.71
18	5	0.5	0.1	20.9
19	5	1	1	57.33
20	10	1	1	57.14



Şekil 4-28 : Formik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-29 : Formik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-30 : Formik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.

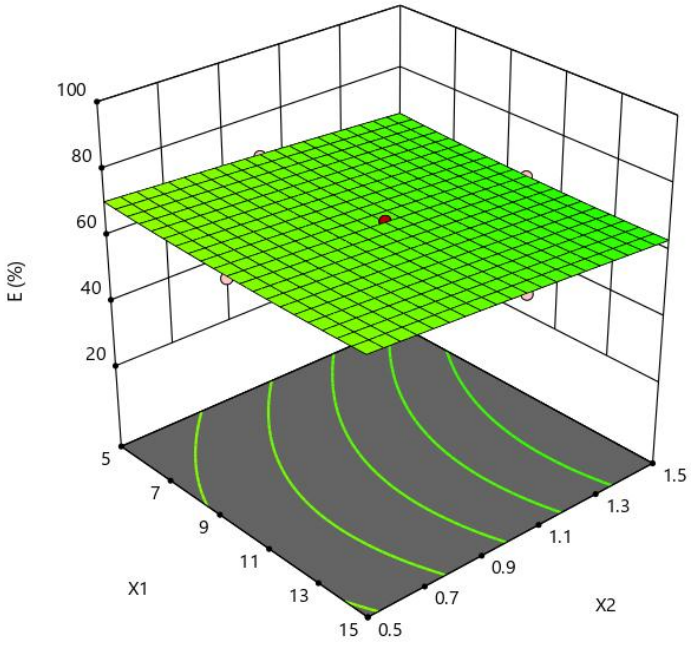
4.4.2 Asetik asit deneysel tasarım verileri

Asetik asit ekstraksiyonu üzerine girdi değişkenlerinin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deney planı Design Expert Version 11 programı kullanılarak oluşturulmuştur. Asetik asit extraksiyonu için oluşturulan deney planı ve elde edilen % E verileri Tablo 4-12'de sunulmuştur.

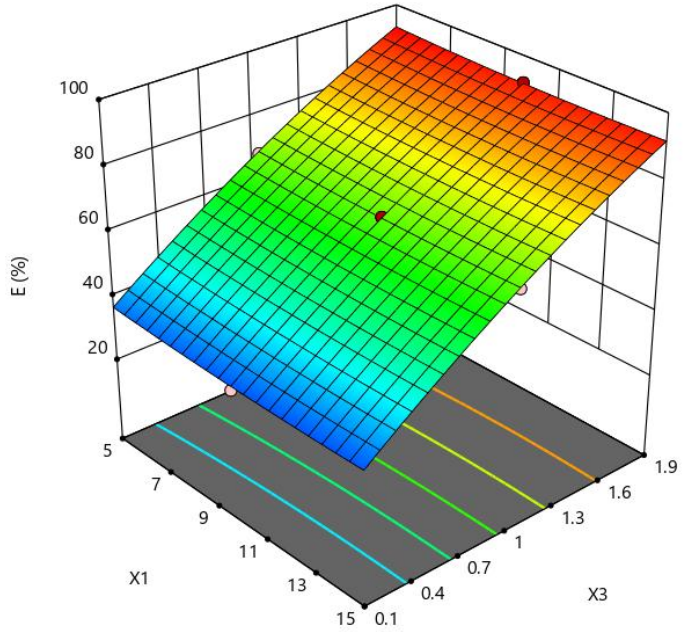
Tablo 4-12'de oluşturulan model çalışması sonucu elde edilen veriler kullanılarak bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon verimi üzerine eş zamanlı etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri Şekil 4-31; 4-32 ve 4-33'de sunulmuştur.

Tablo 4-12 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen asetik asit deney planı ve % E verileri.

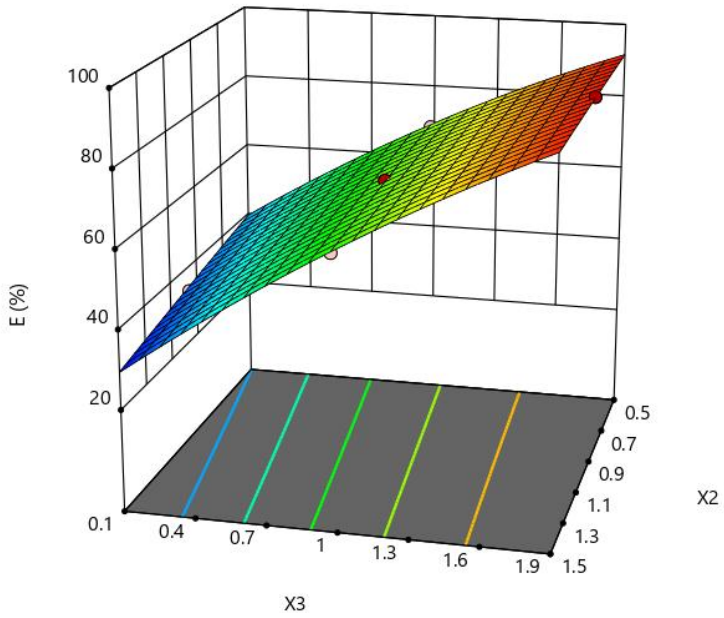
Sıra	Başlangıç Asit Konsantrasyonu X1	DES hazırlama oranı X2	Amin Konsantrasyonu X3	%E Y
1	5	1,5	0,1	32,22
2	15	1,5	0,1	29,52
3	15	0,5	1,9	92,10
4	15	1	1	66,73
5	15	0,5	0,1	40,66
6	5	0,5	1,9	93,18
7	10	1	1	67,27
8	10	1	1	67,32
9	15	1,5	1,9	90,95
10	10	1	1	67,18
11	10	0,5	1	68,85
12	10	1	0,1	33,83
13	10	1	1	67,21
14	10	1	1,9	91,84
15	10	1	1	67,29
16	5	1,5	1,9	92,53
17	10	1,5	1	63,65
18	5	0,5	0,1	41,82
19	5	1	1	67,89
20	10	1	1	67,27



Şekil 4-31 : Asetik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-32 : Asetik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-33 : Asetik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.

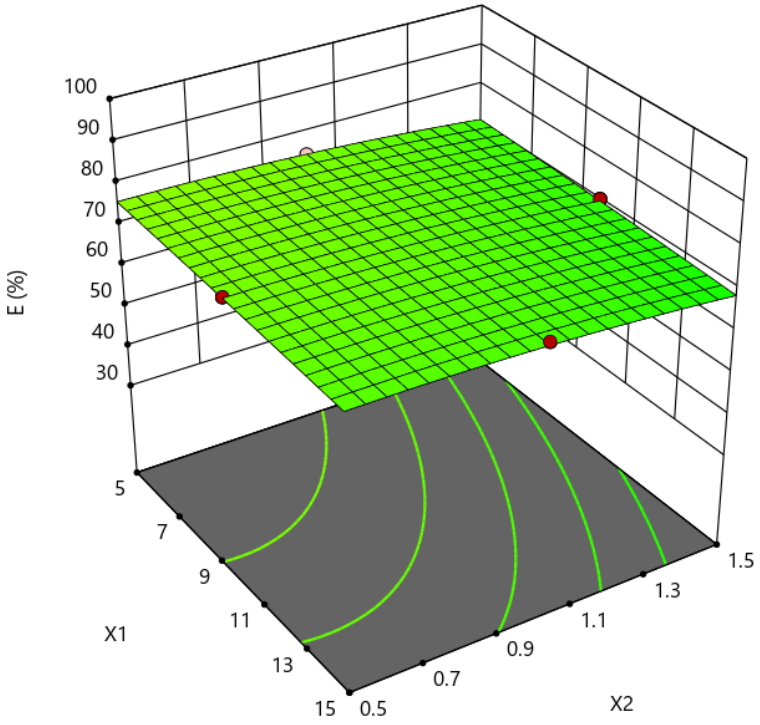
4.4.3 Propiyonik asit deneysel tasarım verileri

Propiyonik asit ekstraksiyonu üzerine girdi değişkenlerinin etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deney planı Design Expert Version 11 programı kullanılarak oluşturulmuştur. Propiyonik asit extraksiyonu için oluşturulan deney planı ve elde edilen % E verileri Tablo 4-13'de sunulmuştur.

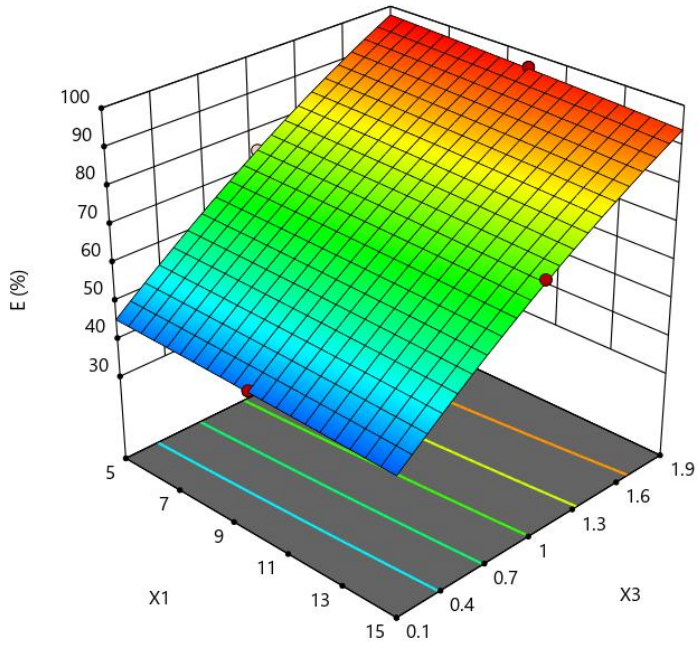
Tablo 4-13'de oluşturulan model çalışması sonucu elde edilen veriler kullanılarak bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon verimi üzerine eş zamanlı etkisini gösteren cevap yüzey grafikleri Şekil 4-34; 4-35 ve 4-36' da sunulmuştur.

Tablo 4-13 : Deneysel tasarım çalışmasıyla belirlenen propiyonik asit deney planı ve % E verileri.

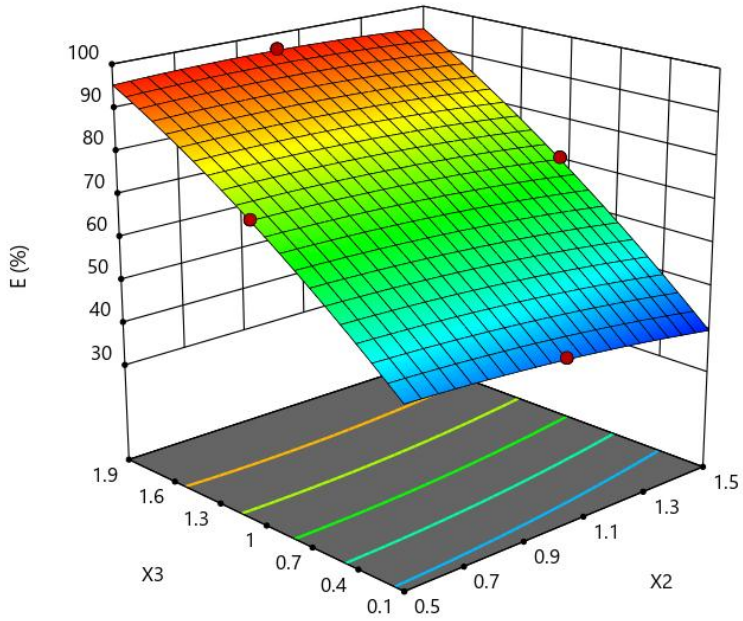
Sıra	Başlangıç Asit Konsantrasyonu X1	DES hazırlama oranı X2	Amin Konsantrasyonu X3	%E Y
1	5	1.5	0.1	40.59
2	15	1.5	0.1	38.49
3	15	0.5	1.9	92.88
4	15	1	1	72.86
5	15	0.5	0.1	45.84
6	5	0.5	1.9	97.14
7	10	1	1	73.39
8	10	1	1	73.40
9	15	1.5	1.9	92.32
10	10	1	1	73.38
11	10	0.5	1	74.86
12	10	1	0.1	45.16
13	10	1	1	73.40
14	10	1	1.9	96.32
15	10	1	1	73.36
16	5	1.5	1.9	95.9
17	10	1.5	1	70.84
18	5	0.5	0.1	48.25
19	5	1	1	74.76
20	10	1	1	73.42



Şekil 4-34 : Propiyonik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-35 : Propiyonik aside ait başlangıç asit konsantrasyonu-amin konsantrasyonu cevap-yüzey grafiği.



Şekil 4-36 : Propiyonik aside ait amin konsantrasyonu-DES hazırlama oranı cevap-yüzey grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez çalışması kapsamında mono karboksilli asitlerden formik, asetik ve propiyonik asitlerin seyreltik sulu çözeltilerinden ekstraksiyonu incelenmiştir. Yapılan çalışmanın ana hedefini geneksel çözücülere alternatif olacak çevre dostu organik faz karışımlarının kullanılması oluşturmuştur. Bu bağlamda son yıllarda yeşil kimya çalışmalarının en ümit veren üyesi olan DES'lerin çözücü olarak etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla su fazından ekstraksiyon yapabilmek adına hidrofobik özellikteki gıda uygunluğu olan mentol ve dekanoik asit bileşikleri ile hazırlanan yeni nesil çözücüler kullanılmıştır. Farklı molar oranlarda hazırlanan ikili karışımların dekanoik asit /mentol oranı 0.5-1.5 arasında olduğu durumlarda daha kararlı ve uygun fizikokimyasal özelliklere sahip çözücüler oluşturduğu tespit edildiğinden bu aralıkta çalışılmıştır. Ekstraksiyon verimini arttırmak adına trioktilamin bileşiği organik faz karışımlarına farklı oranlarda eklenmiştir. Her bir asit için %5, %10 ve % 15 başlangıç asit konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmıştır. 0.5-1-1.5 mol oranlarında DES hazırlanıp organik faz içerisine 0-1.9 mol/L olacak şekilde TOA bileşiği eklenerek deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Yapılan denemeler sonucunda % E değerlerinin tüm asitler için uygun organik faz karışımları hazırlandığında % 90'ın üzerinde yüzdeyle sulu ortamdan ayrılabildiği görülmüştür. En yüksek ayırma verimi propiyonik asidin %5 başlangıç asit konsantrasyonuna sahip sulu çözeltisinden ekstraksiyonu sırasında 0.5 DES hazırlama oranı ile 1.9 mol/L amin kullanılan organik faz karışımı kullanılarak % 97.14 olarak elde edilmiştir. Çalışmaların geneli incelendiğinde ekstraksiyon verimini en fazla organik faza eklenen reaktif miktarının etkilediği görülmüştür. Ayrıca başlangıç asit konsantrasyonu ve DES içerisindeki dekanoik oranı azaldıkça % E değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçları design expert programını yüklenerek yapılan değerlendirme sonucunda;

Formik asit için yapılan deneysel tasarım ve optimizasyon çalışmalarında elde edilen model denklem

$$Y = 56.97 - 1.63\ X_1 - 0.6220\ X_2 + 34.46\ X_3 - 1.16\ X_1X_2 + 1.35\ X_1X_3 - 0.5337\ X_2X_3 + 0.5514\ X_1^2 + 0.1314\ X_2^2 - 3.63\ X_3^2$$

şeklindedir. Bu denkleme ait R^2 değeri 0.9985, R^2_{adj} değeri ise 0.9972 dir.

Asetik asit için yapılan deneysel tasarım ve optimizasyon çalışmalarında elde edilen model denklem

$$Y = 66.93 - 0.7680\ X_1 - 2.77\ X_2 + 28.25\ X_3 - 0.2550\ X_1X_2 + 0.15\ X_1X_3 - 2.37\ X_2X_3 + 0.8682\ X_1^2 - 0.1918\ X_2^2 - 3.61\ X_3^2$$

şeklindedir. Bu denkleme ait R^2 değeri 0.9995, R^2_{adj} değeri ise 0.9991 dir.

Propiyonik asit için yapılan deneysel tasarım ve optimizasyon çalışmalarında elde edilen model denklem

$$Y = 73.64 - 1.43\ X_1 - 2.08\ X_2 + 25.62\ X_3 + 0.1237\ X_1X_2 - 0.4163\ X_1X_3 + 1.65\ X_2X_3 - 0.1964\ X_1^2 - 1.16\ X_2^2 - 3.27\ X_3^2$$

şeklindedir. Bu denkleme ait R^2 değeri 0.9997, R^2_{adj} değeri ise 0.9995 dir.

Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar son yıllarda çok farklı kullanım alanına sahip olan DES'lerin karboksilli asitlerin ekstraksiyonu için de son derece önemli bir alternatif oluşturacağını göstermektedir. Doğal yolla elde edilebilen, insan sağlığına ve çevreye olumsuz etki teşkil etmeyecek nitelikte kimyasallar kullanılarak hazırlanabilen bu çözücülerin farklı ayırma işlemlerinde ve özellikle ekstraksiyon proseslerinde etkinliğinin araştırılmasının önemli bir çalışma alanı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Dai, Y., 2013, *Natural deep eutectic solvents and their application in natural product research and development,* Natural Products Laboratory, Institute of Biology, Leiden University, 2300 RA Leiden, The Netherlands Department of Biotechnology, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands

[2] Bogaars, R.A., 2015, *Exploring commercial applications of natural deep eutectic solvents*

[3] Gerçek, Z., 2012, Kimya'nın Yeni Rengi: Yeşil Kimya, *Yükseköğretim ve Bilim Dergisi*, 2 (1), 50-53. DOI: 10.5961/jhes.2012.033

[4] Anastas, P.T., 2002, Green chemistry as applied to solvents, *Abraham and Moens; Clean Solvents, ACS Symposium Series; American Chemical Society*

[5] https://www.acs.org/content/acs/en/greenchemistry/what-is-green-chemistry.html, [Ziyaret tarihi: Nisan 2020]

[6] Bubalo, M.C., 2015, Green solvents for green technologies, *Society of Chemical Industry*

[7] Anastas, P., Eghbali, N., 2009, Green chemistry: principles and practice, *Chemical Society Reviews*, 39, 301-312. DOI: 10.1039/B918763B

[8] https://www.cheric.org/files/education/cyberlecture/d201501/d201501-101.pdf, [Ziyaret tarihi: Mayıs 2020]

[9] https://www.britannica.com/science/separation-and-purification, [Ziyaret tarihi: Mayıs 2020]

[10] https://www.teachengineering.org/lessons/view/uoh_sep_mixtures_less1, [Ziyaret tarihi: Mayıs 2020]

[11]https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/75182/mod_resource/content/0/Extraction.pdf, [Ziyaret tarihi: Haziran 2020]

[12] Evlik, T., 2017, *Farklı sayıda karboksil grubu içeren asitlerin reaktif ekstraksiyonu ve deneysel tasarımı,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[13] https://www.hindawi.com/journals/jchem/2015/853789/, [Ziyaret tarihi: Mayıs 2020]

[14]https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_(Nichols)/04%3A_Extraction/4.02%3A_Overview_of_Extraction, [Ziyaret tarihi: Haziran 2020]

[15]https://www.coursehero.com/file/71387318/Ay%C4%B1rmalar-1-2019-2020pdf/, [Ziyaret tarihi: Haziran 2020]

[16] Çevik, A., 2019, 1-bütil-3 metilimidazolyumhekzaflorofosfat bileşiği kullanılarak karboksilli asitlerin reaktif ekstraksiyon yöntemi ile ayrılmasının incelenmesi, Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

[17] Wasewar, K.L., 2012, Reactive extraction: an ıntensifying approach for carboxylic acid separation, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 3, 4. DOI: 10.7763/IJCEA.2012.V3.195

[18] Mungma, N., Kienberger, M., Siebenhofer, M., 2019, Reactive extraction of lactic acid, formic acid and acetic acid from aqueous solutions with tri-n-octylamine/1-octanol/n-undecane, *ChemEnginering*, 3(2), 43. DOI: 10.3390/chemengineering3020043

[19] Zhang, Q., Vigier, K.D.O., Royer, S., Jerome, F., 2012, Deep eutectic solvent: syntheses, properties and applications, *Chemical Society Reviews*, 41, 7108-7146. DOI: 10.1039/c2cs35178a

[20] Çolak, N., Tülek, Y., 2003, Süperkritik akışkan ekstraksiyonu, *Gıda*, 3, 313-320.

[21]http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF679A66406202CCB01A2ABCEEAAF365E0, [Ziyaret tarihi: Mayıs 2020]

[22] Dai, Y., Spronsen, J.V., Witkamp, G.J., Verpoorte, R., Choi, Y.H., 2013, Ionic liquids and deep eutectic solvents in natural products research: mixtures of solids as extraction solvents, *Journal of Natural Products*, 76, 2162-2173. 10.1021/np400051w

[23] Faraji, M., 2019, Novel hydrophobic deep eutectic solvent for vortex assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction of two auxins in water and fruit juice samples and determination by high performance liquid chromatography, *Microchemical Journal*, 150:104130. DOI:10.1016/j.microc.2019.104130

[24] Dai, Y., 2013, *Natural deep eutectic solvents and their application in natural product research and development*

[25] Florindo, C., Oliveira, F.S., Rebelo, L.P.N., Fernandes, A.M., Marrucho, I.M., 2014, Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 2, 2416-2425.DOI: 10.1021/sc500439w

[26] Durand, E., Lecomte, J., Villeneuve, P., 2013, Deep eutectic solvents: Synthesis, application, and focus on lipase-catalyzed reactions, *European Journal of Lipid Science Technology*, 115, 379–385.DOI: 10.1002/ejlt.201200416

[27] Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., 2014, Natural deep eutectic solvents−solvents for the 21st century, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 2, 1063-1071.DOI: 10.1021/sc500096j

[28] Craveiro, R., Aroso, I., Flammia, V., Carvalho, T., Viciosa, M.T., Dionísio, M., Barreiros, S., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., Paiva, A., 2016, Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 215, 534-540.DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.038

[29] Lee, J., Jung, D., Park, K., 2019, Hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of organic and inorganic analytes from aqueous environments, *Trends in Analytical Chemistry*, 118, 853-868. DOI: 10.1016/j.trac.2019.07.008

[30] Dwamena, A.K., 2019, Recent advances in hydrophobic deep eutectic solvents for extraction, *Separations*, 6, 9.DOI: 10.3390/separations6010009

[31] Bradley, N., 2007, *The response surface methodology*, Master Of Scıence In Applıed Mathematıcs & Computer Scıence, Indiana University of South Bend

[32] Carley, K.M., Kamneva, N.Y., Reminga, J., 2004, *Response Surface Methodology*, CASOS Technical Report, Carnegie Mellon University School of Computer Science.

[33]*Response surface methodology*, Chapter 3.

[34] Said, K.A.M., Amin, M.A.M., 2015, Overview on the response surface methodology (rsm) in extraction processes, *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 2, 1.

[35]https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/78297, [Ziyaret Tarihi: Ocak 2022]

[36] https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/b51b6365794715e_ek.pdf, [Ziyaret Tarihi: Ocak 2022]

[37]https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3362.htm, [Ziyaret Tarihi: Ocak 2022]

[38] Erdemli, D., 2019, *Asetik asitin sulu çözeltilerinden sıvı membranlarla ayrılmasında membran faz etkisinin incelenmesi*, Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

[39] http://www.asit.com.tr/asetik-asit.html, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[40] Sütçü, T., 2007, *Su–asetik asit–çözücü karışımı sistemlerinin sıvı denge verileri,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[41]https://inovatifkimyadergisi.com/asetik-asit-ch3cooh#:~:text=1910%20y%C4%B1l%C4%B1na %20gelind i%C 4%9F inde%2C%20buzlu%20asetik,ve%20asetik%20asit%20elde%20edildi, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[42] http://www.askimya.com/urunler/asetik-asit-80.html, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[43] Mete, H., 2019, *Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden reaktif ekstraksiyon ıle ayrılmasında ıyonik sıvıların etkilerinin ıncelenmesi*, Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

[44] Başlıoğlu, B., 2007, *Su – karboksilik asit karişimi – çözücü dörtlü sistemlerinin sivi-sivi denge verileri,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[45]https://ansiklopedi.halisinden.com/Propiyonik_Asit_(E280)#Propiyonik_Asit_Hakk.C4.B1nda_Bilgiler, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[46] Çevik, A., 2019, *1-bütil-3 metilimidazolyumhekzaflorofosfat bileşiği kullanılarak karboksilli asitlerin reaktif ekstraksiyon yöntemi ile ayrılmasının incelenmesi,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi – Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü.

[47] Batır, D., 2004, *Su – karboksilik asit – çözücü sistemlerinin sıvı-sıvı denge verilerinin incelenmesi,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[48] Gündoğdu, T., 2009, *Su-karboksilik asit-çözücü (metil tersiyer butil eter, 1-undekanol ve dietil maleat) sıvı sistemleri faz dengeleri,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[49] İnan, A., 2010, *Formik, asetik ve propiyonik asidin borat ve fosfat içeren iyonik sıvılarla ekstraksiyonunun incelenmesi,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

[50] https://www.netinbag.com/tr/science/what-is-formic-acid.html, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[51] Millet, D.B., 2015, A large and ubiquitous source of atmospheric formic acid, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6283–6304.

[52] https://ansiklopedi.halisinden.com/Formik_Asit_(E236)#cite_note-1, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[53] https://tr.wikipedia.org/wiki/Formik_asit, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[54] http://www.askimya.com/urunler/formik-asit-24.html, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[55] https://likitkimya.com/wp-content/uploads/2019/05/formik-asit.pdf, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[56] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid#section=Ionization-Potential, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[57] https://www.cs.mcgill.ca/~rwest/wikispeedia/wpcd/wp/m/Menthol.htm, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[58] Galeotti, N., Menthol: a natural analgesic compound, *Neuroscience Letters,* 322, 3, 145-148. DOI: 10.1016/S0304-3940(01)02527-7

[59] http://www.nantekimya.com/tr/product/351/mentol-kristal, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[60]http://www.hammaddeleransiklopedisi.com/makale-detay.php?seo=mentol-ve-oezellkler-hammaddeler-ansiklopedisi, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[61] https://en.wikipedia.org/wiki/Menthol#/media/File:Menthol_Crystals.JPG, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[62] https://www.sultansha.com/hammaddeler/kristal-mentol/, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[63] https://en.wikipedia.org/wiki/Menthol, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[64] https://okimya.com.tr/tatlandiricilar/mentol/, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[65] Safety Data Sheet For (-)-Menthol 105995 Merck, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[66] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Decanoic-acid, [Ziyaret Tarihi: Kasım 2021]

[67] https://en.wikipedia.org/wiki/Capric_acid, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[68]https://www.gidamuhendisi.net/2020/07/01/kaprik-asit-nedir/, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[69]https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Decanoic-acid,MDA_CHEM-802169, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]

[70]Pehlivanoğlu, N., 2010, *Tepkimeli özütleme yöntemi ile karboksilli asitlerin saflaştırılması,* Yüksek lisans, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

[71] https://en.wikipedia.org/wiki/Trioctylamine, [Ziyaret Tarihi: Aralık 2021]