



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**LAKTİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN
BİTKİSEL YAĞLAR VE TRİOKTİLAMİN
KULLANILARAK TEPKİMELİ ÖZÜTLEME
YÖNTEMİ İLE GERİ KAZANIMI**

AYBİKENUR ERDAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

EYLÜL-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Aybikenur ERDAŞ tarafından hazırlanan “Laktik Asidin Sulu Çözeltilerinden Bitkisel Yağlar ve Trioktilamin Kullanılarak Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Geri Kazanımı” adlı tez çalışması 01/07/19 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Danışman

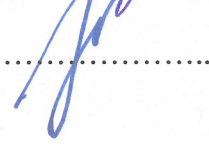
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Üye

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

İmza


.....


.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi Koordinatörlüğü tarafından 17201136 numaralı proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Aybikenur ERDAŞ

Tarih: 01/07/2019



ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LAKTİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN BİTKİSEL YAĞLAR VE TRİOKTİLAMİN KULLANILARAK TEPKİMELİ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE GERİ KAZANIMI

Aybikenur ERDAŞ

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

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2019, 73 Sayfa

Jüri

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

Son yıllarda karboksilik asitlerin kullanım alanlarının ve üretim maliyetlerinin artması ile birlikte çeşitli ortamlardan ayırımı daha da büyük bir önem kazanmıştır. Laktik asit (LA) endüstride en yaygın kullanılan karboksilik asitlerden biridir ve bu sebeple geri kazanımı ve saflaştırılması üzerine çalışmaların gerek akademik gerekse de endüstriyel önemi büyüktür. Amaca ulaşmak için çeşitli yöntemler test edilmiş ve kolay uygulanabilirliği, düşük maliyeti, yüksek verimi ve düşük enerji gereksinimi sebebiyle tepkimeli özütleme yönteminin diğerlerine göre daha avantajlı olduğu gösterilmiştir. Fakat süreçte kullanılan kimyasalların yüksek toksik etkisi alternatif organik faz çözücülerinin ortaya çıkarılmasını gerektirmiştir.

Bu yüksek lisans tezinde, laktik asidin çeşitli çevre dostu seyrelticiler ve trioktilamin (TOA) özütleyicisi kullanılarak tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu çözeltilerden geri kazanımı çalışılmıştır. Bulgular 1-oktanol ile elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Çalışmada sekiz farklı bitkisel yağ (ayçiçek, aspir, badem, fındık, kanola, mısır, soya, susam yağları) test edilmiş ve en yüksek geri kazanım değerleri aspir yağı ile elde edilmiştir. Sistemin 45 dakikada dengeye ulaştığı ve artan çözelti pH değeri ve sıcaklık ile birlikte ayırma verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Aspir yağının organik faz seyrelticisi olarak kullanıldığı deneylerde artan TOA ve LA derişimi ile birlikte geri kazanım yüzdeleri artmıştır. Seyreltici olarak 1-oktanol kullanıldığında derişim etkisi başlangıç asit ve amin derişimine bağlı olarak değişmiştir. En yüksek geri kazanım verimleri aspir yağı ve 1-oktanol ile sırasıyla %83,1 ($K_D=4,905$) ve %96,9 ($K_D=31,49$) olmuştur. Yüksek LA derişimlerinde, iki farklı seyreltici ile elde edilen verimlerin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Takip eden çalışmalarda organik fazdaki laktik asidin %99'dan fazlası ikinci sulu faza özütlenmiştir. Geri özütleyiciler arasında en yüksek geri özütleme verimine NaOH ile erişilmiştir.

Bu yüksek lisans tezi bitkisel yağların laktik asidin tepkimeli özütlenmesi sırasında organik faz seyrelticisi olarak geleneksel zehirli organik çözücülerin yerine kullanılabileceğini açık şekilde göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bitkisel yağlar, Çevre-dostu seyrelticiler, Laktik asit, Tepkimeli özütleme, Trioktilamin

ABSTRACT

MS THESIS

RECOVERY OF LACTIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY REACTIVE EXTRACTION USING VEGETABLE OILS AND TRIOCTYLAMINE

Aybikenur ERDAŞ

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2019, 73 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

Assoc. Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

In the recent years, separation of carboxylic acids from various media has gained a great importance with the increase in their usage areas and production costs. Lactic acid (LA) is one of the most widely used carboxylic acids in industry and therefore, the studies on its recovery and purification have a great academic and industrial importance. Several methods have been tested to reach the aim and reactive extraction technique has been shown as more advantageous compared to the others due to its practicality, high efficiency, low cost, and low energy demand. However, due to the high toxic effect of the chemicals used in the process, the exploration of the alternative organic phase diluents is required.

In this MS thesis, recovery of lactic acid by reactive extraction using various environmentally-friendly diluents and trioctylamine (TOA) extractant was studied. The results were compared with those obtained with 1-octanol. Eight different vegetable oils (sunflower, safflower, almond, hazelnut, canola, corn, soybean, sesame oils) were tested in the study and the highest recovery values were obtained with safflower oil. It was observed that the system reached the equilibrium by 45 minutes and the separation efficiencies decreased with the increase in the solution pH and temperature. The recovery percentages increased with the increase in LA and TOA concentrations in the experiments safflower oil was used as the organic phase diluent. Concentration effect varied depends on the initial concentrations of the acid and amine when 1-octanol was used as the diluent. The highest recovery efficiencies were 83.1% ($K_D=4,905$) and 96.9% ($K_D=31,49$) with safflower oil and 1-octanol, respectively. At high LA concentrations, the efficiencies obtained with two different diluents were observed to be very close to each other. In the following studies, more than 99% of the lactic acid in the organic phase was extracted into the second aqueous phase. The highest back extraction efficiency was reached with NaOH among the back extractants studied.

This MS thesis clearly showed that vegetable oils can be used as the organic phase diluents instead of toxic conventional organic diluents during the reactive extraction of lactic acid.

Keywords: Vegetable oils, Environmentally-friendly diluents, Lactic acid, Reactive extraction, Trioctylamine

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması sırasında öncelikle benden tecrübelerini ve desteğini esirgemeyen danışmanım Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya yardımları için en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Yapabilirsin, başarabilirsin, inanıyorum kelimelerinin gücünü tekrardan gösterdiği için çok teşekkür ederim.

Bu süreçte ailemin yardım ve destekleri için onlara bir kez daha saygı ve minnetimi sunuyorum. Başta annem Şerife ERDAŞ, kardeşim Gökçen Yağmur ERDAŞ, halam Yasemin ERDAŞ ve kuzenim Erkan DEMİRHAN olmak üzere tüm aileme zorlandığımı her süreçte bana destek oldukları ve varlıklarını her defasında hissettirdikleri için çok teşekkür ederim.

Ayrıca bilgi ve tecrübeleriyle tezimi tamamlamamda bana yardımcı olan Hani ZEİDAN'a çok teşekkür ederim. Çalışmalarımdayanımdayolan, gerektiğinde desteklerini asla esirgemeyen ve yanımda olduklarını hissettiren arkadaşlarım Aylin GÜLER, Sinem ALTINIŞIK, Murat IŞIK ve Cihat Erdem CAN'a teşekkürlerimi sunarım. Her karamsarlığa düştüğümde yanımda olan, asla bıkmayan ve her şekilde bana güvendiklerini söyleyen arkadaşlarım Şeyma Nur AYLI ve Merve BALCI'ya teşekkürü borç bilirim.

Aybikenur ERDAŞ
KONYA- 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Laktik Asit	2
1.1.1. Laktik asidin kullanım alanları	3
1.1.2. Laktik asidin üretim yöntemleri.....	4
1.1.2.1. Kimyasal sentez yöntemiyle üretim.....	5
1.1.2.2. Fermantasyon yöntemiyle üretim	6
1.1.3. Laktik asidin üretim ortamlarından geri kazanımı.....	8
1.1.3.1. Çöktürme	9
1.1.3.2. Adsorpsiyon ve İyon Değiştirme	9
1.1.3.3. Damıtma.....	11
1.1.3.4. Membran Filtrasyon.....	11
1.1.3.5. Kromatografi.....	12
1.1.3.6. Kristalizasyon	13
1.1.3.7. Özütleme	13
1.2. Tepkimeli Özütleme	14
1.3. Bitkisel Yağlar	19
1.3.1. Ayçiçek yağı	20
1.3.2. Kanola yağı	20
1.3.3. Badem yağı	20
1.3.4. Susam yağı.....	21
1.3.5. Aspir yağı.....	21
1.3.6. Soya yağı.....	21
1.3.7. Mısır yağı.....	21
1.3.8. Fındık yağı.....	22
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	23
2.1. Laktik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Ayrımı	23
2.2. Bitkisel Yağların Karboksilik Asitlerin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Fazlardan Ayrımında Kullanımı	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal	34

3.2. Yöntem.....	36
3.2.1. Faz hazırlama.....	36
3.2.2. Analiz ve hesaplama	37
3.2.3. Tepkimeli özütleme çalışmaları	38
3.2.3.1. Sulu faz pH değeri etkisi.....	39
3.2.3.2. Temas süresi etkisi.....	39
3.2.3.3. Sıcaklık etkisi.....	39
3.2.3.4. Derişim etkisi.....	40
3.2.4. Geri özütleme.....	40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	42
4.1. Çözücü Seçimi	42
4.2. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi	44
4.3. Sıcaklık Etkisi	46
4.4. Denge Süresinin Belirlenmesi	47
4.5. Derişim Etkisi	48
4.6. Geri Özütleme.....	58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
5.1. Sonuçlar	61
5.2. Öneriler	62
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	73

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. (a) Laktik asit, (b) Laktik asit izomerleri: D-Laktik ve L-Laktik asit	3
Şekil 1.2. Ayçiçek yağı trigliseridinin yapısal formülü (Anonymous, 2018c).....	20
Şekil 3.1. (A) 1-oktanol (B) Trioktilamin.....	34
Şekil 3.2. Deneylerde yararlanılan cihazlar: (A) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, (B) çalkalamalı su banyosu, (C) santrifüj, (D) hassas tartı, (E) ultra saf su cihazı.....	35
Şekil 4.1. Laktik asidin tepkimeli özütleme verimine çevre dostu çözücü türü etkisi ($[TOA]_0=0,6$ mol/L).....	42
Şekil 4.2. Laktik asidin tepkimeli özütleme verimine çevre dostu çözücü türü etkisi ($[LA]_0=0,3$ mol/L)	43
Şekil 4.3. Başlangıç sulu faz pH değerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=0,5$ mol/L, $[LA]_0=0,5$ mol/L)	45
Şekil 4.4. Sıcaklığın laktik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Aspir Yağı, $[LA]_0=0,5$ mol/L).....	46
Şekil 4.5. Laktik asidin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi (Çözücü: Aspir Yağı, Özütleyici: TOA)	47
Şekil 4.6. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Aspir Yağı).....	48
Şekil 4.7. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: Aspir Yağı)	49
Şekil 4.8. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin dağılım katsayısına etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: Aspir Yağı)	49
Şekil 4.9. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: 1-oktanol)	51
Şekil 4.10. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü:1-oktanol).....	52
Şekil 4.11. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin laktik asit dağılım katsayısına etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: 1-oktanol).....	52
Şekil 4.12. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=0,2$ veya $0,4$ mol/L).....	53
Şekil 4.13. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=1,5$ veya $2,0$ mol/L).....	54
Şekil 4.14. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: Aspir Yağı)	55
Şekil 4.15. Aspir yağı içindeki 1:1 asit-amin kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	56
Şekil 4.16. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: 1-oktanol).....	57
Şekil 4.17. 1-oktanol içindeki 1:1 asit-amin kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı	58
Şekil 4.18. Geri özütleyici türü ve derişiminin laktik asidin organik fazdan geri özütlenmesine etkisi.....	59

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Laktik asidin fiziksel özellikleri (Anonymous, 2018a)	3
Tablo 1.2. Çeşitli ayırma yöntemleri ve fizikokimyasal özellikleri (Katalin, 2000)	8
Tablo 1.3. Bitkisel yağların yağ asidi içerikleri (Gazete, 2012; Anonim, 2019)	19
Tablo 2.1. Laktik asidin tepkimeli özütleme ile sulu çözeltilerden ayırımı üzerine literatür yayınları	26
Tablo 3.1. Trioktilamin, 1-oktanol ve laktik asidin fiziksel özellikleri	35
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan geri özütleyicilerin genel özellikleri	41



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E	Özütleme verimi
GE	Geri özütleme verimi
HL	Laktik asit
HL _{sulu}	Sulu fazdaki laktik asit
HL _{org}	Organik fazdaki laktik asit
HL _{TOA}	Özütleyici ile tepkimeye giren asit
HL _Ç	Organik faz çözücüsü ile özütlenen asit
K _a	Asidin ayrışma sabiti
K _D	Dağılım katsayısı
K _E	Kompleksleşme (denge) sabiti
Z	Yükleme oranı değeri
[] ₀	Başlangıç derişimi
[] _{sulu}	Sulu faz derişimi
[] _{org}	Organik faz derişimi

Kısaltmalar

A-304	Tridodesilamin
A-308	Triizooktilamin
A-310	Triizodesilamin
A-336	Alamine 336
ALA-2	Amberlite LA-2
DOA	Dioktilamin
DES	Dietilsebakat
DIBK	Diizobütilketon
EMK	Etilmetilketon
LA	Laktik asit
MIBK	Metilizobütilketon
Q-336	Aliquat 336
TBA	Tribütilamin
TBP	Tri-n-bütilfosfat
TDA	Tri-n-dodekilamin
TOA	Tri-n-oktilamin
TOPO	Tri-n-oktilfosfinoksit

1. GİRİŞ

Karboksilik asitlerin endüstriyel kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Buna karşın son yıllarda petrol ve türevlerinin fiyatlarındaki artış karboksilik asit gibi kimyasalların sentetik yöntemlerle üretimleri için ekonomik açıdan sorun olmaya başlamıştır. Bu nedenle biyoteknolojik üretime ilgi artmıştır. 20. yüzyılın son çeyreği ile birlikte başta sitrik asit ve laktik asit olmak üzere pek çok karboksilik asidin bu yollarla endüstriyel üretimi başlamıştır. Hedef madde ile birlikte pek çok farklı biyokimyasal içeren bu üretim ortamlarından karboksilik asitlerin geri kazanımı çok büyük önem taşımaktadır (Yang ve ark., 2007a; Djas ve Henczka, 2018; Xu ve ark., 2018).

Geleneksel karboksilik asit geri kazanım yönteminde karboksilik asitler suda çözünmeyen çeşitli kalsiyum tuzları, kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) veya kalsiyum karbonat (CaCO_3) ile çöktürülür ve ardından sülfürik asit ile yeniden asitleştirilir. Süreç sırasında çok büyük miktarda kalsiyum sülfat atığı ortaya çıkar. Atığın depolama sorunları yanında çevre sağlığı için problem teşkil etmesi sebebiyle gerek endüstri gerekse de literatürde alternatif geri kazanım ve saflaştırma yöntem arayışları başlamıştır (Schugerl, 2000; Hong ve ark., 2001).

Karboksilik asitlerin ayrımı için başta elektrodiyaliz, adsorpsiyon, kristalizasyon, membran ayırma, ters osmoz, iyon değişimi ve damıtma olmak üzere pek çok teknik test edilmiştir. Her bir yöntemin uygulanabilirlik düzeyleri hedef madde ve kullanılan malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre farklılıklar göstermektedir. Geri kazanım verimi, maliyet, uygulanabilirlik, yüksek seçicilik, yöntem aşamaları ve çevre kirliliği gibi parametreler yöntem seçimini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Ticari reçinelerin maliyeti ve tekrar kullanımlarında azalan verimi adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerinin dezavantajıdır. Düşük seçicilik ve ekipman temizliğindeki zorluklar membranlı ayırma yöntemlerinin ticarileşmesi için sorun teşkil etmektedir. Kromatografi ekipmanlarının ve parçalarının pahalı olması da yöntemin maliyetini kritik seviyelerde artırmaktadır. Kristalizasyon yöntemi ile ise yüksek saflık elde etmek çok maliyetli ve zordur (Katalin, 2000; Henton ve ark., 2005; Kumar ve Babu, 2008a; Sin ve ark., 2013; Xu ve ark., 2018; Anonymous, 2019c).

Tepkimeli özütleme yöntemi, yüksek seçicilik ve dağılım katsayısı, kolay uygulanabilirlik, düşük enerji gereksinimi ve maliyet gibi özellikleri sebebiyle diğer ayırma yöntemlerine göre daha avantajlı görülmüştür (Kertes ve King, 1986; Tamada ve

ark., 1990; Xu ve ark., 2018). Fakat yöntemde kullanılan organik faz elemanlarının yüksek zehirlilik (toksik) etkileri tekniğin yaygın ve etkin kullanımına engel olmaktadır.

Bu yüksek lisans tezinde endüstride en çok kullanılan karboksilik asitlerden biri olan laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu çözeltilerden geri kazanımı sırasında çevre dostu organik faz çözücülerinin kullanımı değerlendirilmiştir. Bu kapsamda sekiz farklı bitkisel yağın organik faz çözücüsü olarak kullanılabilirliği test edilmiştir. Bitkisel yağların kullanımının ekosisteme zararsızlığının yanı sıra ülkemizde üretilmesi veya üretilebilmesi ile hem ülke ekonomisini hem de sürecin maliyetini olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

1.1. Laktik Asit

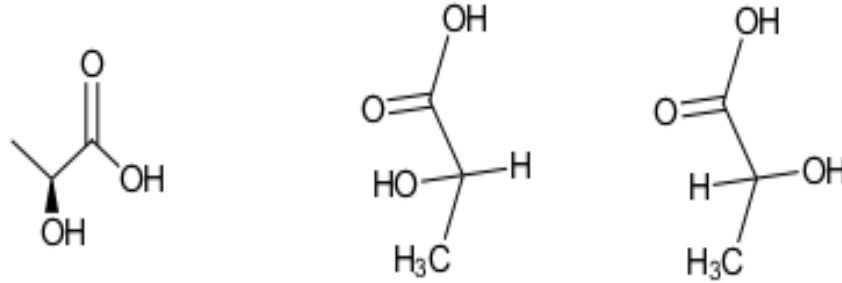
Karboksilik asitler, en az bir karboksil grubunun varlığı ile karakterize edilen organik asitlerdir. Yapılarında buldukları karboksil grubuna göre mono-, di-, trikarboksilik asit olarak adlandırılırlar. Karboksilik asitlerin tuzları ve esterlerine “karboksilat” adı verilir. Bir karboksil grubundan proton uzaklaştırılırsa eşlenik tabanı olan bir karboksilat anyonu oluşur (Crocker, 2012).

Karboksilik asitler polar özellikte olup yapılarında buldukları karboksil ve hidroksil gruplarının her ikisi de hidrojen bağlarına katılmaktadırlar. Karboksilik asitler apolar ortamlarda moleküllerindeki hidrojen bağlarının birbirlerine bağlanması suretiyle dimer halde bulunabilirler. Nispeten az sayıda karbon atomu içeren karboksilik asitler suda iyi çözünürken, daha fazla karbon atomuna sahip karboksilik asitler, alkil zincirinin artan hidrofobik doğasından ötürü suda daha az çözünürler. Uzun zincirli bu asitler düşük polariteleri sebebiyle organik çözücülerde daha iyi çözünme eğilimindedirler (Crocker, 2012; Ouelette ve Rawn, 2014).

Karboksilik asitler petrol tabanlı hammaddelerden kimyasal sentez yöntemleri ile üretilebildikleri gibi fermantasyon yöntemiyle karbonhidratlardan da üretilebilirler. Son yıllarda petrol fiyatlarındaki artış nedeniyle fermantasyon ile üretim sürecine olan ilgi daha da artmıştır. Bu da beraberinde fermantasyon çözeltilerinde derişimleri genellikle ağırlıkça %10 veya daha düşük olan karboksilik asitlerin üretim ortamından geri kazanımını veya seçici ayırımını gerektirmektedir (Tamada ve King, 1990).

Pazarda genellikle süt asidi olarak da bilinen laktik asit, doğal kaynaklı birçok üründe bulunan bir organik asittir. Laktik asit 1780 yılında keşfedilmesine karşın ilk olarak 1881 yılında ticari olarak üretilmiştir (Ren, 2017). Saf halinde renksiz ve

higroskopik bir sıvıdır. Sudaki kısmi ayrışmasına ve iyonlarına ayrışma sabiti değerine ($K_a=1.38 \times 10^{-4}$) bakılarak laktik asit zayıf asit olarak kabul edilebilir (Ameen ve Caruso, 2017).



Şekil 1.1. (a) Laktik asit, (b) Laktik asit izomerleri: D-Laktik ve L-Laktik asit

Kiral (chiral) bir yapıda olan laktik asit optik olarak iki izomere sahiptir. Diğer bir deyişle asimetric karbon atomuna sahiptir. Bunlar, D-Laktik (R-Laktik asit) ve L-Laktik (S-Laktik asit) olarak adlandırılır (Ameen ve Caruso, 2017; Ren, 2017). Stereo izomerlerden L-Laktik asit canlı metabolizmasında doğal olarak bulunan yalnızca izomer formdur (Kavas ve ark., 2005). Laktik asidin fiziksel özellikleri Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Tablo 1.1. Laktik asidin fiziksel özellikleri (Anonymous, 2018a)

Molekül ağırlığı	90,08 g/mol
Eriye noktası	16,8°C
Kaynama noktası	122°C
Ayrışma sabiti	$1,38 \times 10^{-4}$

1.1.1. Laktik asidin kullanım alanları

Laktik asit başta gıda, kozmetik, ilaç ve tarım olmak üzere pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Wasewar ve ark., 2002b; Wee ve ark., 2006; Abdel-Rahman ve ark., 2013). Gıda endüstrisinde tatlandırıcı, pH düzenleyici ve anti mikrobiyal ajan görevleri başta olmak üzere geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Komesu ve ark., 2017). Hafif ekşi tadı nedeniyle, turşularda, salata ve soslarda, unlu mamullerde, konserve sebzelerde ve içeceklerde asit düzenleyici olarak da kullanılmaktadır (Martinez ve ark., 2013). Çevre dostu gıda ambalajlarının hazırlanmasında kullanılan selofan bantlar için de sertleştirme ajanı görevini yerine getirir (Okaför, 2007). Ayrıca kireç çözme özelliğinden

ötürü banyo-tuvalet veya çay ve kahve makinelerinin temizliğinde kullanılan kimyasal formülasyonlarda da kullanılmaktadır (Wee ve ark., 2006). İnsan vücudunun doğal bileşenlerinden olması ve enerji verici özelliklerinden ötürü laktik asit ve laktat tuzlarının cildi parlatma ve gençleştirme gibi etkileri de bulunmaktadır. Bu da kozmetik uygulamalarda tercih edilmelerini sağlamaktadır. Merhemlerde, losyonlarda, akne karşıtı ve parenteral çözeltilerde, nemlendiricilerde, diyaliz uygulamalarında ve anti-taşıyıcı ajanlarda olduğu gibi laktik asit ve tuzları birçok farmasötik ve kozmetik uygulamalarda kullanılır. Bunlara ek olarak kalsiyum laktat, kalsiyum eksikliği tedavisinde çürük önleyici ajan olarak kullanılabilir. (Wee ve ark., 2006; Okafor, 2007; Vijayakumar ve ark., 2008; Abdel-Rahman ve ark., 2013; Komesu ve ark., 2017; Novic ve ark., 2017).

Laktik asidin polimerleri biyolojik olarak parçalanabilen biyobozunur termoplastiklerdir. Bu polimerler saydamdır ve bozunma süreleri kompozisyon ve moleküler ağırlıkları ayarlanarak kontrol edilebilir (Okafor, 2007). Özellikleri, petrol türevi plastiklerin özellikleri ile karşılaştırılabilir seviyelerdedir. Ambalaj, lif, reçine ve köpük gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Abdel-Rahman ve ark., 2013). Özellikle sütürler, ortopedik implantlar, kontrollü ilaç salımı gibi tıbbi uygulamalarda biyobozunur polimerlerin kullanımı büyük avantajlar sağlamaktadır (Narayanan ve ark., 2004). Düşük polimerizasyon derecesine sahip poli L-laktik asit, büyük ölçekli tarımsal uygulamalar için kontrollü salımlı veya parçalanabilir malç filmlerde kullanılabilir (Kaisrajan ve Ngouajio, 2012). Ayrıca etil/bütil laktat gibi laktik asit esterleri yüksek kaynama noktalı, toksik olmayan parçalanabilen bileşenlerdir ve çevre-dostu çözücü olarak kullanılma potansiyeline sahiplerdir (Narayanan ve ark., 2004; Okafor, 2007; Anastas ve Hammond, 2016).

1.1.2. Laktik asidin üretim yöntemleri

Laktik asidin kimyasal sentez ve fermantasyon olmak üzere iki farklı yöntemle üretilme potansiyeli vardır. Kimyasal sentez sonucunda rasemik (racemic) adı verilen D-laktik asit ve L-laktik asit karışımı olan DL-laktik asit üretilir. Optikçe saf izomer elde edilmek istendiğinde ise mikrobiyal fermantasyon yöntemiyle üretimin gerçekleştirilmesi gerekir (Büyükbileci ve Harsa, 2004).

1.1.2.1. Kimyasal sentez yöntemiyle üretim

Laktik asidin kimyasal yöntemlerle sentezinde L-laktik asit ve D-laktik asit izomerlerinin rasemik karışımı elde edilir. Bu işlem kuvvetli asitlerle hidroliz edilmiş laktonitril kullanımına dayanır (Rodrigues ve ark., 2017). İlk olarak bazik bir katalizör kullanılarak yüksek basınç altında sıvı fazda asetaldehit ile hidrojen siyanür tepkimeye sokulur ve laktonitril oluşturulur. Laktonitril, damıtma yöntemi ile geri kazanılıp saflaştırıldıktan sonra hidroklorik asit (HCl) ya da sülfürik asit (H₂SO₄) ile tepkimeye sokulur ve işlem sonucunda laktik asit ve bir amonyum tuzu elde edilir. Daha sonra laktik asit metanol ile esterleştirilir ve metil laktat oluşumu sağlanır. Yine damıtma yolu ile metil laktat ortamdandan ayrılır. Saflaştırılan metil laktat, asidik sulu çözelti içerisinde laktik asit ve metanole parçalanır ve ortamdandan metanolün uzaklaştırılması ile laktik asit elde edilir (Wasewar ve ark., 2002b; Wasewar ve ark., 2002c; Sağlam, 2011; Ren, 2017). Bu işlemler Eşitlik (Eş.) 1.1-1.4 ile ifade edilebilir:

a) Hidrojen siyanür ile asetaldehit tepkimesi



b) Hidroliz aşaması



c) Esterleşme basamağı



d) Hidroliz ile laktik asit eldesi



Bunun yanında literatürde laktik asidin üretimi için farklı kimyasal sentez yöntemleri de mevcuttur. Fakat bu prosedürler özellikle ekonomik olarak laktik asidin büyük ölçekli üretimleri için uygun değildir (Gao ve ark., 2011; Martinez ve ark., 2013; Rodrigues ve ark., 2017).

1.1.2.2. Fermantasyon yöntemiyle üretim

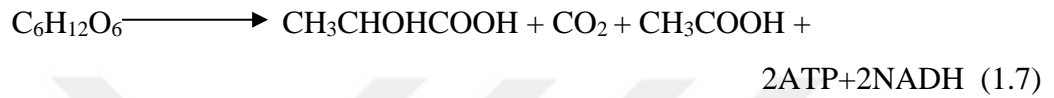
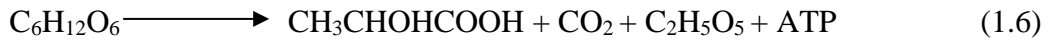
Optikçe saf bir laktik asit izomeri üretilmek istendiğinde fermantasyon yöntemi ile üretim seçilmelidir (Büyükkileci ve Harsa, 2004; Sağlam, 2011). Laktik asit fermantasyonu karbon kaynağı olarak glikoz, fruktoz veya sükroz gibi şekerlerin metabolik son ürün olarak laktik aside dönüştürüldüğü veya laktik asidin üretildiği biyolojik bir işlemdir (Martinez ve ark., 2013). Mikrobiyal fermantasyon yönteminde kullanılan bakteriler genellikle *Bacillus*, *Lactobacillus*, *Lactococcus*, *Streptococcus*, *Enterococcus* ve *Leuconostoc* cinslerinden olup *Rhizopus* mantarları ile de laktik asit üretimi gerçekleştirilebilir (Hamamcı ve Ryu, 1994; Büyükkileci ve Harsa, 2004; Ameen ve Caruso, 2017; Tan ve ark., 2017). Bunlardan en yaygın kullanılanı *Lactobacillus* ailesidir. Laktik asit üretimi için genellikle laktik asit bakterileri kullanılsa da aerobik olarak glikozu dönüştürebilen *Rhizopus* gibi ipliksi mantarlar da basit üretim ortamı ve kısa fermantasyon süresi gibi önemli avantajları nedeniyle üretimde kullanılmaktadırlar. Örneğin *Lactobacillus* ile laktik asit üretimi genellikle 3 ile 6 gün arasında olabilirken *Rhizopus* ile yaklaşık iki günde üretim tamamlanabilir (Miller ve ark., 2011; Komesu ve ark., 2017).

Şekerler homofermentatif ve heterofermentatif olmak üzere iki farklı metabolik yolla laktik aside dönüştürülür. Homofermentatif laktik asit bakterileri ile herhangi bir yan ürün olmadan yüksek laktik asit verimi elde edilebilir. Öteki taraftan heterofermentatif laktik asit bakterileri ile ise asetik asit, formik asit ve etanol gibi bazı yan ürünler oluşabilir ve bundan dolayı nispeten daha düşük laktik asit verimleri ile karşılaşılabilir (Tan ve ark., 2017). Laktik asit bakterilerinin bir çoğu asidin DL veya D formlarını üretirken *Lactobacillus casei* türleri ağırlıklı olarak L (+) formunu üretirler (Büyükkileci ve Harsa, 2004).

- a) **Homolaktik asit fermantasyonu:** Homolaktik asit fermantasyonu sırasında bir glikoz molekülü iki laktik asit molekülüne dönüşür. Bu olaya glikoliz veya Embden-Meyerhof-Parnas Metabolik Yolu adı verilir ve iki aşamada gerçekleşir. İlk adımda glikoz pirüvik aside dönüşürken ikinci adımda pirüvik asit NADH yardımıyla laktik aside indirgenir. Son ürün olarak sadece laktik asit elde edilir (Eş. 1.5). Sadece bu yolu izleyen mikroorganizmalara zorunlu homofermentatif mikroorganizma denir (Martinez ve ark., 2013).



b) Heterolaktik asit fermantasyonu: Heterolaktik asit fermantasyonunda laktik asit ile birlikte karbon dioksit, etanol ve/veya asetik asit de üretilebilmektedir (Martinez ve ark., 2013; Ren, 2017). Pentoz fosfat yolu olarak da isimlendirilen glikoz bozunumunun ilk basamağı sonucu gliseraldehit-3-fosfat, asetil-fosfat ve karbondioksit oluşur (Eş. 1.6) (Martinez ve ark., 2013). Daha sonra gliseraldehit-3-fosfat glikoliz katılır ve laktik aside dönüştürülür. Bu sırada asetil-fosfat da asetik asit ve/veya etanole dönüşür (Eş. 1.7).



Fermantasyon biyokimyasal bir işlem olduğu için sıcaklık, pH ve ortamdaki oksijen miktarı üretim sürecini ve ürün kalitesini etkileyen önemli faktörlerdendir. Birçok karboksilik asidin fermantasyonla üretimi asidin pK_a değerinin üstündeki pH değerlerinde gerçekleştirilebilir. Laktik asidin pK_a değeri 3,86 olup fermantasyon ile üretimi genellikle pH=5,5-6,5 değerleri arasında gerçekleştirilir (Wasewar ve ark., 2004). Sıcaklığın artması ve pH değerinin düşmesi mikroorganizmaların yaşam faaliyetlerini etkilediği için fermantasyonun yavaşlamasına hatta durmasına neden olur. Bu nedenle süreç sırasında sıcaklık ve pH kontrolünün yapılması büyük önem taşımaktadır. Ortamdaki pH değerinin sabit tutulabilmesi amacıyla ortama genellikle kalsiyum karbonat (CaCO₃) eklenir. Zaman içerisinde laktik asit üretimi ile birlikte düşen ortamın pH değeri eklenen CaCO₃ ile birlikte yükselir ve optimum değerde sabit kalır. Üretilen laktik asidin tuz formunun serbest aside dönüştürülmesi için ortamın asitle muamele edilmesi gerekmektedir. Bu da maliyeti önemli ölçüde artırır. Amerikan Cargill firması tarafından laktik asidin pK_a değerinin altındaki pH değerlerinde endüstriyel üretim için genetiği değiştirilmiş mayalar kullanılmış ve yüksek üretim verimlerine ulaşılmış ve %35 oranında maliyet düşürülmüştür. Böylece fermantasyon ortamından ürün kaybı da önemli ölçüde azalmıştır (Miller ve ark., 2011).

1.1.3. Laktik asidin üretim ortamlarından geri kazanımı

Laktik asit endüstriyel üretimlerde genellikle çöktürme işlemlerini içeren bir yöntemle saflaştırılır. Bu işlemde kireç, üretim sonunda fermantasyon suyuna eklenir ve kalsiyum laktat çöktürülüp daha sonra sülfürik asit ile asitleştirilir. Asitleştirme aşaması sonrası büyük miktarda kalsiyum sülfat çökeltisi oluşur ki bu atık çevre kirliliklerine sebep olmaktadır (San-Martín ve ark., 1996; Wasewar ve ark., 2003; Bayazit ve ark., 2011b; Martı ve Gürkan, 2015). Çöktürme aşaması sonrasında asit tuzlarında da çeşitli safsızlıklar görülebilmektedir. Bu safsızlıkların giderilmesi ya da azaltılması için çökeltinin bol miktarda su ile yıkanması gerekir. Bu işlem de ürün kayıplarına neden olmaktadır (Bayazit ve ark., 2011b). Bu nedenle daha kullanışlı yöntemlerin geliştirilmesi ve üretim sürecinde uygulanması gerekmektedir. Adsorpsiyon, ters osmoz, iyon değiştirme, elektrodiyaliz, tepkimeli damıtma, moleküler damıtma, membran özütleme, kromatografi, ultrafiltrasyon ve özütleme gibi birçok yöntem laktik asidin fermantasyon ortamından veya endüstriyel atık sulardan yani su tabanlı çözeltilerden geri kazanımında test edilmişlerdir (Wasewar ve ark., 2002a; Yang ve ark., 2007b; López-Garzón ve Straathof, 2014; Xu ve ark., 2018).

Tablo 1.2. Çeşitli ayırma yöntemleri ve fizikokimyasal özellikleri (Katalin, 2000)

Fizikokimyasal Özellik	Ayırma İşlemi
Boyut	Eleme Filtrasyon Ultrafiltrasyon Mikrofiltrasyon Diyaliz Gaz ayırma Jel kromatografisi
Yük	İyon değiştirme Elektrodiyaliz Elektroforez Difüzyon Diyalizi
Kaynama noktası	Distilasyon Membran Distilasyon
Donma noktası	Distilasyon Soğuk Filtrasyon
Yoğunluk	Çöktürme Santrifüjleme
Çekim kuvveti	Özütleme Adsorpsiyon Absorpsiyon Ters osmoz Gaz ayırma Pervaporasyon Afinite kromatografisi
Kimyasal yapı	Kompleksleşme Sıvı membranlar

1.1.3.1. Çöktürme

Karboksilik asitlerin kalsiyum tuzları suda düşük çözünürlüğe sahiptir ve bu nedenle kimyasal çöktürme, geri kazanım için kullanılan yöntemlerden biridir (Yang ve ark., 2007a). Organik asitler çözeltinin kuvvetli asitler ile muamele edilmesi sonucu asitleştirilmesiyle çökeltilebilmektedir (Ahuja, 2003a). Geleneksel yöntemde kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ve kalsiyum oksit (CaO) çöktürme ajanı olarak kullanılır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaO ilavesinin ardından çökelti süzülür ve elde edilen katıya sülfürik asit eklenerek kalsiyum sülfat (CaSO_4) çökeltisi elde edilir. Ardından filtre üstündeki serbest asit, iyon değişimi ya da aktif karbon adsorpsiyonu yöntemiyle saflaştırılarak asit kristalleri elde etmek için buharlaştırılır (Kertes ve King, 1986).

Min ve diğerleri (2011) laktik asidin fermantasyon ortamından ayrılması ve geri kazanılması için çöktürme tekniğini tercih etmişlerdir. Çalışmada ortam pH değerini ve sıcaklığı ayarlarken ayrıca renk giderimi için de farklı adsorbanları test etmişlerdir. Ortamın pH değerini pK_a değerinin üstünde ayarlamışlardır. Çöktürme işleminin 18 saatte gerçekleştiğini ve geri kazanım için optimum sıcaklık değerinin 90°C olduğunu belirtmişlerdir. Çalışma sonucunda laktik asidin %92'sinin geri kazanıldığı gözlenmiştir (Min ve ark., 2011).

Sürecin en büyük dezavantajı çok büyük miktarda katı formda çevre sağlığı için tehlike arz eden CaSO_4 atığı ortaya çıkmasıdır (Hong ve ark., 2001). Bazı ülkelerde gübre olarak kullanılan bu atık içerisindeki yüksek kalsiyum ve kükürt miktarı bu atığın ülkemizde gübre yerine kullanımını zorlaştırmaktadır. Ayrıca asidin geri kazanımı için gereken işlem basamaklarının çok olması ve ürün kayıpları yöntemi ticari üretimler için kullanışsız kılmaktadır. Bununla birlikte çöktürmeyi takip eden aşamadaki kristalizasyon aşamasında verim ve seçicilik genellikle düşüktür (Tuğtaş, 2011).

1.1.3.2. Adsorpsiyon ve İyon Değiştirme

Adsorpsiyon bir maddenin başka bir madde yüzeyinde ya da fazlar arasındaki ara yüzeyde derişiminin artırılması olarak tanımlanabilir. Yüzeye tutunan madde adsorbat olarak tanımlanırken tutunulan maddeye adsorban adı verilir (Hamutoğlu ve ark., 2012). Moleküller arası çekim kuvveti, elektrostatik çekim kuvveti ve kimyasal yakınlık veya eğilim (Afinite) adsorpsiyona neden olabilir. Moleküller arası çekim kuvvetinden ileri gelen adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır ve tersinirdir. Kısmen düşük seçiciliğe sahiptir ve adsorpsiyon enerjisi nispeten düşüktür. Kimyasal yakınlık kaynaklı

adsorpsiyon çeşidine ise kimyasal adsorpsiyon denir. Genellikle tersinmezdir ve yüksek seçiciliğe sahiptir. Katı yüzeye tutunan moleküller ile birlikte adsorbe edilen partiküllerin kinetik enerjisinin düşmesiyle birlikte ısı açığa çıkar. Açığa çıkan ısı enerjisinin artması adsorbat ile adsorban arasındaki bağı güçlenmesine işaret eder (Berk, 2018).

İyon değiştirme bir tür adsorpsiyon işlemi olup sabit ve akışkan fazlar arasında iyonların değişim sürecidir. Adsorpsiyon sürecine benzer olarak iyon değiştirme işleminde fonksiyonel gruplara sahip reçine ismi verilen adsorbanlar kullanılır. Gerçekleşen bu tepkime ya bir çözeltildeki iyonların tamamının uzaklaştırılması ya da belirli iyonların seçici olarak ayrılmasını sağlayabilir (Nasef ve Ujang, 2012). Karboksilik asitlerin ayırımında kullanılmaya uygun olan ve çözeltildeki anyonları fonksiyonel gruplarındaki anyon grupları ile değiştirebilen iyon değiştiricilere anyon değiştiriciler denir (Ramkumar ve Mukherjee, 2012).

Karboksilik asidin polar yapısı bu yöntemle ayırımı içi reçine veya adsorbanda belirli kimyasal özelliklerin veya fonksiyonel grupların varlığını gerektirmektedir. Bu sebeple anyon değiştirici reçineler kullanılarak adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleri ile karboksilik asitlerin geri kazanımı üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar diğer sentetik veya doğal adsorbanlarla olanlara nazaran bir hayli fazladır (Can, 2018). Adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemi ile karboksilik asitlerin geri kazanımı üzerine gerçekleştirilen birçok çalışma bulunmaktadır. Dave ve diğerleri (1997) fermantasyon ortamından laktik asit geri kazanımı için iyon değiştirme yöntemini test etmişlerdir. Çalışmada zayıf bazik reçine olan Indion-860'ı test etmişlerdir. Zayıf bazik reçine kullanımının laktik asidin geri kazanımı için kullanılabilir ve etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Dave ve ark., 1997). Bayazit ve diğerleri (2011) laktik asidin sentetik çözeltilerinden aktif karbon ve Amberlite IRA-67 ile geri kazanımını çalışmışlardır. Aktif karbon ile elde edilen en yüksek ayırma verimi %31,81 iken Amberlite IRA-67 kullanıldığındaki verim %89,09 olmuştur (Bayazit ve ark., 2011a).

Süreç kolaylığı tercih edilme sebebiyle iyon değiştirme yönteminin reçine maliyeti ve reçinelerin rejenere edilme zorunluluğu ve rejenere edilmiş reçinelerin düşük verimi yöntemin problemlerindedir (Henton ve ark., 2005; Sin ve ark., 2013; Talnikar ve Mahajan, 2014).

1.1.3.3. Damıtma

Damıtma karışımındaki bileşenlerin kaynama noktası veya uçuculuk farkına dayanan bir ayırma işlemidir. Basit damıtma işleminde uçucu bir bileşik buharlaştırılır ve bir damıtma kolonunu üstten terk edip yoğunlaştırıcıda sıvılaştırılarak ürün elde edilir. Bu teknik genellikle kaynama noktaları arasında en az 70°C fark olan ve uçucu olmayan bileşikler içeren karışımların ayrılmasında kullanılır (Cseri ve ark., 2017). Bununla birlikte damıtma sırasında yüksek kaynama noktasına sahip olan dimerler oluşabilir ki bu karboksilik asitlerin ayrımında olumsuz etkiye sebep olabilir. Süreç sırasında tüketilen enerji miktarı çok yüksektir. Doğrudan damıtma ile karşılaştırıldığında tepkimeli damıtma, düşük kaynama noktasına sahip esterler oluşturarak enerji tüketimini verimli bir şekilde azaltır. Karboksilik asitlerin geri kazanımında damıtma yönteminin test edildiği birçok çalışma bulunmaktadır. Rao ve diğerleri (2014) laktik asidin tepkimeli damıtma yöntemi ile geri kazanımını test etmişlerdir. Buharlaştırılan suyun yoğunlaştırılması ile birlikte sistemden geri kazanılan laktik asit veriminin yaklaşık %95 olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Rao ve ark., 2014).

Bununla birlikte tepkimeli damıtmadaki yan ürün oluşumu arıtma maliyetini artırır. Moleküler damıtma, yüksek saflıkta laktik asit elde edilebilen ve halen gelişmekte olan bir ayırma tekniğidir. Fakat ilk başta çok büyük yatırım gereksinimi bulunmaktadır. Bu durum maliyet açısından önemli bir dezavantaja neden olmaktadır (Xu ve ark., 2018).

1.1.3.4. Membran Filtrasyon

Membranla ayırma yöntemi asitlerin saflaştırılması ve geri kazanımında kullanılan yöntemlerden biridir. Sentetik membranlar genellikle daha az seçici fakat enerji verimlidirler. Ayrıca daha yüksek kimyasal, termal ve mekanik kararlılığa sahiptirler. Membranlar oda sıcaklığında fiziksel olarak çok seçici ve verimli bir şekilde moleküler karışımları ayırabildikleri için potansiyel uygulamaları geleneksel ayırma işlemlerine kıyasla oldukça geniştir (Strathmann, 2011). Ultrafiltrasyon, diyaliz, elektrodializ ve ters osmoz olarak adlandırılan ayırma yöntemleri membranla ayırım esaslarına dayanır (Ahuja, 2003a). Sürekli ayırmanın mümkün olması, düşük enerji tüketimi, diğer yöntemlerle kolay entegrasyon ve değişken membran özellikleri gibi avantajlara sahiptirler (Katalin, 2000). Temizliğin zor olması, kısa membran ömrü ve düşük seçicilik bu yöntemi kullanışsız yapmaktadır (Xu ve ark., 2018).

Elektrodiyaliz, iyon değişim membranlarının, elektrik alanının itici gücü altında sulu bir çözeltilen iyonların ayrılması için kullanılan bir geri kazanım işlemidir (Kumar ve Babu, 2008b). Yıgın, iki elektrot arasındaki katyonik ve anyonik membranlardan oluşur. İki elektrot arasına elektriksel potansiyel farkı uygulandığında besleme çözeltilisindeki pozitif yüklü katyonlar katoda doğru hareket eder. Bu iyonlar negatif yüklü katyon değişim membranlarından kolayca geçer ancak pozitif yüklü anyon değişim membranları tarafından tutulur. Benzer şekilde, negatif yüklü anyonlar anoda doğru göç eder, anyon değişim zarından geçer ve katyon değişim membranı tarafından tutulur. İyon seçici membranların düzenlenmesi nedeniyle, göçen iyonlar yıgın içindeki her bir alternatif hücrede derişik hale gelir. Böylece sulu besleme çözeltilisinden uzaklaştırılan iyonlar iki ayrı akış halinde konsantre edilir (Baker, 2000).

Elektrodiyaliz yönteminde fermantasyon ortamının asitleştirilmesine ihtiyaç duyulmaması yöntemin bir avantajıdır. Fakat yüksek enerji gerekliliği ve maliyet dezavantajlarındandır (Henton ve ark., 2005; Sin ve ark., 2013).

Ters osmoz, çözünmüş katırları yani iyonları çözeltilen ayırmak için kullanılan membran tabanlı bir demineralizasyon tekniğidir. Yüksek derişimli bölmeye ozmotik basınçtan yüksek bir basınç uygulanması prensibine dayanır. Bu basınç suyun osmoz yönünün tersinde hareket etmesine neden olur. Bu şekilde, nispeten saf su membrandan bir bölmeye geçerken, çözünmüş katırlar diğer bölmede kalır. Böylece bölme içindeki sudaki safsızlıklar uzaklaştırılır, su demineralize edilir ve diğer bölmedeki katırlar yoğunlaştırılır veya susuzlaştırılır (Kucera, 2015).

Phanthumchinda ve diğerleri (2018) fermantasyon ortamında laktik asit geri kazanımı için iki aşamalı bir ters osmoz ünitesi kullanmışlardır. Kalsiyum laktat besleme çözeltilisinden toplam %50,5 geri kazanım sağlarken %99,2'lik saflığa ulaşmışlardır (Phanthumchinda ve ark., 2018).

1.1.3.5. Kromatografi

Kromatografi, nitel ve nicel analiz için bir karışımın bileşenlerinin ayrılmasını, tanımlanmasını ve saflaştırılmasını sağlayan önemli bir biyofiziksel tekniktir. Kromatografi, bileşenlerin biri hareket etmeyen, diğeri ise belirli bir yönde hareket eden iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma yöntemidir (Ahuja, 2003b). Bu ayırma işleminde etkili olan faktörler, adsorpsiyon, ayrışma ve afinite ile ilgili moleküler karakteristikleri veya moleküler ağırlıkları arasındaki farkları içerir (Cuatrecasas ve ark.,

1968; Porath, 1997; Coşkun, 2016). Bu farklılıklar nedeniyle, karışımın bazı bileşenleri sabit fazda daha uzun süre kalır ve diğerleri hızlı bir şekilde mobil faz ile birlikte kolonu terk eder. Sabit faz, mobil faz ve ayrılmış moleküller kromatografi tekniğinin temelini oluşturan üç ana unsurdur (Harris, 2008). Durağan faz, hareketli faz ve karışımdaki maddeler arasındaki etkileşimin tipi moleküllerin birbirinden ayrılmasında etkilidir (Gerberding ve Byers, 1998; Coşkun, 2016). Kromatografi ekipmanlarının yüksek maliyeti, ekipman kullanımı için detaylı bilgiye sahip olunma zorluğu ve süreç karmaşıklığı bu yöntemin dezavantajlarından (Anonymous, 2019c).

1.1.3.6. Kristalizasyon

Kristalizasyon, katı bir maddenin uygun bir çözücü içinde çözünmesi sonraki aşamada çöktürme yoluyla katı ve sıvı fazlarının birbirinden ayrılmasını sağlayan yöntemdir. İşlem, ilgilenilen bileşeni içeren bir çözeltinin önce ısıtılarak derişik hale getirilmesi ve sonra kristallerin çözeltiden elde edilinceye kadar soğutulmasını içerir. Bu yöntem ile yüksek saflıktaki malzemelerin ortamdaki ayrılması mümkündür ve çok sayıda kimyasal maddenin hazırlanmasında bu teknik kullanılır. Bununla birlikte benzer malzemeler de aynı anda kristalleşebilir ve bu da ortamdaki safsızlık oranını artırabilir. Bu nedenle, bu tür kirlenmeleri en aza indiren optimal çözücü türlerinden özel kristalizasyon prosedürleri tasarlanması gerekliliği ortaya çıkar (Ahuja, 2003a). Kristalizasyon yönteminin bir diğer dezavantajı birden fazla bileşenin saflaştırılmasının ya da tam çözünmüş geri kazanımının bir aşamada genellikle elde edilememesidir. Bu nedenle çözünen maddenin kalan çözeltiden tamamen çıkarılması için ilave ekipman gerekebilir (Haan ve Bosch, 2013).

1.1.3.7. Özütleme

Özütleme, iki veya daha fazla bileşenden oluşan karışımlardan bir maddeyi ya da istenmeyen safsızlıkları bir çözücü yardımı ile ayırma işlemidir. Temeli çözünürlük farkına dayanmaktadır. Özütleme işleminde hedef madde katı formdaysa işleme katı-sıvı özütleme, sıvı fazda ise sürece sıvı-sıvı özütleme veya çözücü özütleme ismi verilir (Kislik, 2012). Katı-sıvı özütleme, bir katı maddenin bir veya daha fazla bileşeninin bir sıvı çözücü içinde tercihli çözünmesine dayanan bir ayırma işlemidir. Katı-sıvı özütleme mekanizması katı yüzeyin çözücü ile ıslatılmasını, çözücünün katı madde içine nüfuz etmesini, çözünen maddenin katı parçacıkların içlerinden yüzeylerine taşınmasını,

çözünen maddenin çözücü içinde dağılmasını ve katı partikülleri çevreleyen çözücünden çözünen maddenin difüzyon ve çalkalama ile ayrılmasını içermektedir (Berk, 2013). Bi ve diğerleri (2011) anyon değiştirilebilir silika ile sınırlı iyonik sıvılarla laktik asidin fermantasyon ortamından katı faz özütleme ile geri kazanımını çalışmışlardır. Laktik asidin adsorpsiyon izotermelerinin farklı silika-sınırlı iyonik sıvılar üzerindeki karşılaştırılmasıyla laktik asit ve katı fazlar arasındaki etkileşimler incelenmiş ve %91,6 geri kazanım verimi elde etmişlerdir (Bi ve ark., 2011).

Çözücü özütleme, hedef maddenin bulunduğu çözeltiden başka bir sıvı faz yardımıyla uzaklaştırılması ve ikinci sulu faza aktarılması işlemidir (Todd, 2014). Süreçte hedef maddenin içerisinde bulunduğu sıvı ile karışmayan veya kısmen karışan ikinci bir sıvı kullanılır. Fazların teması sonrasında hedef maddenin iki faz arasındaki dağılımı gerçekleşir (Hanson, 1971). Çoğunlukla çözücülerden biri su veya su tabanlı bir karışım iken sonradan ortama katılan sıvı ise genellikle polar olmayan organik çözücülerden seçilir (Bart, 2001). Chawong ve Rattanaphanee (2011) n-bütanol kullanarak laktik asidin geri kazanımını çalışmışlardır. Farklı organik ve sulu faz hacim oranları incelemiştir. En yüksek geri kazanım verimine organik faz/sulu faz oranının (v/v) 4:1 olduğunda %97 olarak ulaşmışlardır (Chawong ve Rattanaphanee, 2011).

Sıvı-sıvı özütleme süreci öncelikle bir temas veya karıştırma ve ardından da bir faz ayrımı aşamalarını içerir. Çözücü seçiminde ve çalışma ortamlarında bu iki adımı da dikkate almak gerekir (Berk, 2013). Karboksilik asit gibi polar yapıdaki malzemelerin geleneksel özütleme işlemlerinde kullanılan çözücüler ile geri kazanım verimleri düşüktür (Kertes ve King, 1986). Bu da hedef asidin tamamen ortamdan geri kazanılabilmesi için işlemin pek çok kere tekrar edilmesini veya işlemin çok kademeli kolonlarla yürütülmesini gerektirir. Sürecin bir veya birkaç yerine çok daha fazla kademe sayısında gerçekleşme zorunluluğu süreç için gerekli maliyet, enerji ve iş gücünü önemli ölçüde artırmaktadır. Ayrıca sürecin çok daha uzun bir sürede tamamlanmasına sebep olur. Bu dezavantajlarından ötürü çözücü özütleme işleminin karboksilik asitlerin geri kazanımında tercih edilmesi uygun değildir.

1.2. Tepkimeli Özütleme

Tepkimeli özütleme geleneksel çözücü özütleme veya sıvı-sıvı özütleme yönteminin geliştirilmiş halidir. Geleneksel çözücü özütleme tekniğinde olduğu gibi yöntem yine iki sıvı fazdan oluşur. Benzer şekilde genellikle bu fazlardan biri hedef

(çözünen) maddenin bulunduğu sulu faz olup diğeri de organik fazdır. Tepkimeli özütleme ile çözücü özütleme arasındaki temel fark organik fazda çözücü ile birlikte bulunan yani çözücü içerisinde çözülmüş ve özütlenmesi hedeflenen madde ile tepkime verme özelliğine sahip bir “özütleyici”nin bulunmasıdır (Kertes ve King, 1986; Tamada ve ark., 1990; Bart, 2001). Bu sayede fiziksel özütlemenin yanı sıra kimyasal özütleme aracılığı ile de ortamdan hedef madde ayrılabilir ve geri kazanılabilir. Literatürdeki pek çok çalışma fiziksel özütleme yoluyla birçok basamakta erişilebilen ayırma verimlerine kimyasal özütlemenin de sürece dâhil olması ile birlikte sadece bir veya birkaç aşamada ulaşılabileceğini göstermektedir (Açan, 2003; López-Garzón ve Straathof, 2014; Datta ve ark., 2015; Martı, 2017).

Organik fazlar, organik faz çözücüsü veya seyreltici içerisinde özütleyicinin belirli miktar veya derişimde çözünmesiyle hazırlanır. Transfer edilen madde için fazlar arasında dengeye ulaşıncaya kadar temas devam ettirilir. Fazların teması esnasında sulu fazdaki hedef madde ile organik fazdaki özütleyici ara yüzeyde buluşur ve tepkimeye girerek asit-özütleyici kompleks yapısını oluştururlar ve organik fazın derinliklerine iletilirler (Martı ve ark., 2011). İşlemin dengeye ulaşması ile birlikte hedef madde kaynaktan uzaklaştırılmış yani kaynaktan ayrılmış ve organik faza transfer edilmiş olur.

Sulu fazdan organik faza transfer edilen hedef madde ya da karboksilik asit takip eden basamak olan geri özütleme aşamasında organik fazdan ikinci bir sulu faza alınır ve geri kazanılır. Bu basamakta organik fazda özütleyiciye bağlı olan ve bu şekilde kullanımı mümkün olmayan karboksilik asidin veya tuzunun sulu çözeltisi elde edilir. Ayrıca asitten kurtarılmış özütleyici veya organik faz elemanları da başka bir tepkimeli özütleme işleminde tekrar kullanılabilirler için elverişli hale gelir. Organik fazın tekrar kullanılabilirliği yöntem maliyet açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır (Yabannavar ve Wang, 1987; Wasewar ve ark., 2004; Kumar ve Babu, 2008a). Tepkimeli özütleme süreci sulu fazın pH değeri, sıcaklık, özütleyici türü, çözücü (seyreltici) çeşidi, asit ve özütleyici derişimi gibi sistem değişkenlerinden etkilenir.

Literatürde tepkimeli özütleme yönteminde genellikle iki tür özütleyici kullanılmaktadır. Bunlar fosfor bağlı oksijen içeren özütleyiciler (Organofosforlu bileşikler) ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminlerdir. Bunların genellikle karbon bağlı oksijen içeren organik çözücülerde çözüldüğünde yüksek verimlere ulaşıldığı rapor edilmiştir (Wardell ve King, 1978; Kertes ve King, 1986; Hong ve ark., 2001; Kumar ve Babu, 2008b; Datta ve ark., 2015). Araştırmacılar alifatik aminlerden bazı birincil alkil aminlerin oda sıcaklığında su içerisinde çözünmesi nedeniyle özütleme işlemlerinden

kullanılmayacağını belirtmişlerdir. İkincil aminler ile işlemlerde ise süreç sonunda yüksek dağılım katsayıları elde edilmesine rağmen fazların birbirinden ayrılmasını zorlaştıran hatta bazı durumlarda imkansız kılan bir üçüncü faz oluşumunun gözlemlendiği rapor edilmiştir (Wasewar ve ark., 2004; Wasewar, 2005; Martı, 2010). Literatürde pek çok araştırmacı üçüncül aminlerin özütleme kapasitesinin ve elde edilen dağılım katsayılarının birincil ve ikincil aminlere göre daha yüksek olduğunu gözlemişlerdir (Wasewar ve ark., 2004; Wasewar, 2005). Ayrıca araştırmacılar uzun zincirli üçüncül aminlerin geri özütleme sonrasında kolay geri elde edildiklerini belirtmişlerdir. (Wennersten, 1983; Kertes ve King, 1986; Wasewar ve ark., 2004; Wasewar, 2005; Martinez ve ark., 2013; Datta ve ark., 2015; Martı, 2016).

Tepkimeli özütleme işlemlerinde özütleyici seçimi kadar organik faz çözücüsü veya seyreltici seçimi de büyük önem taşımaktadır. Seyrelticiler asit-amin kompleksinin organik fazdaki kararlılığını doğrudan etkiler (Wennersten, 1983; Datta ve ark., 2015). Organik faza transfer edilen karboksilik asit miktarı asit-özütleyici kompleks yapısının kararlılığına bağlıdır. Organik faz çözücüler genellikle yüksek viskoziteye sahip kimyasallar olan özütleyicilerin sulu fazdaki asitle temasını da kolaylaştırır. Ayrıca organik fazda bir seyrelticinin kullanılması, yoğunluk, viskozite ve organik fazın yüzey gerilimi gibi fiziksel özellikleri kontrol eder (Bizek ve ark., 1992; Mungma ve ark., 2019).

Seyrelticiler genel olarak aktif ve aktif olmayan(inert) seyrelticiler olarak iki gruba ayrılırlar. Aktif seyrelticilerdeki fonksiyonel grupların varlığı asit-özütleyici kompleksinin kararlılığını inert seyrelticilere kıyasla daha olumlu yönde etkilemektedir. Alkoller, klorlu hidrokarbonlar, ketonlar ve halojenli aromatik çözücüler aktif seyrelticilerdir (Tamada ve ark., 1990). İntert seyrelticilere örnek olarak alkanlar, benzenler, alkenler verilebilirler.

Literatürde tepkimeli özütleme yöntemi yüksek ayırma verimi, süreç kolaylığı, ısıl kararlılığı, düşük enerji talebi ve düşük maliyeti nedeniyle önerilmekte ve tercih edilmektedir. Endüstride de bu yöntem yavaş yavaş kullanılmaya başlanmaktadır (Kertes ve King, 1986; Tamada ve ark., 1990; Martı ve ark., 2011). Fakat bütün bu avantajlarının yanında süreçte kullanılan özütleyicilerin ve organik çözücülerin yüksek toksik etkileri yöntem için olumsuz bir özelliktir. Özellikle gıda, ilaç ve tarımsal uygulamalarda yöntemin tercih edilmesini zorlaştırmaktadır. Bu sebeple literatürde alternatif çevre dostu organik faz elemanlarının bulunması üzerine çalışmalara başlanmıştır. Son yıllarda araştırmacılar bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanımına dair birtakım çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. İlk sonuçlar umut vaat edici olmakla birlikte literatürde

halen sistematik olarak problemi ele alan ve çözüm üreten çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Harington ve Hossain, 2008; Keshav ve ark., 2009; Wasewar ve ark., 2011; Keshav ve ark., 2012; Pal ve Keshav, 2015; Martı, 2017).

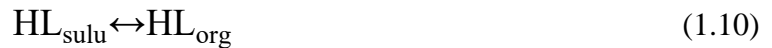
Bu yüksek lisans tezinde laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sentetik sulu çözeltilerden ayırımında bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada özütleyici olarak bir tür üçüncül amin olan trioktilamin seçilmiştir. Organik faz seyreltici olarak sekiz farklı bitkisel yağ test edilmiştir. Deneysel veriler bitkisel yağların birbirleriyle kıyaslanmasının yanında literatürde etkin organik faz çözücülerinden biri olarak gösterilen 1-oktanol ile de karşılaştırılmasında da kullanılmıştır. Çalışmada tepkimeli özütleme sürecinin işleyişi ve çeşitli parametrelerin hesaplanması veya etkilerinin irdelenmesinde aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

Asitler sulu çözeltilerinde iyonlarına ayrışmaktadırlar. Asidin sulu çözeltideki iyonlaşması ve iyonlaşma sabiti (K_a) hesabı sırasıyla Eş. 1.8 ve Eş. 1.9'da gösterilmiştir.



$$K_a = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]} \quad (1.9)$$

Kuvvetli asitler sulu çözeltilerinde tamamen iyonlaşırken zayıf asitler kısmen iyonlarına ayrışırlar. Ayrışmamış asit molekülerinin iki faz arasında dağılımı Eş. 1.10 ile gösterilir.



Asidin fazlar arasında dağılım oranını veren dağılım katsayısı değeri (K_D) Eş. 1.11 kullanılarak hesaplanır. Ayrıca özütleme verimi de Eş. 1.12 yardımıyla hesaplanır (Martı, 2017).

$$K_D = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_{sulu}} \quad (1.11)$$

$$\%E = \frac{[HL]_{org}}{[HL]_o} * 100 \quad (1.12)$$

Tepkimeli özütleme işlemi, asit-baz türü bir tepkimeye dayanır. Üçüncül aminler asidin ayrışmamış formuyla tepkime verme özelliğine sahiplerdir. Asit-amin kompleks yapısının oluşma tepkimesi Eş. 1.13 ile gösterilmektedir.



Sitokiyometrik olarak 1:1 asit-amin kompleksi oluştuğunda denge sabiti değeri (K_E) Eş. 1.14 kullanılarak hesaplanabilmektedir (Kertes ve King, 1986).

$$K_E = \frac{[\text{RHL}]_{\text{org}}}{[\text{HL}]_{\text{sulu}}[\text{R}]_{\text{org}}} \quad (1.14)$$

Amin ve seyrelticiden oluşan organik fazın asitle yüklenme derecesi yükleme oranı (z) olarak ifade edilir. Organik fazda özütleyici ile tepkimeye giren asit derişiminin organik fazdaki başlangıç amin derişimine oranı olarak tanımlanır. Yükleme oranı değeri Eş. 1.15 ile hesaplanabilir (Tamada ve ark., 1990).

$$z = \frac{[\text{HL}]_{\text{org}}}{[\text{R}]_{\text{org}}} \quad (1.15)$$

Literatürde z değerinin düşük olduğu durumlarda genellikle sitokiyometrik olarak 1:1 asit-amin kompleksi oluştuğu tahmin edilmiştir. Bundan yola çıkılarak Eş. 1.16'ya göre sulu fazdaki asit derişimine karşılık çizilen $z/1-z$ değerleri sonucu elde edilen doğrunun eğimi asit-amin kompleksleşme değerini vermektedir (Martı ve ark., 2011).

$$\frac{z}{1-z} = K_{E1} [\text{HL}]_{\text{sulu}} \quad (1.16)$$

Daha yüksek yükleme oranlarında ise sitokiyometrik olarak $n:1$ asit-amin kompleksi oluşabileceği tahmin edilmektedir. Buna göre tepkimeye ait kompleksleşme sabiti değeri Eş. 1.17 ile hesaplanabilir (Martı, 2016).

$$\frac{z}{n-z} = K_{En} [\text{HL}]_{\text{sulu}}^n \quad (1.17)$$

1.3. Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, genellikle yağlı bitki tohumlarından elde edilmektedirler. Bitkisel yağların büyük bir kısmını apolar yapıdaki lipidler (>%92) oluşturur. Ayrıca içeriğinde yaklaşık olarak %4 polar lipidler (fosfolipid ve sfingolipid), %2 serbest yağ asitleri, %2 sabunlaştırılmayan maddeler (fitosteroller, tokoferoller ve hidrokarbonlar) ve eser miktarda ağır metal bulunur. Başlıca üretim sebepleri gıda amaçlı tüketimdir ve oleo-kimyasal endüstrisinin önemli ürünlerinden biridir. Bitkisel kaynaklı yağlar toksik değildir ve biyolojik olarak parçalanma özelliğine sahiptirler (Chang, 2014).

Bitkisel yağlar oda sıcaklığında genellikle hidrofobik yapıda olan bileşiklerdir. Yenilebilir yağlar düşük erime noktası, dielektrik sabiti ve yoğunluk özellikleri sebebiyle petrol tabanlı organik çözücülerle karşılaştırılabilir fiziksel özelliklere sahiptirler. Bitkisel yağlar yapılarında buldukları trigliseridlerden ötürü karbon tabanlı çözücüler olarak kabul edilebilirler. Petrol tabanlı organik çözücülerden kısmen daha yüksek viskoziteye sahiptirler (Chang, 2016). Yara-Varon ve arkadaşları (2017) çalışmalarında bitkisel yağları çözücü olarak kullanılmalarını test etmiş ve olumlu sonuçlara ulaşmışlardır. Araştırmacılar elde edilen sonuçlar ışığında bitkisel yağların organik çözücülere alternatif çevre dostu çözücüler olabileceklerini belirtmişlerdir (Yara-Varon ve ark., 2017).

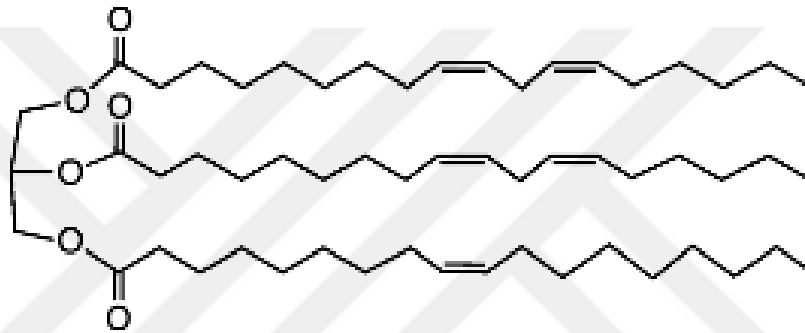
Bitkisel yağların kompozisyonları kökenlerine, kalitelerine ve elde edilme yöntemlerine göre önemli ölçüde değişmektedir. Yağ asidi içeriklerinin bilinmesi bu yağlarla gerçekleştirilen çalışmaların sonuçlarının yorumlanması sırasında fayda sağlama potansiyeli taşımaktadır. Tablo 1.3'te bu tez çalışmasında kullanılan bitkisel yağların yağ asidi içerikleri verilmiştir.

Tablo 1.3. Bitkisel yağların yağ asidi içerikleri (Gazete, 2012; Anonim, 2019)

Yağ	% Linoleik asit içeriği	% Oleik asit içeriği	% Palmitik asit içeriği	% Stearik asit içeriği	% Linolenik asit içeriği
Ayçiçek	18,7-74	14-71,8	4-7,6	2,1-6,5	0-0,5
Kanola	15-30	51-70	2,5-7	0,8-3	5-14
Badem	20-30	60-86	3-9	1-3	0-2
Susam	34,4-45,5	34,4-45,5	7,9-12	4,5-6,7	0,2-1
Aspir	67,8-83,2	8,4-21,3	5,3-8	1,9-2,9	0-0,1
Soya	48-59	17-30	8-13,5	2-5,4	4,5-11
Mısır	34-65,6	20-42	8,6-16,5	0-3,3	0-2
Fındık	5,2-22,3	71-91	4,2-8,9	0-3,3	0-0,3

1.3.1. Ayçiçek yağı

Ülkemizde en çok üretilen yenilebilir bitkisel yağlardan biridir. Yapısında doymuş ve doymamış yağ asitleri içermektedir (Torun, 2013). Ham ayçiçek yağı ağırlıklı olarak triasilgliserollerden (%98,9), diasilgliseroller, fosfolipidler, glikolipidler, serbest yağ asitleri, alifatik alkoller, mumsu yapılar, hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, karotenoidler, klorofil, eser metaller, tokoferoller ve fitoteroller gibi bileşenlerden oluşur (Velasco ve Ruiz-Méndez, 2015). Ayçiçek yağının 20°C'deki suya göre bağlı yoğunluğu 0,918-0,923 g/cm³'tür (Grompone, 2005). Ayçiçek yağının trigliseridinin yapısal formülü Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Ayçiçek yağı trigliseridinin yapısal formülü (Anonymous, 2018c)

1.3.2. Kanola yağı

Kolza yağı içerisindeki erüsik asidin içeriğinin düşürülmesi sonucu elde edilen bitkisel yağdır. Diğer bir adı da “Düşük Asitli Kanada Yağı (CANadian Oil-Low Acid)” dır (Przybylski ve ark., 2005). 20°C'deki suya göre bağlı yoğunluğu 0,914–0,917 g/cm³'tür (Przybylski ve Eskin, 2011). Kanola yağı sağlıklı yağlardan biri olarak gösterilmektedir ve ortalama %60 oranında oleik asit, %20 linoleik asit ve %10 α -linolenik asit içeriğinden oluşmaktadır (Anonymous, 2018b).

1.3.3. Badem yağı

Badem yağının acı ve tatlı badem yağı olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Badem Türkiye'nin farklı bölgelerinde yetişmekle birlikte en fazla Ege Bölgesi'nde yetiştirilmektedir (Nizamlıoğlu ve Nas, 2017). Bademin yağ asidi içeriği %68 oleik asit ve %25 linoleik asittir (Shahidi ve Miraliakbari, 2005). 20°C'deki suya göre bağlı yoğunluğu 0,911-0,917 g/cm³'tür (Gazete, 2012).

1.3.4. Susam yağı

Susam tohumu yüksek düzeyde yağ ve protein içerir. Kimyasal bileşimi tohumun çeşitliliği, kökeni, rengi ve büyüklüğüne göre değişir (Hwang, 2005). Susam yağındaki baskın doymamış yağ asitlerinin oranı, oleik asit %45,4 ve linoleik asit %40,4'dür (Zanardi ve ark., 2008). 20°C'deki suya göre bağıl yoğunluğu 0,915–0,924 g/cm³'tür (Hwang, 2005).

1.3.5. Aspir yağı

Aspir yağı insanlık tarihinin en eski yağlarından biridir. Çoklu ve doymamış yağ asit oranı bakımından zengin olan kaliteli bir yağ bitkisidir. Çoklu doymamış yağ asidi olan linoleik asit miktarı aspir yağında %77 civarındadır (Singh ve Nimbkar, 2016). Oleik asit ikinci ise aspir yağı içindeki yağ asitlerinin %15-20'sini oluşturur (Hall, 2016). 20°C'deki suya göre bağıl yoğunluğu 0,922-0,927 g/cm³'tür (Gazete, 2012).

1.3.6. Soya yağı

Soya fasulyesi dünya pazarındaki en önemli yağlı tohumlardan biridir (Asbridge, 1995). Yüksek protein içeriğine (%25–45) sahip olmasının yanı sıra, soya fasulyesi tohumları %18–23 oranında yağ içerir ve böylece türlerinin yenilebilir, yağ veren bir ürün olarak önemini artırır (Pratap ve ark., 2016). Triasilgliserol değeri %93,0–99,2 aralığındadır (Przybylski ve ark., 2005). 20°C'deki suya göre bağıl yoğunluğu 0,919-0,925 g/cm³'tür (Gazete, 2012).

1.3.7. Mısır yağı

Doğrudan yüksek miktarda yağ içeren tohumlardan elde edilen diğer birçok bitkisel yağın aksine, mısır yağı sadece %3-5 oranında yağ içeren tohumlardan elde edilir. Mısır yağında bulunan yağ asitleri palmitik, palmitoleik, stearik, oleik, linoleik ve linoleniktir (Apetrei ve Apetrei, 2015). Mısır yağı %19-49 arasında değişen oleik asit, %34-62 arasında değişen linoleik asit içeriği ile oleik-linoleik grubu yağlar arasında yer almaktadır (Öz ve Kapar, 2007). 20°C'deki suya göre bağıl yoğunluğu 0,917-0,925 g/cm³'tür (Apetrei ve Apetrei, 2015).

1.3.8. Fındık yağı

Dünyanın en büyük fındık üreticisi olan Türkiye, dünya fındık üretiminin yaklaşık %75'ini gerçekleştirmektedir. Fındık yağının yağ asidi bileşimi %78-83 oleik asit, %9-10 linoleik asit, %4-5 palmitik asit ve %2-3 stearik asitten oluşmaktadır. 20°C'deki suya göre bağıl yoğunluğu 0,912-0,915 g/cm³'tür (Shahidi ve Miraliakbari, 2005).



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Laktik Asidin Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Sulu Çözeltilerden Ayrımı

Choudhury ve diğerleri (1998) yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminleri kullandıkları tepkimeli özütleme süreci ile sulu fazlardan laktik asit (LA) transferini incelemişlerdir. Özütleyici olarak Tri-n-oktilamin (TOA) ve Aliquat 336 (Q-336), seyreltici olarak ise metilizobütilketon (MIBK), oktanol ve parafin sıvısı kullanan araştırmacılar başlangıç LA derişimini 1 mol/L olarak sabitlemişlerdir. Çalışmada özütleyici derişimi ve sulu faz pH değerinin özütleme verimine etkileri incelenmiştir. Çalışılan tüm seyrelticilerle TOA daha yüksek ayırma verimlerine erişilmesini sağlamıştır. En yüksek verim hacimce %50 TOA içeren MIBK sisteminde %79 olarak bulunmuştur (Choudhury ve ark., 1998).

İnci vd. (2000) özütleyici olarak bir üçüncül amin karışımı olan Alamine 336 (A-336)'yı ve çeşitli organik faz çözücülerini (heptan, izooktan, sikloheksan toluen ve MIBK) kullanarak LA'nın sulu fazlardan ayrımı üzerine çalışmışlardır. Çözücü türü yanında asit ve amin derişimlerinin sürecin verimine etkilerini de inceleyen araştırmacılar, sulu fazlarda LA derişimini ağırlıkça %5-15, organik fazlarda A-336 derişimini ise 0,4-2,0 mol/L aralığında çalışmışlardır. Sonuçlar çalışılan seyrelticiler arasında en yüksek verimin MIBK ile elde edildiğini göstermiş ve onu tolüen, sikloheksan, izooktan ve heptan takip etmiştir. Ayrıca artan A-336 derişimi ile birlikte yükleme değerlerinde düşme görülmüştür. Araştırmacılar bunun MIBK organik faz çözücüsünün polaritesinden kaynaklandığını ve organik fazdaki nispeten apolar yapıdaki A-336 miktarının artmasıyla birlikte organik fazın toplam polar özelliğinin de azalması ile açıklamışlardır. Bu sebeple artan derişimlerle birlikte organik fazın oluşan asit-amin kompleks yapıyı çözmekte zorlandığını eklemişlerdir. Ağırlıkça %5'lik LA ve farklı derişimlerde MIBK/A-336 organik fazları ile özütleme verimlerinin %58,7- 90,2 aralığında olduğu belirtilmiştir (İnci ve ark., 2000).

Wasewar vd. (2002) MIBK içinde çözülmüş A-336 özütleyicisi içeren organik fazlar ile LA'nın tepkimeli özütlenmesini çalışmışlardır. Asit derişimi 0,088-1,6 kmol/m³, A-336 derişimi ise hacimce %10-40 aralığında değiştirilmiştir. Araştırmacılar işlem sonunda organik fazda 1:1 ve 2:1 asit-amin sitokiyometrisine sahip kompleks yapıların oluşmuş olabileceği yorumunda bulunmuşlardır (Wasewar ve ark., 2002a).

Yankov ve diğeri (2006) LA'nın sulu çözeltilerinden ayırımında tepkimeli özütleme yöntemini uygularken TOA'yı özütleyici olarak kullanmış ve çeşitli çözücü (kerosen, dodekan ve mineral yağ) ve modifiye edicilerin (hekzanol, oktanol, dekanol, etil asetat) etkilerini ve performanslarını incelemişlerdir. 10 g/L derişimindeki LA çözeltilisinden hedef madde, %30 TOA+%20 modifiye edici+%50 çözücü içeren organik fazlar ile özütlenilmeye çalışılmıştır. Araştırmacılar çalışmada çözücü olarak kullanılan aktif olmayan kimyasalların dağılım katsayısına etkilerinin ihmal edilebilir ölçüde olduğunu belirtmişlerdir. Fakat modifiye edicinin polaritesindeki artışın dağılım katsayısına pozitif yönde tesir ettiği gözlenmiştir. En iyi sonuçlara hekzanol ve oktanol ile ulaşılmış olmasına karşın nispeten daha düşük toksik etkiye sahip olması sebebiyle çalışmanın devam eden kısmında araştırmacılar modifiye edici olarak dekanol ile devam etmişlerdir. Başlangıç LA derişimini 3-20 g/L aralığında çalışan araştırmacılar organik fazdaki TOA miktarını sabit tutarken organik fazdaki dekanol miktarı ile birlikte verimin de pozitif yönde etkilendiğini rapor etmişlerdir (Yankov ve ark., 2004a).

Aynı grubun takip eden bir diğeri çalışmasında yazarlar yine aynı özütleyici ile birlikte organik faz çözücüsü olarak bu sefer dodekan kullanmışlardır (Kyuchoukov ve ark., 2006). Diğeri çalışmalarında olduğu gibi yine organik faz modifikasyonu için hekzanol, oktanol ve dekanol, yani C6-C8 alkollerini değerlendirmişlerdir. Asit derişiminin (7,33-10,1 g/L) literatürdeki benzer yayınlar ile kıyaslandığında nispeten düşük olduğu çalışmada organik fazda hacimce TOA yüzde derişimi %5 ile %100 arasında değiştirilmiştir. Derişim ve modifiye edici çeşitlerinin dağılım katsayısı üzerine etkileri incelenmiştir. Artan özütleyici ve modifiye edici miktarı ile birlikte dağılım katsayısının da arttığını belirten araştırmacılar ayırma verimine tüm organik faz elemanlarının etki ettiğini belirtmişlerdir (Kyuchoukov ve ark., 2006).

Bayazit vd. (2011) çalışmalarında Tridodesilamin'i (TDA) ve bir ikincil amin olan Amberlite LA-2'yı (ALA-2) LA özütlemesinde kullanmak üzere seçmişlerdir. Tolüen, 1-oktanol, MIBK, 2,2,4-trimetilpentan ve sikloheksan gibi organik faz çözücüleri özütleme verimi açısından karşılaştırılmışlardır. Başlangıç LA derişimi 1,1 mol/L olarak sabitlenirken TDA ve ALA-2 derişimleri ise sırasıyla, 0,22-2,62 ve 0,32-3,6 mol/L aralığında değiştirilmiştir. TDA/1-oktanol ikilisi ile ulaşılan en yüksek tepkimeli özütleme verimi yaklaşık %81 ($K_D=4,26$) olurken ALA-2/1-oktanol sistemi ile %97,43'lere ($K_D=37,91$) varan performanslar rapor edilmiştir. Çözücüler kıyaslandığında en yüksek ayırma verimleri açısından sıralama 1-oktanol > MIBK > tolüen > 2,2,4-trimetilpentan > sikloheksan şeklinde olmuştur (Bayazit ve ark., 2011b).

Kyuchoukov ve Yankov (2012) önceki çalışmalarının devamı niteliğinde olan çalışmada çözücü olarak yine dodekanı ama modifiye edici olarak düşük toksik etkisi ile dikkat çeken oleyil alkolü kullanmışlardır. Çeşitli uzun zincirli üçüncül aminleri ve karışımlarını (Alamine 304 (A-304), Alamine 308 (A-308), Alamine 310 (A-310), Alamine 336 (A-336), TOA ve TDA) özütleyici olarak test eden araştırmacılar sabit özütleyici derişiminde dağılım katsayısının organik fazdaki oleyil alkol miktarı ile birlikte arttığını rapor etmişlerdir. Özütleme veriminin başlangıç LA derişiminden de etkilendiğini belirten yazarlar, elde edilen dağılım katsayılarını karşılaştırdıklarında özütleyicilerin verim sıralaması $A310 > A304 > A336 > TDA > A-303 > TOA$ şeklinde olmuştur (Kyuchoukov ve Yankov, 2012).

Uslu ve diğerleri (2018) yılında yayınladıkları çalışmalarında organik fazda fosfor bağlı bir özütleyici olan Tri-n-oktilfosfinoksit'i (TOPO) ve bir ikincil amin özütleyicisi olan Dioktilamin (DOA)'i LA özütlenmesinde kullanmak üzere seçmişlerdir. Organik faz çözücüsü olarak ise n-oktan, MIBK, 1-oktanol, etilmetilketon (EMK), diizobütiketone (DIBK), n-dekan, dietilsebakat (DES) ve 1-dekanol değerlendirilmiştir. Başlangıç LA derişiminin 0,965 mol/kg olarak sabit tutulduğu çalışmada TOPO ve DOA derişimleri ise sırasıyla 0,229-2,075 mol/kg ve 0,33-1,661 mol/kg aralığında değişmiştir. Ayırma verimleri sonuçlarına göre TOPO ile çözücüler, $DES > n-dekan > n-oktan > MIBK > EMK > DIBK > 1-oktanol > 1-dekanol$ şeklinde sıralanmıştır. Özütleyici olarak ikincil amin kullanıldığında sıralama $1-oktanol > 1-dekanol > MIBK > DES > n-dekan > DIBK > n-oktan > EMK$ şeklini almıştır. TOPO/DES sistemi ile ulaşılan en yüksek geri kazanım verimi %66,5 olurken DOA/1-oktanol ikilisi ile %98,2 özütleme verimine ulaşılmıştır. Araştırmacılar organik fazda özütleyicilerin yalnız başına saf halde olmalarındansa organik faz çözücülerini içerisinde çözünüp kullanılmalarının daha avantajlı ve yüksek verim sağladığını eklemiştir (Uslu ve ark., 2018).

Tablo 2.1. Laktik asidin tepkimeli özütleme ile sulu çözeltilerden ayrımı üzerine literatür yayınları

ÖZÜTLEYİCİ	SEYRELTİCİ	KAYNAK
Tridodekilamin (TDA) Triheksilamin (THA)	TBP Oleyil alkol Dekanol Hekzan Dodekan Polipropilen glikol Shellsol TK	(Ratchford ve ark., 1951)
n-oktilamin n-dekilamin n-tetradekilamin n-heksadekilamin di-n-bütilamin di-n-dekilamin di-sikloheksilamin di-benzilamin di-henilamin Dietilbütilamin Tribütilamin Triamilamin Trioktilamin Oktadekildimetilamin Tribenzilamin Dimetilnilin	Kloroform	(Ratchford ve ark., 1951)
TOPO	Dodekan Isopar-M	(Yabannavar ve Wang, 1987)
TOA	Metilenklorit ve n hekzan karışımı	(Han ve Hong, 1996)
A-336	Tolüen	(San-Martín ve ark., 1996)
TOA	Ksilen	(Juang ve Huang, 1997)
TBP TOA	Hekzan	(Matsumoto ve ark., 1998)
TBP	Dodekan	(Malmay ve ark., 2000)
TOA TBP	1-dekanol n-dodekan	(Hironaka ve ark., 2001)
TAPO	Kerosen	(Wang ve ark., 2001)
TOA Q-336	Dekanol	(Kyuchoukov ve ark., 2001)
A-336	Oleyil alkol	(Kahya ve ark., 2001)
A-336	Dekanol	(Wasewar ve ark., 2002b)
TBP TOA	Dodekan 1-dekanol	(Morales ve ark., 2003)
TOA	1-oktanol Kloroform MIBK Tetraklorometan Hekzan	(Qin ve ark., 2003)
Q-336	Dekanol Dodekan	(Yankov ve ark., 2004a)
TBP TOA Q-336	1-dekanol dodekan	(Marinova ve ark., 2004)

Tablo 2.1. Laktik asidin tepkimeli özütleme ile sulu çözeltilerden ayrımı üzerine literatür yayınları (Dev.)

ÖZÜTLEYİCİ	SEYRELTİCİ	KAYNAK
TOA	Dodekan Dekanol Kerosen Mineral yağ	(Yankov ve ark., 2004b)
TOA TIOA	Dodekan ve hekzanol Dodekan ve oktanol Dodekan ve dekanol	(Kyuchoukov ve ark., 2006)
TBP	dodekan	(Labbaci ve ark., 2010)
TBP	1-dekanol	(Kumar ve ark., 2010)
TOA TBP TOA ve TBP	n-oktan	(Zakhodyaeva ve ark., 2010)
DOA TOA	n-heptan n-dekan Sıvı parafin (40S) Sıvı parafin (420S) Bütül asetat	(Yamamoto ve ark., 2011)
TBP	Kloroform	(Shalini ve Basava, 2012)
TBP TOPO Cyanex923	-	(Lux ve Siebenhofer, 2012)
TBP	n-hekzan	(Mulyono ve Pardah, 2012)
TBP	Dietileter	(Hussein ve Shinde, 2012)
TOA	2-etilhekzanol 1-oktanol Hekzan Ksilen Toluen	(Udachan ve Sahoo, 2014)
N,N-didodekilpridin- 4-amin (DDDP)	1-oktanol	(Krzyzaniak ve ark., 2014)
TOA	1-oktanol ve undekanol karışımı	(Mungma ve ark., 2017)
Q-336 Cyphos 101 Cyphos 104	MIBK Tolüen 1-heptanol 1-oktanol Metoksibenzen	(Mungma ve ark., 2019)

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

Literatürde laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemiyle sulu çözeltilerinden geri kazanımında genellikle organik faz seyrelticisi olarak organik çözücüler (1-oktanol, hekzan, MIBK vb.) kullanılmıştır. Fakat organik çözücülerin yüksek toksisite seviyesi,

pek çok avantajına karşın tepkimeli özütlemenin çevre-dostu bir yöntem olmasına engel teşkil etmektedir. Bu durum tekniğin önemli ve uygun endüstriyel uygulamalarda kullanımına da engel olmaktadır. Son yıllarda tepkimeli özütleme işlemlerinde bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak organik çözücüler yerine kullanılabilmesi çeşitli araştırmacılar tarafından gösterilmiştir (Keshav ve ark., 2009; Waghmare ve ark., 2011; Pal ve ark., 2016). Aşağıda bu çalışmalara ait özet literatür bilgileri verilmiştir.

Buna dair literatürdeki ilk çalışmalardan birinde Keshav ve diğerleri (2009) ayçiçek yağını organik faz seyreltici olarak kullandıkları çalışmada organik faz seyreltici ile birlikte TOA, tribütilfosfat (TBP) veya Q-336'yı özütleyicilerini propiyonik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu fazlardan ayırımında test etmişlerdir. Araştırmada başlangıç propiyonik asit, TOA, Q-336 ve TBP derişimleri sırasıyla 0,05-0,40, 0,23-0,46, 0,22-0,44 ve 0,37-0,74 mol/L arasında değiştirilmiştir. En yüksek K_E değerine Q-336 ile ulaşılırken TBP en düşük değerin elde edildiği özütleyici olmuştur. Takip eden deneylerde araştırmacılar organik fazları hacimce %10 veya %20 1-dekanol, MIBK, bütülasetat ve dodekanol ekleyerek modifiye etmişlerdir. Modifiye edicilerin eklenmesi ile birlikte organik fazların özütleme verimleri kayda değer ölçüde artış göstermiştir. Araştırmacılar hem organik faz etkinliğini artırması hem de sistemin zehirlilik seviyesini nispeten daha az yükseltmesi sebebiyle test edilen modifiye ediciler arasında 1-dekanol'ün daha avantajlı olduğunu belirtmişlerdir (Keshav ve ark., 2009).

Waghmare ve diğerleri (2011) ayçiçek ve hint yağlarını kullanarak pikolinik asidin sulu çözeltilerinden tepkimeli özütleme ile geri kazanımını çalışmışlardır. Veriler kullanılarak dağılım katsayısı, özütleme verimi, yükleme oranı ve kompleksleşme sabitleri hesaplanmıştır. Çalışmada literatürdeki alternatiflerine kıyasla nispeten daha yüksek polariteye sahip olan TBP özütleyici olarak seçilmiştir. TBP derişimi hacimce 0,732-2,928 mol/L arasında, asit derişimi ise 0,01-0,25 mol/L aralığında çalışılmıştır. Fiziksel özütleme verimlerinin ayçiçek yağı ile %0,65-4,77; hint yağı ile ise %0,9-5,92 olduğu gözlenmiştir. Tepkimeli özütleme çalışmalarında en yüksek ayırma verimlerine, çalışılan en düşük asit (0,01 mol/L) ve en yüksek TBP derişiminde ulaşılmıştır. Bu şartlarda en yüksek ayırma verimi ayçiçek yağı ile %42,9, hint yağı ile ise %74,6 olarak bulunmuştur. Bulgular organik fazdaki TBP varlığının özütleme verimine pozitif etkisini açıkça ortaya koymuştur. Araştırmacılar yükleme oranı değerlerinin genellikle 0,5'ten az olduğunu ve bu sebeple organik fazda sadece 1:1 sitokiyometrisine sahip asit-özütleyici kompleks yapılarının oluşabileceğini belirtmişlerdir (Waghmare ve ark., 2011).

Takip eden çalışmalarında araştırmacılar aynı özütleyiciyi (TBP) bu sefer soya yağı içerisinde çözerek organik fazları hazırlamışlar ve pikolinik asit ile birlikte nikotinik asidin de tepkimeli özütlenmesini incelemişlerdir (Waghmare ve ark. 2013) Yine benzer şekilde TBP ve asit derişimleri sırasıyla 0,732-2,197 ve 0,01-0,25 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Önceki çalışma ile tutarlı bir şekilde pikolinik asit için artan TBP ve asit derişimiyle birlikte geri kazanım verimlerinin ve K_D değerlerinin arttığı rapor edilmiştir. Nikotinik asit için TBP derişiminin pikolinik asitteki benzer etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Fakat artan asit derişimi ile birlikte süreç verimi düşmüştür. Çok düşük performansların rapor edildiği çalışmada pikolinik asit ve nikotinik asit için en yüksek özütleme verimleri sırasıyla %27,22 ve %6,99 olmuştur. Özütleyici derişiminin yükleme oranına etkisinin incelendiği çalışmalarda TBP derişimi ile birlikte pikolinik asit için z değerlerinin de arttığı söylenmiştir. Çalışma koşullarında z değerlerinin 0,5'den küçük olduğunu gösteren yazarlar organik fazdaki asit-özütleyici kompleks yapısının sitokiyometrisinin 1:1 olabileceği yorumunda bulunmuşlardır (Waghmare ve ark., 2013).

Swankar vd. (2014) doğal seyrelticiler ve Q-336 kullanarak sitrik asidin sulu çözeltilerden ayırımının modellenmesini çalışmışlardır. Sitrik asidin fermantasyon ortamında üretimi ve aynı ortamdan geri kazanımı için gereken en önemli değişkenlerin ortam sıcaklığı ve pH olduğu belirtilmiştir. Üretimde kullanılan mikroorganizmanın yüksek pH değerlerinde üretim yapması fakat üçüncül aminlerle sitrik asit geri kazanımının düşük pH değerlerinde daha yüksek verime sahip olması nedeniyle özütleyici olarak bir dördüncül amonyum tuzu seçilmiştir. Bir iyon değiştirici olarak da görev yapabilen Q-336 düşük pH değerlerinde etkili şekilde çalışabildiği gibi yüksek pH değerlerinde de etkili olabilmektedir. Seyreltici olarak soya, ayçiçek, susam ve pirinç kepeği yağları test edilmiş ve Q-336 bu seyrelticilerde 0,22-0,66 mol/L derişim aralığında çözünmüştür. Daha yüksek özütleyici derişimlerinde çalışılmama sebebi olarak artan derişim ile birlikte mikroorganizmaya karşı artacak toksik etki gösterilmiştir. Başlangıç sitrik asit derişimi 0,1-0,8 mol/L aralığında seçilmiştir. Test edilen bitkisel yağlar ayırma performansı açısından kıyaslandığında sıralama soya yağı>ayçiçek yağı>susam yağı>pirinç kepeği yağı şeklinde olmuştur. Çalışılan tüm organik faz seyrelticiler için artan asit derişimi ile birlikte dağılım katsayısının (K_D) azaldığı gözlenmiştir. En yüksek geri kazanım verimine %51,81 olarak soya yağı+Q-336 sistemi ile ulaşılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalarda z değerinin genellikle 0,5'ten küçük olması sebebiyle organik fazdaki kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 asit-amin olacağı ifade edilmiştir (Swankar ve ark., 2014).

Pal ve Keshav (2015) pirinç kepeği yağı+TBA sistemini pirüvik asidin tepkimeli özütlemesinde test etmişlerdir. Pirüvik asit derişimi 0,1-0,5 mol/L aralığında, TBA derişimi ise hacimce %10-70 aralığında çalışılmıştır. Fiziksel özütleme ile çok düşük K_D değerlerine ulaşılmıştır. Kimyasal özütleme çalışmalarında ise TBA derişimi arttıkça ayırma veriminde artış gözlenmiştir. Sıcaklık etkisini 30-70°C aralığında inceleyen araştırmacılar sıcaklığın süreç verimini olumsuz yönde etkilediğini göstermişlerdir. En yüksek ayırma verimi başlangıç asit derişimi 0,2 mol/L iken çalışılan en yüksek TBA derişiminde %62 olarak elde edilmiştir. Araştırmacılar asitlerin tepkimeli özütleme yöntemiyle geri kazanımı için toksik olmayan seyrelticilerin kullanılabilir ve geliştirilebilir olduğu yorumunda bulunmuşlardır (Pal ve Keshav, 2015).

Mekade ve Deshpande (2015) doğal seyrelticiler kullanılarak süksinik asidin tepkimeli özütlenmesini çalışmışlardır. Özütleyici olarak bir dördüncül amin olan Q-336 ve organik faz çözücüsü olarak n-bütanol, soya yağı ve ayçiçek yağı test edilmiştir. Çalışmada başlangıç özütleyici derişimi 0,5 mol/L olarak sabitlenmiş ve asit derişimi 0,1-0,5 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Fiziksel özütleme ile ulaşılan en yüksek verim %11,11 iken tepkimeli özütleme ile %51,3'lere kadar çıkmıştır. Araştırmacılar tepkimeli özütleme süreci için ayçiçek yağının (%51,3) soya yağından (%48,6) daha etkili olduğunu ve performansının n-bütanol (%52,3) ile karşılaştırılabilir seviyelerde olduğunu ifade etmişlerdir. Fazlar arası hacim oranının özütlemeye etkisini de inceleyen araştırmacılar en yüksek verimin faz oranının 0,5 olduğu durumda elde edildiğini belirtmişlerdir (Mekade ve Deshpande, 2015).

Patel ve diğerleri (2017) TBP ve soya yağı kullanarak propiyonik asidin sulu çözeltilerinden özütlenmesini çalışmışlardır. Deneylerde asit derişimi 0,1-0,5 mol/L aralığında tutulmuştur. Ayrıca özütleme işlemine çalkalama süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Dengeye ulaşıncaya kadar çalkalama süresindeki artışla birlikte verim de artmıştır. Sıcaklık etkisi 32-41°C aralığında çalışılmış ve artan sıcaklık artışıyla beraber özütleme verimi düşmüştür. Deneylerde TBP oranının hacimce %10-100 arasında değiştiği organik fazlar kullanılmıştır. Propiyonik asit derişimi ise 0,2-0,5 mol/L aralığında çalışılmıştır. Asit derişimi ile birlikte özütleme verimi artmıştır. Özütleyici derişimi ile birlikte özütleme verimi bir noktaya kadar artmış olsa da daha sonra azalma gözlenmiştir. En yüksek özütleme verimi, hacimce %50 TBP ile elde edilmiştir. Buna neden olarak TBP'nin yüksek viskozitesi gösterilmiştir. Kısmen daha viskoz olan TBP miktarı organik fazda arttıkça karıştırma sırasında iki fazın temasının zorlaştığı bu

sebeple de transfer veriminin azaldığı yazarlar tarafından belirtilmiştir (Patel ve ark., 2017).

Shende ve diğerleri (2018) kaproik asidin tepkimeli özütleme ile ayrımını çalıştıkları çalışmada özütleyici olarak TBP'yi seçerken organik faz seyreltici olarak ayçiçek, soya ve pirinç kepeği yağlarını test etmişlerdir. Çalışmada organik fazdaki özütleyici miktarı hacimce %20 veya %40 olarak sabit tutulurken başlangıç asit derişimi 0,05-0,2 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Fazlar 12 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda karıştırılmış ve dengeye ulaştırılmıştır. 32°C sıcaklıkta yürütülen çalışmalarda ulaşılan en yüksek özütleme verimine (%91,3) ayçiçek yağı ile ulaşılmıştır. Her bir seyreltici için asit ve özütleyici derişimi ile birlikte özütleme veriminin arttığı gözlenmiştir. Literatürdeki pek çok yazar gibi bu araştırmacılar da genellikle 0,5'den düşük çıkan yükleme oranları ile karşılaşmışlar ve bu sebeple organik fazda oluşan asit-özütleyici kompleks yapısının sitokiyometrisinin 1:1 olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Dağılım katsayısı değerlerinin ayçiçek yağı ile 0,001 – 24,2, soya yağı ile 1,59 – 16,4 ve pirinç kepeği yağı ile 0,59 – 20 arasında değiştiği rapor edilmiştir. Araştırmacılar doğal seyrelticilerin kaproik asidin tepkimeli özütleme yöntemiyle sulu fazlardan geri kazanımında TBP ile birlikte kullanılabilceği sonucuna varmışlardır (Shende ve ark., 2018).

Rathore vd. (2018) çalışmalarında seyreltici olarak laboratuvar ortamında hazırlanmış hem toksik olmayan hem de gıda ürünü olarak tüketilemeyen bir yağ kullanmışlardır. Akrilik asidin tepkimeli özütleme ile ayrımının araştırıldığı çalışmada TOA ve TBP özütleyici olarak seçilmişlerdir. Başlangıç asit derişimi 0,05-0,4 mol/L arasında değiştirilmiştir. Organik fazlarda ise başlangıç TOA veya TBP miktarı hacimce %10-40 aralığında çalışılmıştır. Fazların her birinden 10 mL alınarak 150 rpm hızda çalkalamalı su banyosunda 16 saat temas ettirilerek dengeye ulaşılmıştır. Sonrasında 10,000 rpm hızda fazlar 10 dakika boyunca santrifüj işlemi ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Fiziksel özütleme ile ayırma verimleri %22-35 aralığında olurken ortama eklenen özütleyici ile birlikte özütleme verimleri de artmıştır. Özütleme verimi hacimce %40 TOA ile yaklaşık %90 iken %40 TBP ile yaklaşık %70 mertebelerinden olmuştur. Araştırmacılar hacimce %30 TOA içeren organik fazın hacimce %30 oktanol veya dekanol ile modifiye edilmesi sonucu özütleme etkinliğinin arttığını ve bunun en önemli sebebinin organik fazdaki polarite seviyesindeki artış olduğunu belirtmişlerdir. Ayırma performansı dekanol ve oktanol modifikasyonu ile sırasıyla %96,93 ve %97,04'e

yükselmiştir. Araştırmacılar, düşük toksisite özelliği sebebiyle dekanolün modifikasyon sırasında kullanımının daha avantajlı olacağını eklemiştirlerdir (Rathore ve ark., 2018).

Nimbalkar ve diğerleri (2019) trans-akonitik asidin toksik olmayan seyrelticilerle tepkimeli özütlenmesini çalışmışlardır. Çalışmada özütleyici olarak Q-336 ve seyreltici olarak ayçiçek, yerfıstığı ve pirinç kepeği yağları test edilmiştir. Hem fiziksel hem de kimyasal özütleme ile bahsi geçen asidi organik faza transfer etmeye çalışan araştırmacılar, asit derişimini 0,029-0,23 mol/L; Q-336 derişimini ise hacimce %20-40 aralığında çalışmışlardır. Fiziksel özütleme çalışmalarına göre yerfıstığı, ayçiçek ve pirinç kepeği yağı ile özütleme verimleri sırasıyla %45,01, %24,85 ve %18,74 olarak hesaplanmıştır. Aynı doğal çözücüler içerisinde hacimce %20 Q-336'nın çözünmesi ile hazırlanan organik fazlar ile özütleme verimleri sırasıyla %68,55, %67,88 ve %66,50'ye çıkmıştır. Kimyasal özütleme öncesinde bariz farkla öne çıkan yer fıstığına diğer yağlar içerdikleri amin özütleyicisi ile birlikte hemen hemen yetişmişlerdir. Elde edilen en yüksek verim değerine ise yine aynı yağlar için sırasıyla %81,30, %78,42 ve %80,96 olarak başlangıç özütleyici derişimi hacimce %40 iken ulaşılmıştır. Yükleme oranı değerinin her üç seyreltici için de genelde 0,5'ten küçük olduğunu rapor eden araştırmacılar organik fazdaki kompleks yapıda her bir asit molekülü için bir amin molekülünün tepkimeye girdiği tahmininde bulunmuşlardır (Nimbalkar ve ark., 2019).

Laktik asit literatürde en çok çalışılan, endüstride de en çok kullanılan karboksilik asitlerden biridir. Tepkimeli özütleme ile ayırım veya geri kazanım literatüründe de laktik asit üzerine pek çok çalışma bulunmaktadır. Yukarıda özet olarak verilen literatür araştırmasında da görüleceği gibi pek çok özütleyici ve organik faz çözücüsü laktik asidin su tabanlı fazlardan ayırımında test edilmişlerdir. Literatürde çok başarılı sonuçlar da bulunmaktadır. Fakat daha önce de belirtildiği gibi tepkimeli özütleme sürecinde kullanılan elemanların yüksek zehirlilik etkileri tepkimeli özütleme yönteminin önemli bir dezavantajıdır. Bu soruna çözüm bulmak amacıyla yürütülmüş veya basılmış çalışma sayısı literatürde son derece sınırlıdır. Var olan çalışmalar da ne yazık ki gerekli karşılaştırmaların ve detayların incelenmediği çalışmalardır. Bu sebeple literatürde bu konu üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalara olan gereksinim büyüktür.

Bu yüksek lisans tezinde bitkisel yağların laktik asidin sulu çözeltilerden tepkimeli özütleme yöntemi ile ayırımında üçüncül amin özütleyicileri ile birlikte kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada trioktilamin (TOA) özütleyici olarak seçilirken sekiz farklı bitkisel yağ, organik faz çözücüsü olarak test edilmiştir. Sulu fazlar laktik asidin ultra saf su içerisinde, organik fazlar ise özütleyicinin bitkisel yağlarda değişen derişimlerde

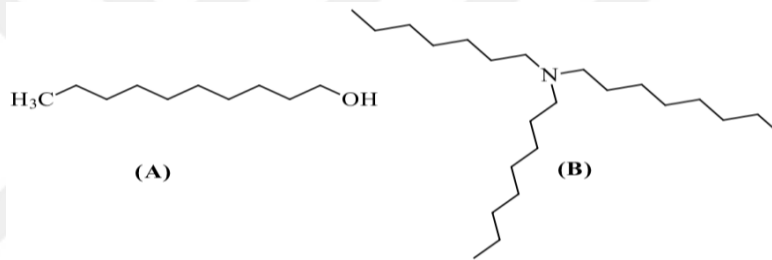
çözünmesi ile hazırlanmıştır. Sonuçlar literatürde süreç için önerilen en etkin organik çözücülerden biri olan 1-oktanol ile elde edilenlerle kıyaslanmıştır. Bu sayede önerilen organik faz çözücülerinin başarısı ölçülmüştür. Ayrıca tez çalışmasında sürece etki eden çeşitli değişkenlerin etkileri de incelenmiştir. Deneysel veriler ayırma verimi, dağılım katsayısı, yükleme faktörü ve kompleksleşme sabiti değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. İleri özütleme çalışmalarını geri özütleme denemeleri takip etmiş ve organik faza alınan laktik asidin büyük bir kısmı ikinci sulu faz aktarılabilmektedir. Bu tez çalışması ile birlikte bitkisel yağların tepkimeli özütleme işlemlerinde organik çözücüler yerine organik faz çözücüsü olarak kullanılabilmesi ve süreçten kaynaklanabilecek çevre kirliliği ve maliyet problemlerine çare olabileceği düşünülmektedir.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin tümü analitik saflıktadır. Ayrıca çalışmada kullanılan sulu çözeltilerin tamamı Millipore Milli-Q sisteminden temin edilen ultra saf su (UHP) kullanılarak istenilen derişimlerde ayarlanmıştır. Laktik asit (LA) sıvı formda olup %90 saflıktadır ve Merck Co. firmasından tedarik edilmiştir. Laktik asidin ağırlıkça %20'den yüksek derişime sahip çözeltilerinde oluşan dimerlerin ve esterlerin giderilebilmesi için LA ilk olarak bir miktar UHP ile karıştırılıp ısıtılıp işleme tabi tutulmuştur (Holten, 1971; Martı ve Gürkan, 2015). Dimer yapıdaki laktik asitlerin (laktidler) LA monomerlerine dönüştürülebilmesi amacıyla hazırlanan bu LA çözeltisi geri akışlı yoğunlaştırıcı sisteminde 348 K (75°C) sıcaklıkta bir tam gün boyunca muamele edilmiştir.



Şekil 3.1. (A) 1-oktanol (B) Trioktilamin

Deneyisel çalışmalarda organik faz çözücüsü olarak yerli üreticilerden tedarik edinilen sekiz farklı bitkisel yağ (ayçiçek, aspir, badem, fındık, kanola, mısır, soya ve susam yağları) kullanılmıştır. Aspir, badem, fındık ve susam yağları, Shiffa Home; kanola yağı, Mutfağım; ayçiçek yağı, Komili; mısır yağı ise Oruçoğlu firmasından temin edilmiştir. Çalışmada özütleyici olarak kullanılan trioktilamin (TOA) de yine yerli firmalar yardımıyla Acros firmasından temin edilmiştir. Bitkisel yağlar ile elde edilen sonuçların başarısının ölçülebilmesi amacıyla yürütülen çalışmalarda organik faz seyreltici olarak kullanılan 1-oktanol, yerli tedarikçiler aracılığıyla Acros firmasından temin edilmiştir. Sulu faz pH değerinin ayarlanmasında ve asit-baz titrasyon yöntemi ile LA derişim tayininde kullanılan NaOH ve HCl ise Merck firmasından edinilmiştir. Geri özütlemeye kullanılan geri özütleyiciler, NaOH, Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl ve Na₂CO₃ ise yerli firmalar aracılığıyla Merck firmasından temin edilmiştir. Deneylerde kullanılan 1-oktanol, TOA ve LA kimyasallarının fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiş, yapısal formülleri ise Şekil 3.1'de sunulmuştur (Anonymous, 2019b; 2019a).

Tablo 3.1. Trioktilamin, 1-oktanol ve laktik asidin fiziksel özellikleri

	1-oktanol	Trioktilamin	Laktik asit
Kimyasal Formülü	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$
Molekül Ağırlığı	130,23 g/mol	353,66 g/mol	90,08 g/mol
Kaynama Noktası	195°C	365 – 367°C	122°C
Yoğunluk	0,83 g/cm ³ (20°C)	0,809 g/cm ³ (20°C)	1.21 g/cm ³ (20°C)
Suda Çözünürlük	0,3 g/L	-	876 g/L



(A)

(B)



(C)

(D)

(E)

Şekil 3.2. Deneylede yararlanılan cihazlar: (A) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi, (B) çalkalamalı su banyosu, (C) santrifüj, (D) hassas tartı, (E) ultra saf su cihazı

Deneylede kullanılan cihazlar Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Fazların hazırlanması sırasında pH ölçer VWP PH330i, hassas terazi HR-250 AZ ve manyetik karıştırıcı MS300HS, fazların temasında çalkalamalı su banyosu JEİO TECH BS-21 ve sulu fazların LA derişimi analizinde yüksek performanslı sıvı kromatografisi Agilent Technologies-1220 Infinity LC kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

Tez kapsamında laktik asidin tepkimeli özütleme ile geri kazanımında organik çözücüler yerine bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada LA derişimi 0,1-1,5 mol/L aralığında çalışılırken; organik fazlar, özütleyicinin 0,2-2,0 mol/L derişim seviyelerinde ilgili seyrelticiler içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Organik faz seyrelticisi olarak sekiz farklı bitkisel yağ test edilmiştir. Deneysel çalışmalar ile elde edilen veriler tepkimeli özütleme değişkenlerinin hesaplanmasında ve süreç elemanlarının karşılaştırılmasında kullanılmıştır. En yüksek ayırma verimi sağlayan alternatif doğal çözücü ile sıcaklık, temas süresi, pH ve derişim gibi süreç değişkenlerinin etkileri incelenmiştir. İleri özütleme çalışmalarından sonra geri özütleme deneyleri de aynı bitkisel yağın organik faz seyrelticisi olarak görev yaptığı organik fazlarla gerçekleştirilmiştir. Her deney en az iki kere yapılmıştır. Her bir numune de en az iki kere analiz edilmiştir.

3.2.1. Faz hazırlama

Geleneksel sıvı-sıvı özütleme veya çözücü özütleme tekniklerinin modifiye edilmiş hali olan tepkimeli özütleme yönteminde sulu fazlar orijin yöntemle aynı şekilde hazırlanırken organik fazların hazırlanışında bazı farklar bulunmaktadır. Fermantasyon ortamı veya atık su gibi gerçek kaynakların haricindeki sentetik sulu fazlar, özütlenmesi hedeflenen karboksilik asidin belirlenen derişimlerde UHP içerisinde çözünmesiyle hazırlanır. Daha sonra istenen diğer derişimlerdeki sulu fazlar stok çözeltinin UHP ile seyreltilmesiyle hazırlanabilir. Bu sebeple çalışmada kullanılan ön işleme tabi tutulan stok LA çözeltisi ısıtma işlemi sonunda genellikle 1,6 mol/L (C_{LA}) olacak şekilde hazırlanmıştır. Tüm sulu fazlar bu stok çözelti kullanılarak hazırlanmıştır. Bu işlem esnasında Eş. 3.1'den faydalanılır.

$$C_{LA} * V_{LA} = C_0 * V_0 \quad (3.1)$$

Denklemden C_{LA} ve C_0 sırasıyla stok ve final sulu çözeltilerin LA derişimlerini (mol/L), V_0 ve V_{LA} da yine sırasıyla aynı çözeltilerin hacimlerini (mL) ifade etmektedir. Hesaplamalar sonucunda stok çözeltilerden alınacak hacim, deneyde kullanılacak sulu fazın hazırlanacağı balon joddeki UHP üzerine aktarılır. Balon jodjeye hacim çizgisine kadar tekrar UHP su eklenir ve böylece tepkimeli özütleme işleminde kullanılacak sulu faz

hazırlanmış olur. Sulu faz, deneylerde kullanılmadan önce LA derişimi için analiz edilir ve böylece başlangıç asit derişimi doğrulanmış ve tespit edilmiş olur.

Organik faz hazırlamak için öncelikle Eş. 3.2'den yararlanılarak özütleyicinin derişimi hesaplanmıştır. Denklemden C_{TOA} , kaynaktaki TOA derişimini (mol/L), %wt analitik saflık yüzdesini, d yoğunluğunu ve M_w moleköl ağırlığını simgelemektedir. Daha sonra Eş. 3.3 yardımıyla özütleyici kaynağından, hazırlanacak organik faza ne kadar hacimde (V_{TOA} , mL) TOA ekleneceğı hesaplanır.

$$C_{TOA} = \frac{\%wt \cdot d \cdot 100}{M_w} \quad (3.2)$$

$$C_{TOA} \cdot V_{TOA} = C_{org} \cdot V_{org} \quad (3.3)$$

Toplam organik faz hacminden TOA hacmi çıkarıldığında organik faza aktarılması gereken seyrelticinin hacmi ($V_{seyreltici}$, mL) bulunmuş olur (Eş. 3.4). Kaba ilk olarak seyreltici ve daha sonra TOA eklenir ve ortamın karıştırılması ile birlikte organik faz hazırlanmış olur.

$$V_{TOA} + V_{seyreltici} = V_{org} \quad (3.4)$$

3.2.2. Analiz ve hesaplama

Özütleme değışkenlerinin hesaplanabilmesi ve süreç elemanlarının değıerlendirilebilmesi için tepkimeli özütleme işlemi öncesi ve sonrasında sulu çözeltideki LA derişimi asit-baz titrasyonu (ABT) yöntemi ile belirlenmiştir. Titrant olarak 0,1 N NaOH çözeltisi, indikatör olarak fenolftaleyn kullanılmıştır. Asit-baz reaksiyonlarında tepkimeye giren baz miktarı ile asit miktarı ortamda nötrleşme olabilmesi için eşit olmalıdır. Laktik asit ve sodyum hidroksitin etkin değıerlikleri bire eşit olduğı için numunedeki asit derişimi Eş. 3.5 ile hesaplanmalıdır. Denklemden C_{NaOH} , analizde kullanılan NaOH çözeltisinin derişimini (mol/L); V_{NaOH} , analiz için kullanılan NaOH hacmini (mL); $C_{LA,s}$, sulu fazdaki asit derişimini (mol/L) ve $V_{LA,s}$ ise sulu fazdaki asit analizi için alınan numune miktarını (mL) göstermektedir. Buna göre denklemin sol yanı analiz sırasında harcanan NaOH mol sayısına eşittir. Daha önce de belirtildiğı gibi analizler her bir numune için en az iki kere tekrar edilmiştir.

$$C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = C_{LA,s} \cdot V_{LA,s} \quad (3.5)$$

Sulu çözültideki başlangıç ve süreç sonu derişim ve hacim değerleri ($C_{LA,b}$, $C_{LA,s}$, $V_{sulu,b}$, $V_{sulu,s}$) kullanılarak organik faza iletilen LA miktarı hesaplanır. Organik faza aktarılan LA derişimi ($C_{LA,org}$), mol sayısının faz hacmine (V_{org}) bölünmesi ile hesaplanır (Eş. 3.6)

$$C_{LA,b} * V_{sulu,b} - C_{LA,s} * V_{sulu,s} = C_{LA,org} * V_{org} \quad (3.6)$$

Çalışmada her iki hacimsel fazın oranı 1:1 olarak alınmıştır. Ön çalışmalarda özütleme süreci sonunda her iki fazda da hacimlerin yaklaşık eşit olarak kaldığı gözlenmiştir. Bu da Eş. 3.6'daki hacimlerin birbirini götürmesini sağlar. Sonuç olarak buna göre başlangıç sulu faz LA derişimi, transfer sonrası sulu faz LA derişimi ile organik faz LA derişiminin toplamına eşit olur. Bu sayede organik fazdaki LA derişimi ($C_{LA,org}$, mol/L) hesaplanabilir (Eş. 3.7).

$$C_{LA,b} - C_{LA,s} = C_{LA,org} \quad (3.7)$$

DeneySEL çalışmalarla elde edilen veriler ve Eş. 3.8 kullanılarak özütleme verimi (%E), Eş. 3.9 kullanılarak dağılım katsayısı (K_D) ve Eş. 3.10 kullanılarak yükleme oranı (z) değerleri hesaplanmıştır.

$$\%E = \frac{C_{LA,org} * V_{LA,org}}{C_{LA,b} * V_{sulu,b}} * 100 \quad (3.8)$$

$$K_D = \frac{C_{LA,org}}{C_{LA,s}} \quad (3.9)$$

$$z = \frac{C_{LA,org}}{C_{TOA}} \quad (3.10)$$

3.2.3. Tepkimeli özütleme çalışmaları

Tepkimeli özütleme kısmına ait deneySEL çalışmalar, hazırlanışı önceki bölümlerde açıklanan belirli özelliklere (derişim, tür, pH vb.) sahip iki fazın belirli hacimlerde erlenlere alınması ve çalkalamalı su banyosunda 150 rpm hızında karıştırılmasıyla yürütülmüştür. Çalışmada fazların hacimsel oranı bir olarak sabit tutulmuştur. Termodinamik çalışmalar haricinde deneyler 298 K sıcaklıkta

gerçekleştirilmiştir. Temas süresi etkisinin incelendiği çalışmalar haricinde tüm deneyler 2 saat boyunca sürdürülmüştür. Her bir deney en az iki kere yapılmış olup bulguların ortalamaları kullanılarak hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Dengeye kavuşan deneyler santrifüj tüpüne alınmış ve net bir faz ayrımı gözleninceye kadar 6500 rpm hızında santrifüj edilmişlerdir. Dikkatli bir şekilde tüpten alınan sulu faz, LA derişimi için analiz edilmek üzere saklanmıştır. Bölüm 3.2.2’de aktarıldığı gibi her numune en az iki kere LA derişimi için analiz edilmiştir.

3.2.3.1. Sulu faz pH değeri etkisi

Bu çalışmada pH değerinin etkisinin araştırıldığı deneylerde 0,5 mol/L LA ve 0,5 mol/L TOA derişimine sahip fazlar kullanılmıştır. Test edilecek pH değerlerinin ayarlanması, 10 N NaOH çözeltisi ve saf HCl ile gerçekleştirilmiştir. Ayarlama yapılmayan LA çözeltisinin doğal pH değerinin 1,76 ya eşit olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç sulu faz pH değeri etkisi pH=1,0-1,76-3,0-4,0-5,0-6,0 değerlerinde incelenmiştir. Deneylerde organik faz seyreltici olarak aspir yağı ve sonuçların karşılaştırıldığı 1-oktanol kullanılmıştır. Deneyler 298 K sabit sıcaklıkta ve 150 rpm karıştırma hızında iki saat boyunca temas ettirilerek yürütülmüştür. Sulu fazdaki LA derişimi HPLC yardımıyla belirlenmiştir.

3.2.3.2. Temas süresi etkisi

Kinetik deneylerde eşit hacimde sulu faz olarak 0,6 mol/L LA çözeltileri ile 0,6 mol/L TOA derişimine sahip organik fazlar kullanılmıştır. Deneyler 150 rpm karıştırma hızında 298 K sıcaklıkta 300 dakika süresince gerçekleştirilmiştir. Temas süresi etkisi birden fazla deneyin aynı anda başlatılıp her birinin önceden karar verilen belli zamanlarda sonlandırılması suretiyle incelenmiştir.

3.2.3.3. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık etkisi deneylerinde başlangıç LA derişimi 0,5 mol/L olarak sabitlenmiştir. Özütleme derişimi ise 0,2-2,0 mol/L arasında değiştirilmiştir. Her iki fazdan eşit miktarda alınıp erlenmeyerlere aktarılmıştır. Organik fazlar TOA’nın aspir yağı ve 1-oktanol içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Deneylerde fazlar 298, 318 ve 338 K sıcaklıkta çalkalamalı su banyosunda iki saat boyunca temas ettirilmişlerdir. Deneysel

veriler, sıcaklığın tepkimeli özütleme ile LA geri kazanımına etkisinin incelenmesinde yardımcı olmuştur.

3.2.3.4. Derişim etkisi

Derişim etkisinin incelendiği çalışmalarda eşit hacme sahip organik ve sulu fazlar 2 saat boyunca sabit çalkalama hızı (150 rpm) ve sıcaklıkta (298 K) temas ettirilmişlerdir. Sulu özelti en yüksek ayırma verimine ulaşılan pH değerinde tutulmuştur. Deneylerde LA ve TOA derişimleri sırasıyla 0,1-1,5 ve 0,2-2,0 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Sulu özelti derişim aralığı literatürde ve endüstrideki biyoteknolojik üretim ortamları dikkate alınarak seçilmiştir. Fazların teması sonrasında keskin bir ara yüzey elde edebilmek amacıyla numuneler santrifüj edilmişlerdir. Sulu fazın analizi ile birlikte LA ve TOA derişimlerinin ayırma verimine etkileri araştırılmış, z değerleri hesaplanmış ve oluşan kompleks yapının sitokiyometrisi hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

3.2.4. Geri özütleme

Geri özütleme çalışmaları, ileri özütleme çalışmalarında elde edilen organik fazlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı şartlara sahip pek çok özütleme işlemi aynı anda yürütülmüş ve işlem sonunda organik fazlar bir araya getirilmiştir. Bu sayede geri özütleme deneylerinde kullanılan organik çözelti hazırlanmıştir. Bu ileri özütleme çalışmalarında başlangıç LA derişimi 1,5 mol/L olarak seçilirken bu seviyede en yüksek miktarda geri kazanım sağlanan süreç elemanları (aspir yağı) ve şartlarında (2,0 mol/L TOA) işlem gerçekleştirilmiştir. Laktik asidin geri özütlenmesi sırasında beş farklı geri özütleyici (NaOH, NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃ ve NaNO₃) test edilmiştir. Birinci sulu fazlarda olduğu gibi bu sulu çözelti tamamı da UHP su ile hazırlanmıştir. Diğerlerine kıyasla Na₂SO₄ tuzunun suda özünürlüğu düşüktür. Bu sebeple süreç sadece 0,9 mol/L derişim seviyesinde alışılmıştir. Haricindeki tüm özütleyicilerin başlangıç derişimleri 1,0 ve 2,0 mol/L olarak ayarlanmıştir. Sulu fazlardaki LA derişimi HPLC ile ölçülmüştur. Elde edilen veriler kullanılarak en etkin geri özütleyici belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan geri özütleyicilerin genel özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

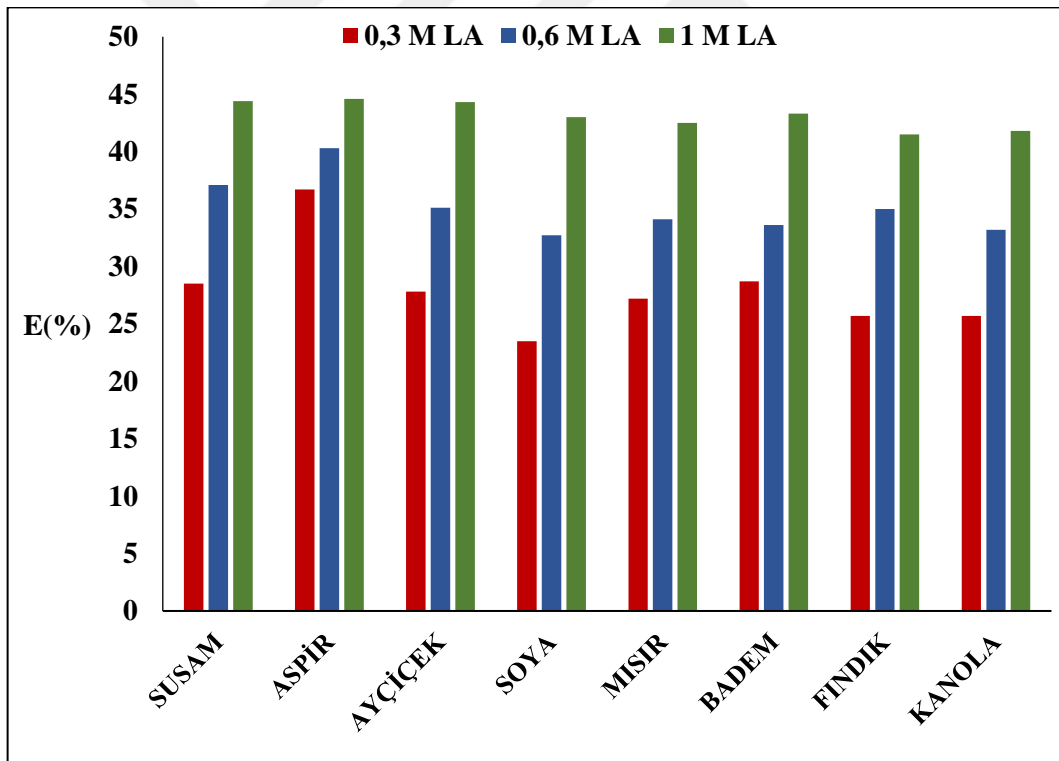
Tablo 3.2. Çalışmada kullanılan geri özütleyicilerin genel özellikleri

	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Yoğunluk (g/L)	Sudaki Çözünürlük (20°C) (g/L)
NaOH	39,997	2,13	1110
NaCl	58,443	2,17	360
Na₂SO₄	142,04	2,66	139
NaNO₃	84,995	2,26	905
Na₂CO₃	105,989	2,54	264,8

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Çözücü Seçimi

Tez bünyesinde laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu fazlardan ayrımı veya geri kazanımı için sekiz farklı bitkisel yağ, organik faz çözücüsü olarak test edilmiş ve bulgular karşılaştırılarak en etkili çözücü(ler) veya en avantajlı değerlere ulaşılmasını sağlayan süreci eleman(lar)ı belirlenmeye çalışılmıştır. Bunlar ayçiçek, aspir, badem, fındık, kanola, mısır, soya ve susam yağlarıdır. Çalışmalar başlangıç LA derişiminin 0,3 mol/L, 0,6 mol/L ve 1,0 mol/L olduğu üç farklı asit derişimine sahip sulu fazlar ile yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan organik fazlar, TOA'nın yukarıda isimleri verilen çevre dostu organik faz çözücülerinde derişimi 0,6 mol/L olacak şekilde çözünmesi ile hazırlanmıştır. Fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilerek dengeye ulaşmışlardır.

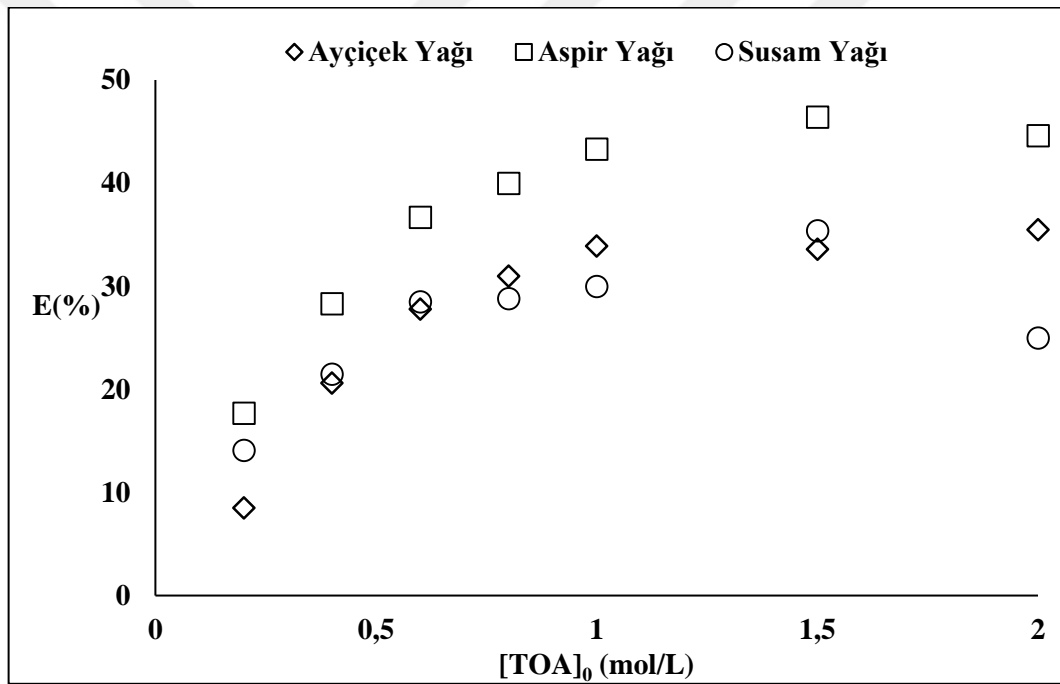


Şekil 4.1. Laktik asidin tepkimeli özütleme verimine çevre dostu çözücü türü etkisi ($[TOA]_0=0,6 \text{ mol/L}$)

Şekil 4.1'de görüldüğü üzere çalışılan bitkisel yağlar kullanılarak erişilen özütleme verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Çalışılan derişim aralıklarında ve bitkisel yağlar arasında en yüksek ayırma verimi (%44,6 $K_D=0,805$) aspir yağı ile 1,0 mol/L LA derişim seviyesinde elde edilmiştir. Diğer yağlar ile aynı TOA

derişim seviyesinde erişilen verim değerleri aspir ile elde edilenden yaklaşık %0,2-7 daha az olmuştur. 0,3 ve 0,6 mol/L LA derişim seviyesinde geręekleřtirilen deneylerde ise yine en yüksek verimlere (%36,7-%40,3 $K_D=0,579-0,675$) aspir yağı ile ulaşılmış ve diğer yağlar ile arasındaki farkların sırasıyla %2,17-3,6 ve %0,8-2 olduğu gözlenmiştir. Özetle, aspir yağı çalışılan her başlangıç asit derişiminde diğer yağlara üstünlük göstermiştir.

Çözücü etkisi Şekil 4.1'e göre belirlenen ve en yüksek ayırma verimine ulaşılan üç bitkisel yağ (ayçiçek, aspir, susam) ile değişen özütleyici derişimlerinde de incelenmiştir. Çalışmalarda başlangıç LA derişimi 0,3 mol/L olarak sabitlenirken organik fazdaki TOA miktarı da 0,2-2,0 mol/L arasında değiştirilmiştir. Deneylerde ortam sıcaklığı 298 K olarak sabit tutulmuş ve fazlar bir gün boyunca 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilmişlerdir.



Şekil 4.2. Laktik asidin tepkimeli özütleme verimine evre dostu çözücü türü etkisi ($[LA]_0=0,3$ mol/L)

0,3 mol/L LA ve 0,2 mol/L TOA kullanıldığında ayçiçek, aspir ve susam yağlarında geri kazanım verimi sırasıyla %8,5, %17,7 ve %14,1 ($K_D=0,092, 0,215$ ve $0,164$) olarak bulunmuştur. Artan TOA derişimi ile birlikte ayçiçek ve aspir yağı ile elde edilen özütleme verimlerinin düzenli arttığı gözlenmiştir. Susam yağı ile aynı artış eğiliminin gözlenemediği Şekil 4.2'de görölmektedir. Aspir yağı ile elde edilen ayırma verimleri susam ve ayçiçek yağları ile elde edilenlerden her TOA derişiminde daha yüksek olmuştur. En yüksek geri kazanım verimine (%46,4 $K_D=0,805$) aspir yağı ile 1,5 mol/L TOA ile ulaşılmıştır. Çalışılan en yüksek TOA derişim seviyesinde (2,0 mol/L)

ayçiçek, aspir ve susam yağları ile ulaşılan değerler ise sırasıyla %35,5, %44,6 ve %25 ($K_D=0,55, 0,805$ ve $0,333$) olarak bulunmuştur.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 birlikte incelendiğinde her iki grafikten de TOA ile birlikte laktik asit özütlemesinde aspir yağının diğer bitkisel yağlara kıyasla daha etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sebeple takip eden çalışmalarda çevre dostu organik faz çözücüsü olarak aspir yağı kullanılmıştır. Organik fazlar TOA'nın aspir yağı içinde çözünmesi ile hazırlanmıştır.

Bitkisel yağların yapılarında bulunan linolenik asit içerikleri farklı ayırma verimlerinin sebebi olabilir. Yağ asidi içerikleri kıyaslandığında doymamış yağ oranı arttıkça geri kazanım veriminde azalma gözlenmektedir. Linolenik asitlerin yapılarındaki çift bağın çözme gücünü düşürme ihtimali bulunabilir. Kar ve diğerleri (2017) gerçekleştirdikleri çalışmada seyreltici etkisinde bitkisel yağları kıyaslamışlardır. En yüksek verime sahip bitkisel yağın organik fazda dimer oluşumunu sınırlayarak daha iyi bir çözme gücü gösterdiğini ifade etmişlerdir (Kar ve ark., 2017). Buna göre aspir yağının diğer yağlara kıyasla özütleme işleminde daha etkili bir çözme gücüne sahip olduğu ve dimer oluşumunu kısmen engellediği tahmin edilebilir.

4.2. Sulu Çözelti pH Değeri Etkisi

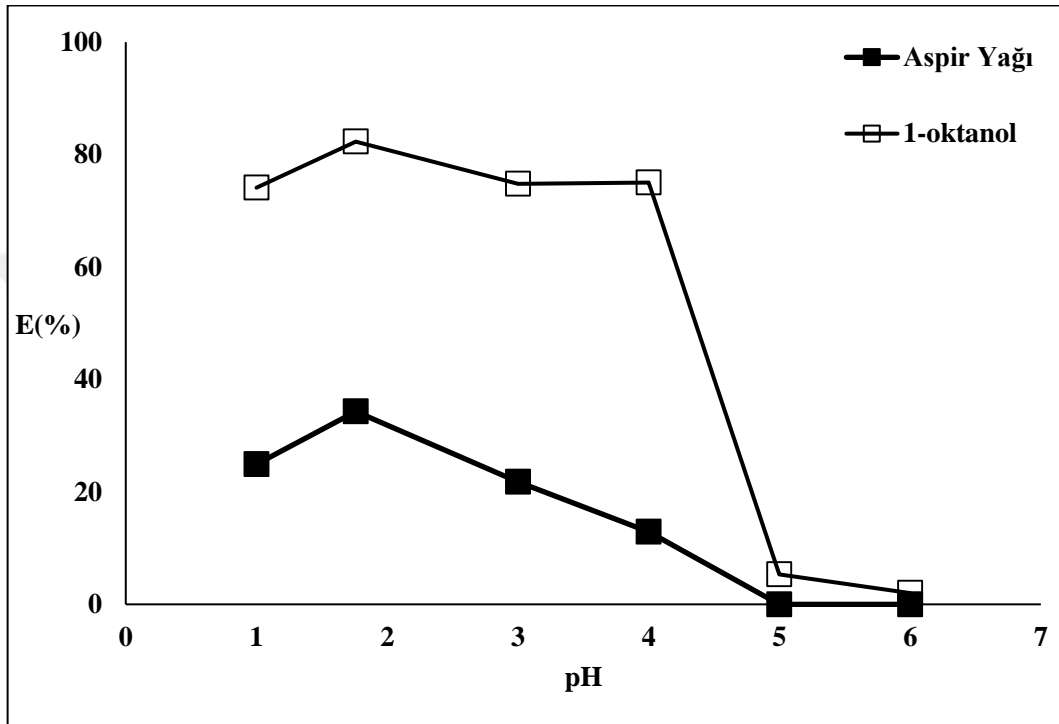
Zayıf asitler sulu çözeltilerde kısmen iyonlarına ayrışır. Bir monokarboksilik asit olan laktik asidin ayrışma sabiti $K_a= 1,38 \times 10^{-4}$ olup pK_a değeri 3,86'dır. Laktik asidin iyonlarına ayrışma tepkimesi Eş. 1.8'de gösterilmiştir.



Henderson-Hasselbach denkleminde göre iyonlarına ayrışmış veya ayrışmamış asitlerin derişimleri sulu çözeltideki H^+ derişiminden veya pH değerinden etkilenir. Çok düşük pH değerlerinde asitler genellikle iyonlarına ayrışmamış haldedir (Kahya ve ark., 2001; Martı ve Gürkan, 2015). İyonlaşmamış asitlerin derişimi pH değerine bağlı olduğu için ve TOA yalnızca iyonlarına ayrışmamış asitlerle tepkimeye girdiği için (Eş. 1.13) karboksilik asitlerin tepkimeli özütlenmesi de sulu fazın pH değerine doğrudan bağlıdır (Yang ve ark., 1991).



Kertes ve King (1986) alifatik aminlerin iyonlarına ayrışmamış asitlerle bir asit-baz kompleks yapı oluşturarak hedef maddeyi sulu fazdan özütlediğini ifade etmişlerdir (Kertes ve King, 1986). Buna bağılı olarak yüksek moleköl ağırlıklı aminler kullanıldığında özütleme etkisi pH artışı ile azalmaktadır (Wasewar, 2012). Yüksek pH değerlerinde asitler iyonlaşrlar. Bu durumda üçüncül aminlerin özütleme kapasitesi pH ile birlikte azalır.



Şekil 4.3. Başlangıç sulu faz pH değerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=0,5$ mol/L, $[LA]_0=0,5$ mol/L)

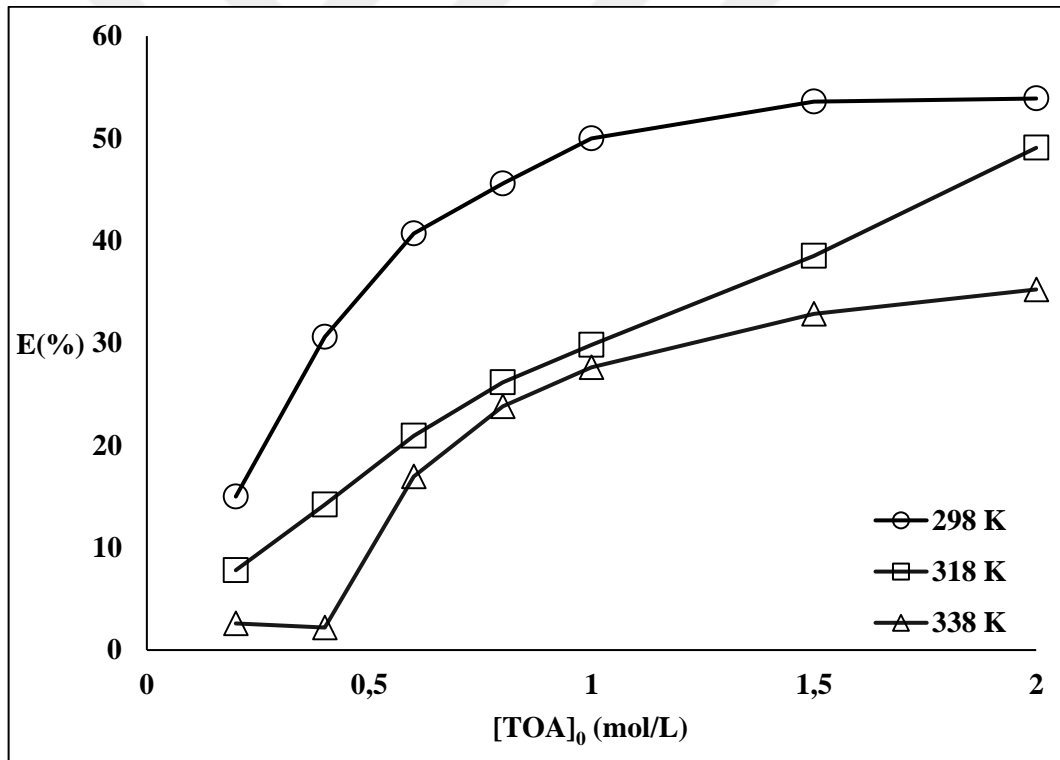
Sulu faz pH etkisinin incelendiği çalışmalarda başlangıç asit ve amin derişimleri 0,5 mol/L olarak sabitlenmiş, deneyler 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Sulu faz pH etkisi pH=1-1,76-3-4-5-6 değerlerinde incelenmiştir. Şekil 4.3 aspir yağı ve 1-oktanol ile çalışılan pH değerleri arasında en yüksek geri kazanım verimine sulu çözeltinin doğal pH değerinde (pH=1,76) ulaşıldığını göstermektedir. Artan sulu faz pH değeri ile birlikte ayırma veriminde azalma gözlenmiştir. Sulu faz pH=5 ve pH=6 değerinde laktik asit organik faza aktarılamamıştır. Azalan pH değerinde de ayırma veriminde gözle görülür azalma söz konusudur.

Gerek aspir yağı gerekse de 1-oktanol ile pH=5 ve pH=6'da ulaşılan sonuçlar bu pH değerlerinde sulu fazdaki laktik asidin tamamına yakınının iyonlarına ayrışmış halde olmasından kaynaklanmaktadır. Sulu faz pH değeri pH=1 olduğunda da özütleme veriminde düşüş söz konusudur. Bunun sulu fazın başlangıç pH değerini düşürmek için

eklenen hidroklorik asitten (HCl) ve onunla üçüncül aminin etkileşiminden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Organik faz çözücüsü 1-oktanol ile erişilen eğilimler aspir yağı ile elde edilenlerle benzerlik göstermiştir.

Sonuçlar literatürdeki bulgular ile uyum göstermektedir. Pek çok çalışmada belirtildiği gibi yüksek molekül ağırlıklı alifatik aminler özütleyici olarak kullanıldığında pH artışı ile birlikte geri kazanımda azalma görülmüştür. Bunun sebebi artan pH değerleri ile birlikte sulu fazda TOA ile organik faza transfer edilemeyen laktat iyonlarının artmasıdır. Yine pek çok çalışmada görüldüğü gibi bu çalışmada da en yüksek verime çözeltilinin doğal pH değerinde ulaşılmıştır (Martı ve ark., 2011; Martı ve Gürkan, 2015). Devam eden deneysel çalışmalarda kullanılan sulu fazların başlangıç pH değerleri ayarlanmamış ve tüm deneyler sulu fazların doğal pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4.3. Sıcaklık Etkisi



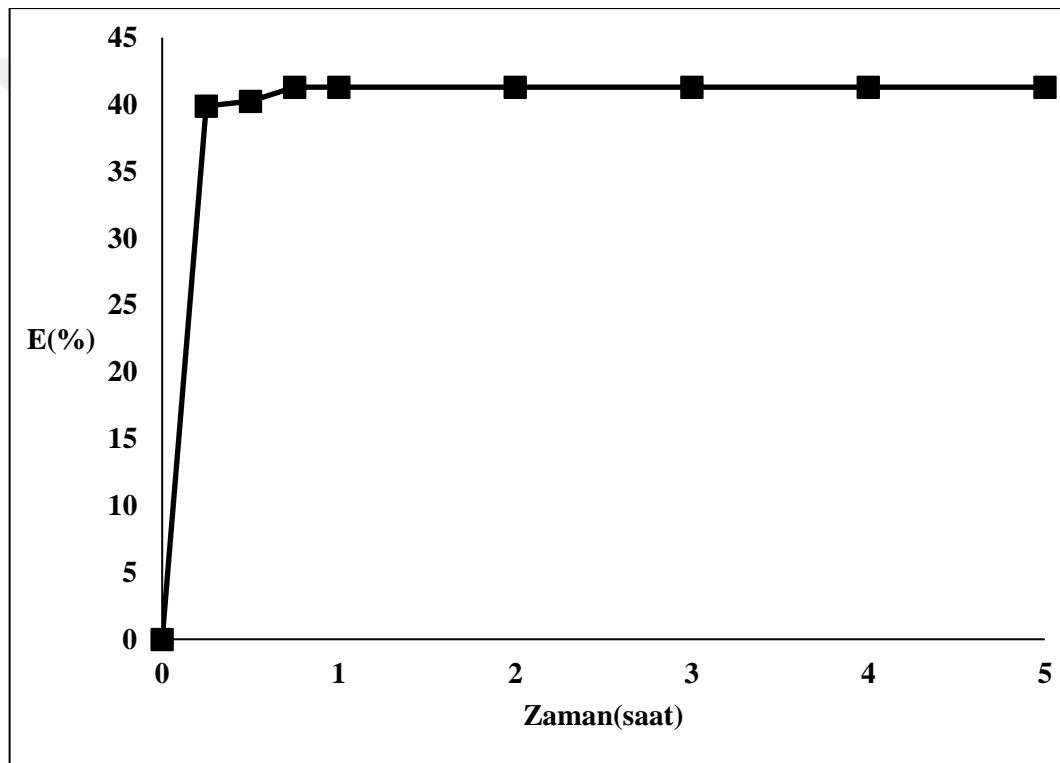
Şekil 4.4. Sıcaklığın laktik asidin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü: Aspir Yağı, [LA]₀=0,5 mol/L)

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda sulu faz LA derişimi 0,5 mol/L olarak sabit tutulurken organik fazda aspir yağı içindeki TOA derişimi 0,2-2,0 mol/L arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.4 sıcaklık artışıyla beraber tepkimeli özütleme veriminde genel olarak bir azalma olduğunu göstermektedir. Çalışılan tüm TOA derişimlerinde en yüksek verim 298 K da elde edilmiştir. Ayrıca gerçekleştirilen

deneylerde her sıcaklık için özütleyicinin en etkin olduğu değerlere 2,0 mol/L derişim seviyesinde erişilmiştir. Çalışmada 298 K, 318 K ve 338 K sıcaklıklarında ulaşılan en yüksek verimler sırasıyla %53,9, %49,1 ve %35,2 olarak bulunmuştur.

Literatürde de belirtildiği gibi tepkimeli özütleme işlemi ekzotermik bir süreçtir ve sıcaklık artışıyla beraber denge asit-amin kompleksi yönünün tersine döner (López-Garzón ve Straathof, 2014). Bu da girenlerin derişimini artırır ve asit-amin kompleksi oluşumunu düşürerek geri kazanım verimini olumsuz yönde etkiler. Bulgular literatürdeki sonuçlarla uyumludur (Martı, 2017).

4.4. Denge Süresinin Belirlenmesi

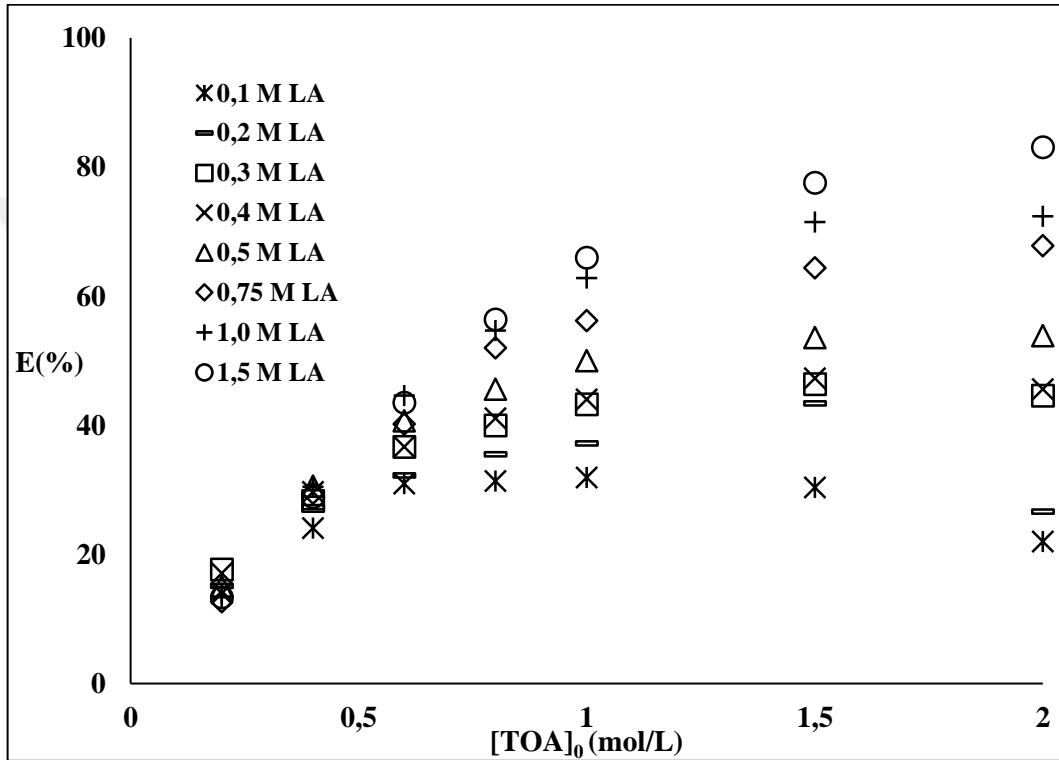


Şekil 4.5. Laktik asidin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi (Çözücü: Aspir Yağı, Özütleyici: TOA)

Denge süresinin belirlenmesi için yürütölmüş çalışmalarda gerek LA gerekse TOA derişimleri 0,6 mol/L olarak sabitlenmiştir. Çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilen deneylerde ortam sıcaklığı ve çalkalama hızı sırasıyla 298 K ve 150 rpm olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.5 sistemin 45 dakikada dengeye ulaştığını göstermektedir. Bu literatürdeki pek çok sonuç ile tutarlıdır (San-Martın ve ark., 1996).

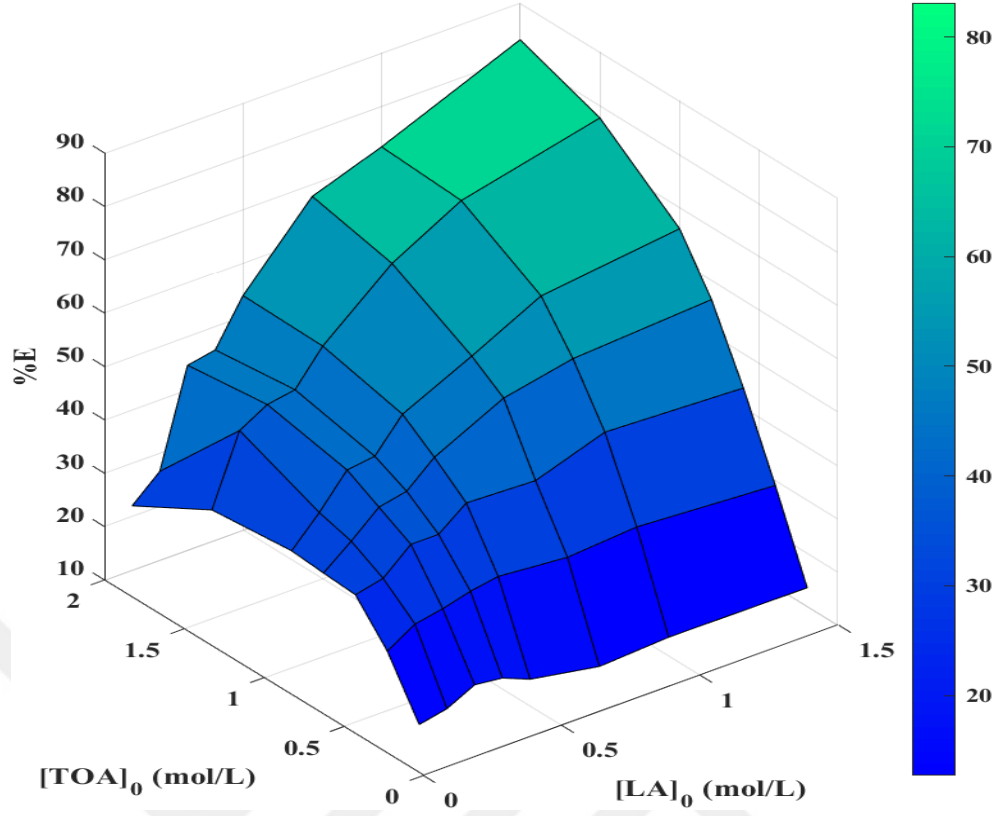
4.5. Derişim Etkisi

Çalışmada başlangıç LA ve TOA miktarlarının tepkimeli özütleme işlemine etkileri sırasıyla 0,1-1,5 mol/L ve 0,2-2,0 mol/L derişim aralıklarında incelenmiştir. Diğerler bölümlerde olduğu gibi deneyler 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında, sulu çözeltilerin pH değerlerinde fazların iki saat boyunca temas ettirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

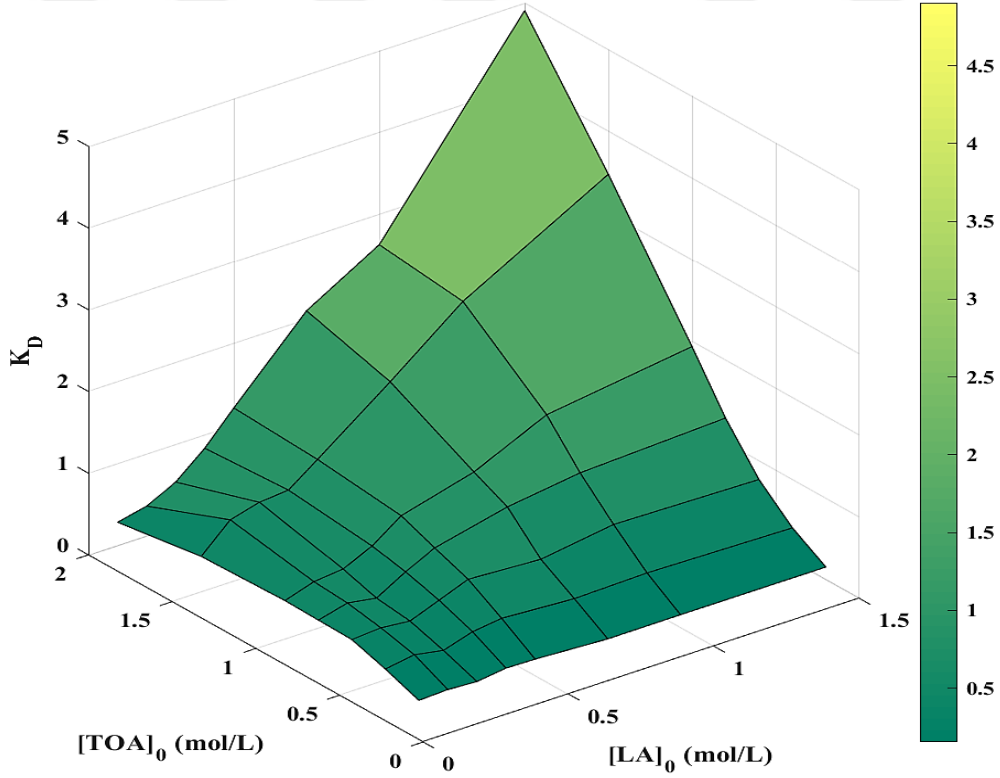


Şekil 4.6. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: Aspir Yağı)

Şekil 4.6-4.8 aspir yağının, Şekil 4.9-4.11 1-oktanolün organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı tepkimeli özütleme deneylerinde elde edilen bulguları göstermektedir. Şekil 4.6-4.8'e göre başlangıç LA derişiminin 0,1-0,4 mol/L olduğu durumlarda 1,5 mol/L TOA derişim seviyesine kadar artan özütleyici derişimi ile birlikte özütleme verimi artmıştır. Bu LA derişimlerinde, çalışılan en yüksek TOA derişiminde (2,0 mol/L) verimde az da olsa azalma gözlenmiştir. Bu eğilim daha yüksek LA derişimine (0,5-1,5 mol/L) sahip sulu çözeltilerde gözlenmemiş ve 0,1 mol/L'den 2,0 mol/L'ye artan TOA miktarı ile birlikte LA özütleme verimi istikrarlı bir şekilde artmıştır. Çalışılan en düşük LA (0,1 mol/L) ve TOA (0,2 mol/L) derişim seviyesinde %14 ($K_D=0,163$) özütleme



Şekil 4.7. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: Aspir Yağı)



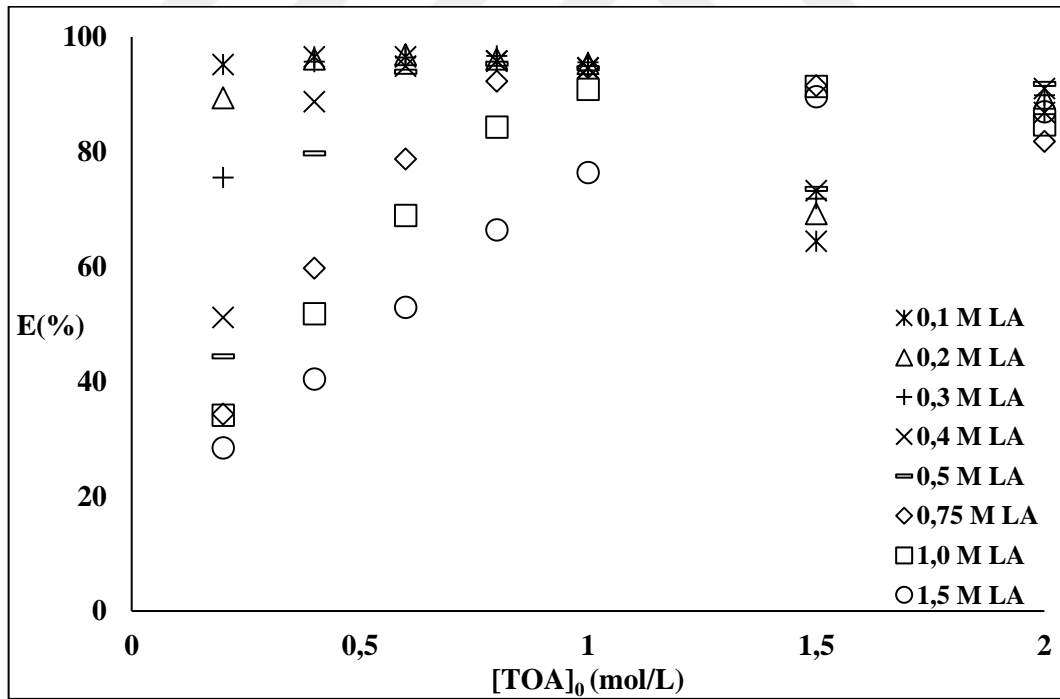
Şekil 4.8. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin dağılım katsayısına etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: Aspir Yağı)

verimi elde edilmiştir. Laktik asit derişimi sabit tutulurken amin derişiminin 1,0 mol/L ve 2,0 mol/L'ye çıkması ile birlikte verim ancak %31,9 veya %22'ye ($K_D=0,468$ ve $0,282$) çıkmıştır. Yani özütleyici derişimi 5-10 katına çıkarılıp ortamda özütlenmeye uygun LA olsa dahi verim ancak %18 veya %8 artmıştır. 0,2 mol/L LA ile ise farklı olarak, düşüş 1,0 mol/L TOA'da başlamamış ve 1,5 mol/L TOA ile en yüksek ayırma verimine (%43,4 $K_D=0,767$) ulaşılmıştır. Benzer şekilde 0,3 mol/L ve 0,4 mol/L LA derişim seviyelerinde de en yüksek geri kazanımlara 1,5 mol/L TOA ile erişilmiş ve bu değerler sırasıyla %46,4 ve %47,3 ($K_D=0,865$ ve $0,897$) olmuştur. Artan TOA derişimi (2,0 mol/L) ile birlikte bu LA derişimlerindeki düşüş ihmal edilebilir boyutlarda olmuş ve ayırma verimleri ancak sırasıyla %44,6 ve %45,6 ($K_D=0,805$ ve $0,837$)'ya düşmüştür.

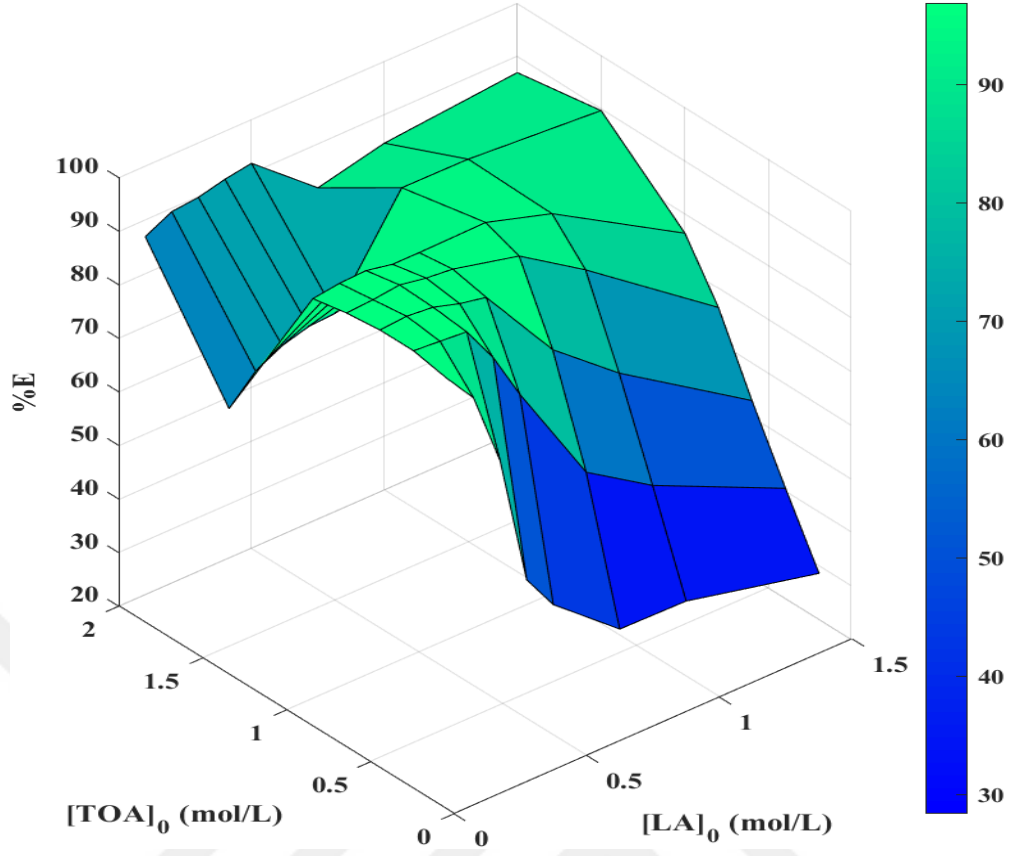
0,5 mol/L ve daha yüksek LA derişim seviyelerinde özütleyici miktarı ile birlikte özütleme verimindeki artışın daha istikrarlı ve kararlı olduğu gözlenmiştir. Bu aralıktaki derişimlere sahip tüm LA çözeltileri ile en yüksek ayırma verimine çalışılan en yüksek TOA derişimine (2,0 mol/L) sahip organik fazlar ile ulaşılmıştır. 0,5 mol/L ve 1,5 mol/L LA ile erişilen en yüksek geri kazanım yüzdeleri 2,0 mol/L TOA ile sırasıyla %53,9 ve %83,1 ($K_D=1,169$ ve $4,905$) olmuştur.

Şekil 4.6-4.8'de görüldüğü gibi artan asit derişimi ile birlikte %E ve K_D değerleri artmıştır. Bu sonuç tepkimeli özütleme literatüründe özellikle aktif çözücülerle elde edilen eğilimler ile farklılık hatta zıtlık göstermektedir (Yankov, 2004). Fakat bu sonuç ve eğilim literatürde bitkisel yağların organik faz seyrelticisi olarak kullanıldığı çalışmalarda elde edilenler ile benzerlik ve tutarlılık göstermektedir (Martı, 2017). Keshav ve diğerleri (2012) karboksilik asitlerin özellikle polar olmayan veya nispeten düşük polariteye sahip seyrelticilerde kuvvetli moleküler arası hidrojen bağları nedeniyle organik fazda dimer halde bulunabileceklerini belirtmişlerdir. Ayrıca alifatik hidrokarbonlar ve doğal yağlar gibi inert seyrelticilerin su ile karışmaması veya suda çok düşük çözünürlüğü sebebiyle fazların tamamen birbirleri ile temas edebilmesi için asit derişiminin yüksek olmasının olumlu etki edeceğini belirtmişlerdir. Yazarlara göre ortamdaki asit derişiminin yüksek olması asitlerdeki kompleks oluşturma isteğinin hem su hem çözücü tarafından desteklenmesini böylece yüksek özütleme verimlerine ulaşılmasını sağlamaktadır (Keshav ve ark., 2012). Literatürde bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı çalışmalar ile benzer ve tutarlı bir şekilde artan asit derişimi ile birlikte özütleme verimi artmıştır. Çalışmada elde edilen denge verileri ve eğilimleri yukarıdaki yorum ve açıklama ile bağlantılı olabilir.

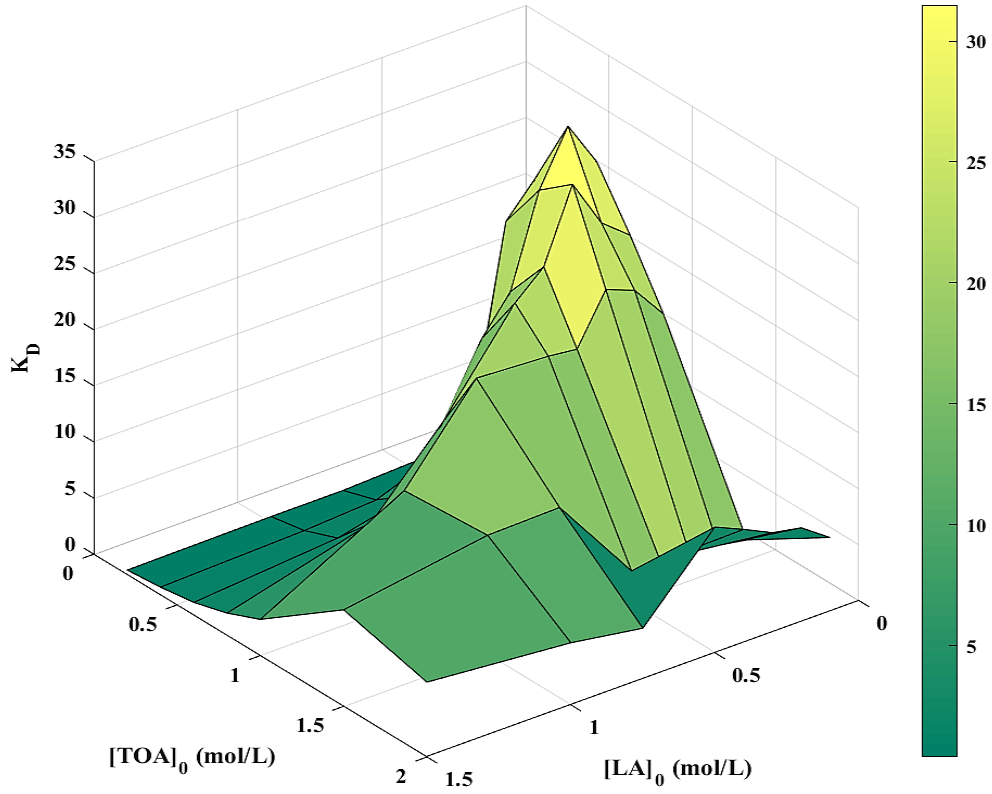
Organik faz çözücüsü olarak 1-oktanol kullanıldığında elde edilen bulgular Şekil 4.9- 4.11'de görülmektedir. 1-oktanol, asit-amin kompleks yapının organik fazda daha iyi çözünmesini sağlayan hidroksil grubuna sahiptir. Organik faz çözücüsünün protonu ve asit-amin kompleksi arasındaki etkileşimlerin ve bağların asit-amin kompleks yapının organik fazdaki kararlılığını dolayısıyla çözünürlüğünü artırdığı daha önce literatürde belirtilmiştir (Martı, 2011). Laktik asit derişimi etkisi en belirgin 0,2 mol/L TOA seviyesinde gözlenmiş ve artan LA derişimi ile birlikte özütleme verimi düşmüştür (Şekil 4.9). Artan TOA miktarı ile birlikte %E değerleri çeşitli LA derişimleri için birbirlerine yaklaşmıştır. Eğilimler genellikle 1,0 mol/L'ye kadar tutarlı eğilimler gösterse de en yüksek TOA derişimlerinde eğilimlerde farklılıklar gözlenmiştir. Buna bağlı olarak en yüksek geri kazanım yüzdeleri 0,6-1,0 mol/L TOA aralığında elde edilmiştir. En düşük asit (0,1 mol/L) derişim seviyesinde geri kazanım verimleri hemen hemen benzer değerlere (~%95) eşit olmuştur. 0,2 ve 0,3 mol/L LA derişim seviyelerinde geri kazanım verimleri sırasıyla %69,2-96,9 ve %71,8-96,7 ($K_D=2,25-31,49$ ve $2,55-29,039$) arasında değişmiştir.



Şekil 4.9. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (Çözücü: 1-oktanol)



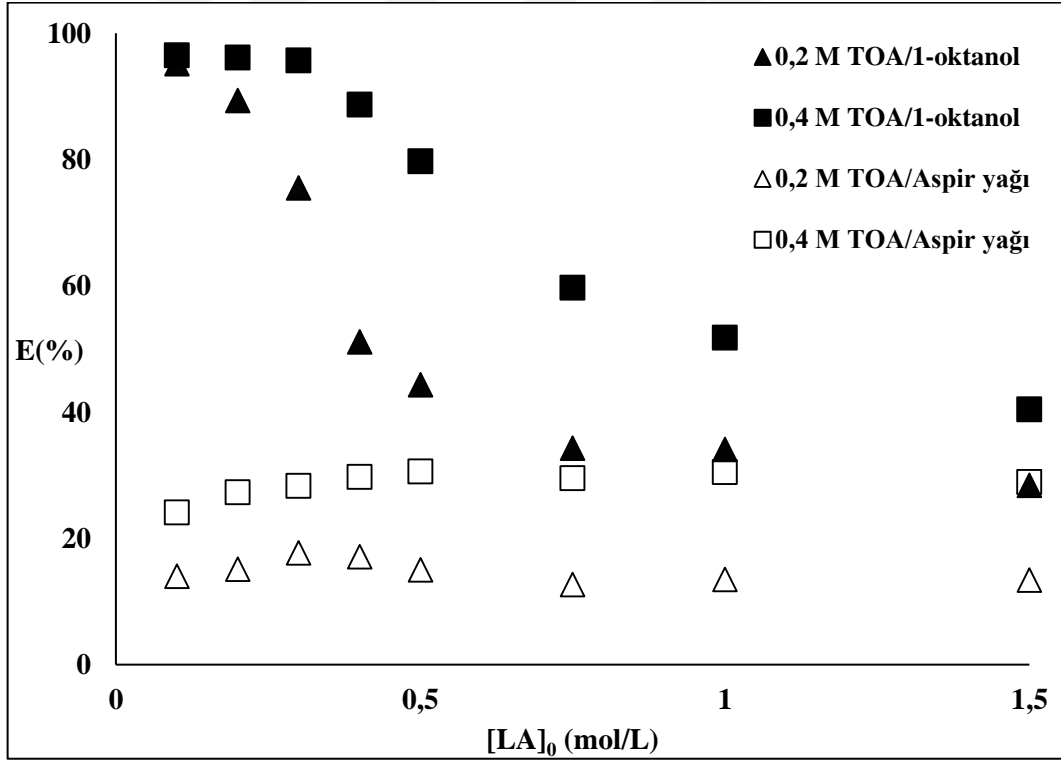
Şekil 4.10. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü:1-oktanol)



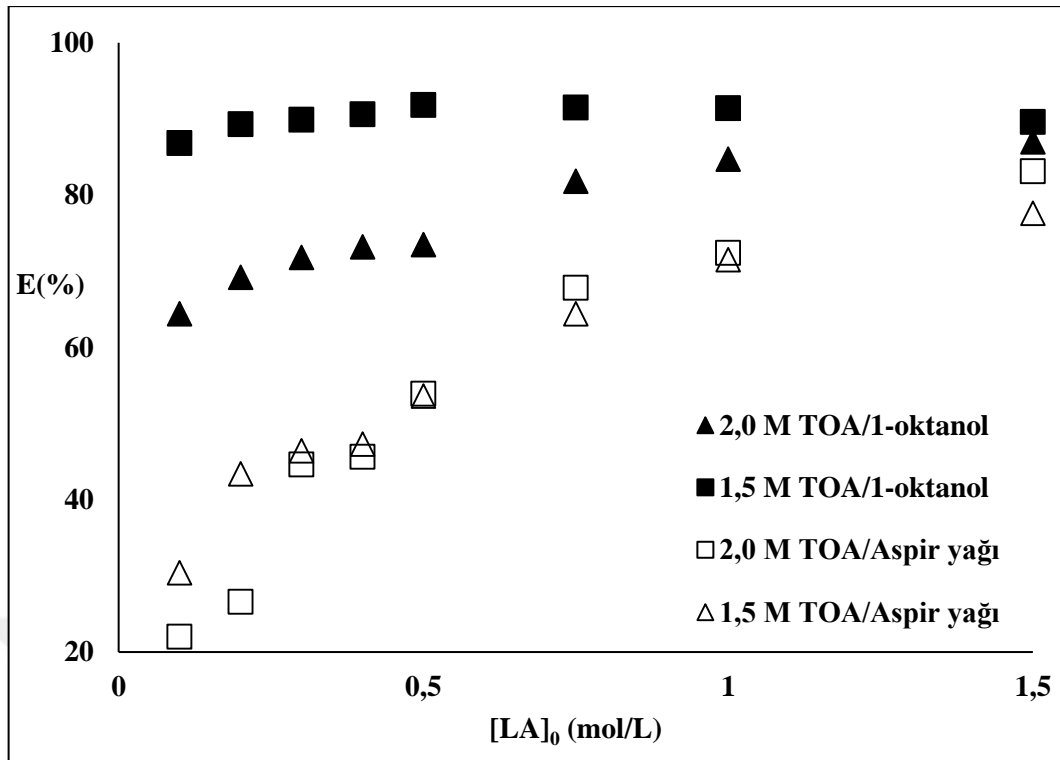
Şekil 4.11. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin laktik asit dağılım katsayısına etkisi (3-boyutlu gösterim) (Çözücü: 1-oktanol)

0,2 mol/L TOA ile 0,4'den 0,75 mol/L'ye artan LA derişimi ile geri kazanım veriminde düşüş hızlı iken 0,75-1,5 mol/L LA derişimi aralığında verim %28,2-34,3 ($K_D=0,394-0,523$) arasında değişmiştir. Çalışılan en yüksek TOA derişiminde 0,4-1,5 mol/L LA derişim aralığında geri kazanım verimleri %84,7-91,8 ($K_D=5,532-11,198$) arasında değişmiştir.

0,2-1,0 mol/L amin derişim aralığında LA miktarı artışı ile birlikte özütleme veriminde genel olarak azalma gözlenmiştir. Bu aralıkta ayırma yüzdeleri %28,2 ile %96,9 aralığında değişmiştir. Fakat 1,5 ve 2,0 mol/L TOA derişimlerinde 0,5-0,75 mol/L LA'ya kadar bunun tersi bir eğilim gözlenmiş ve artan asit derişimleri ile geri kazanım verimleri artmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi, başlangıç LA derişimine bağlı olmaksızın en yüksek geri kazanım verimleri 0,6-1,0 mol/L TOA derişim seviyelerinde elde edilmiştir. Çalışmada ulaşılan en yüksek ayırma yüzdesi %96,9 ($K_D=31,49$) olmuş, 0,2 mol/L LA ve 0,6 mol/L TOA derişim seviyelerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.12. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=0,2$ veya $0,4$ mol/L)



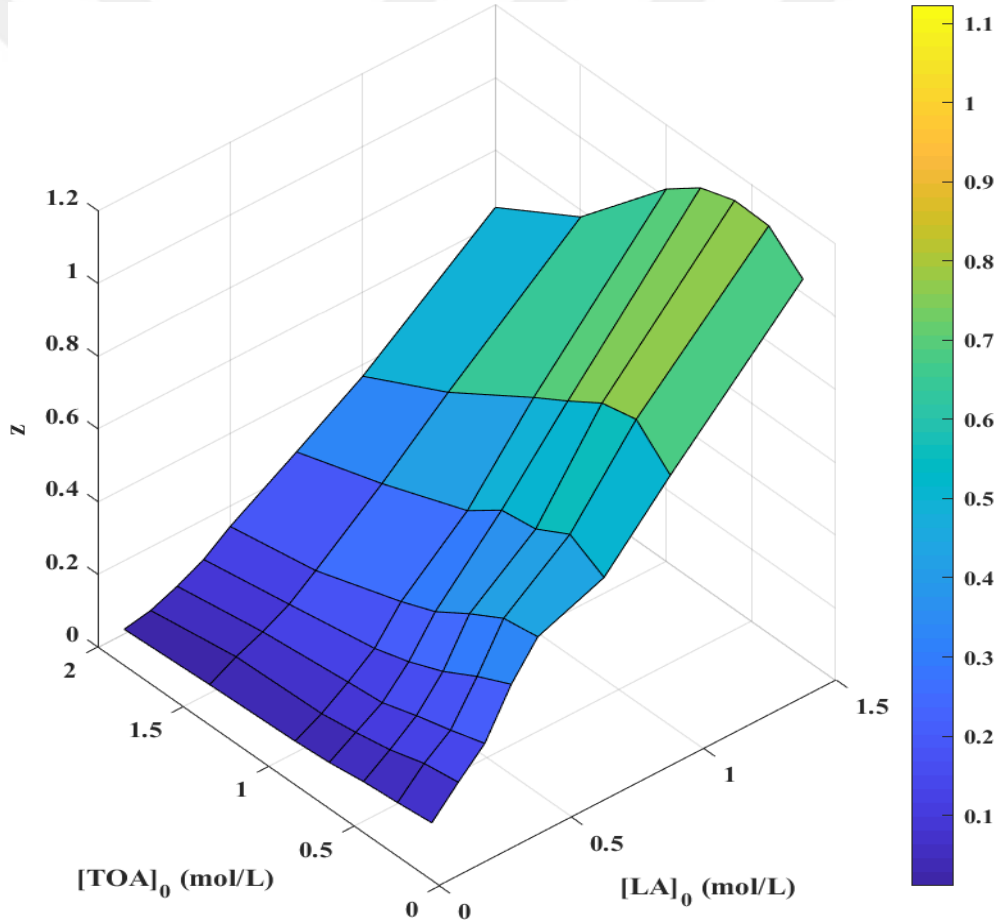
Şekil 4.13. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[TOA]_0=1,5$ veya $2,0$ mol/L)

Şekil 4.12’de 0,2 ve 0,4 mol/L; Şekil 4.13’te 1,5 ve 2,0 mol/L TOA ile aspirin yağı ve 1-oktanol kullanılarak elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Başlangıç LA derişimi ile ulaşılan eğilimlerin her iki organik faz seyreltici için kimi zaman farklı kimi zaman benzer olduğu açıkça görülmektedir. 1-oktanol ile elde edilen verimler genellikle hem düşük hem yüksek amin derişimlerinde aspirin yağı ile erişilenlerden daha yüksek olmuştur. Aradaki fark düşük LA derişimlerinde kayda değer ölçüde olmuştur. Fakat artan LA derişimi ile aradaki fark azalmış ve 1,5 mol/L LA derişim seviyesinde her iki seyreltici ile benzer veya yakın %E veya K_D değerlerine ulaşılmıştır. Şekil 4.12 ve 4.13 özellikle yüksek LA derişimlerinde çevre dostu seyreltici aspirin yağının toksik 1-oktanol yerine organik faz çözücüsü olarak kullanılabilceğini ortaya koymaktadır.

Yükleme oranı değeri, özütleyicinin organik faza asit yükleme derecesi veya kapasitesi olarak tanımlanabilir. Yükleme oranı değeri özütleyici ve asidin derişiminden etkilendiği gibi organik faz çözücüsünden de etkilenmektedir. Ayrıca yükleme oranı değeri asit ve amin arasında oluşan kompleks yapının sitokiyometri hakkında fikir verir. İyonlarına ayrışmamış karboksilik asit molekülleri alifatik aminler ile tepkimeye girebildikleri gibi alkoller, ketonlar ve eterler gibi aktif çözücüler ile de özütlenmektedirler (Martı ve ark., 2011). Bu nedenle, organik faz çözücüsü ile özütlenen asidin derişimi ($[HL]_c$) Eş. 4.1 kullanılarak hesaplanmalıdır. Bu sayede

özütleyici ile tepkimeye giren asit derişimi ($[HL]_{TOA}$) organik fazdaki toplam asit derişiminden ($[HL]_{org}$) çözücü tarafından tutulan asit derişiminin ($[HL]_ç$) çıkarılması ile hesaplanabilir. Eş. 4.1'deki v , seyreltici nin organik fazdaki hacim oranı ve $K_{D,ç}$, asidin fiziksel organik faz/sulu faz dağılım katsayısıdır. Düşük yükleme değerlerinde ($z < 1$) asit ve amin arasında sitokiyometrik olarak 1:1 kompleks yapısı oluşması beklenmektedir. Yüksek z değerlerinde ise ($z > 1$) n:1 asit-amin kompleks yapı(ları) oluşabilmektedir. Buradaki n değeri bir amin molekülü ile kompleks oluşturan asit molekülü sayısını ifade etmektedir.

$$[HL]_ç = \frac{K_{D,ç}[HL]_0}{(1+v*K_{D,ç})} \quad (4.1)$$

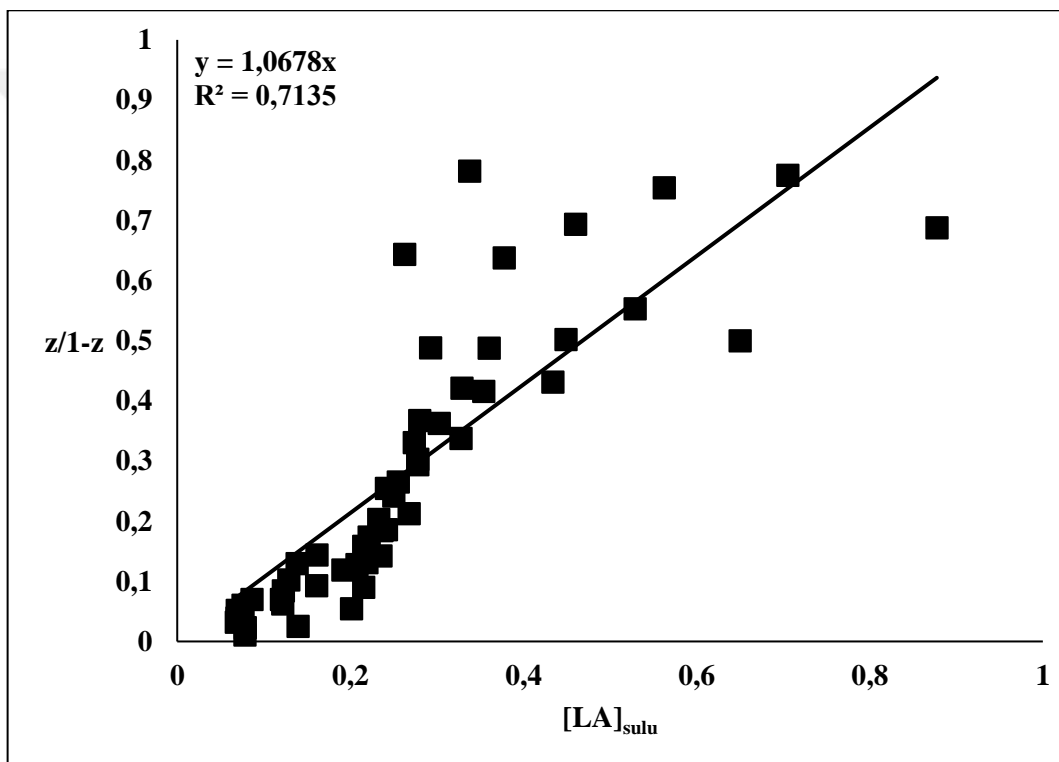


Şekil 4.14. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3-boyutlu gösterim)
(Çözücü: Aspir Yağı)

Organik faz çözücüsü olarak aspir yağının kullanıldığı çalışmalar ile elde edilen z değerleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. Fiziksel özütleme ile aspir yağı kullanılarak sulu fazdan LA geri kazanımı sağlanamamıştır. Bu nedenle yükleme değeri z hesaplanırken organik fazdaki asit derişiminin düzeltilmesine gerek yoktur. Tüm başlangıç LA derişimi

(0,1-1,5 mol/L) için TOA derişimi ile birlikte yükleme oranı değerleri azalmıştır. 0,1 mol/L laktik asit için yükleme değeri TOA ile birlikte 0,070'den 0,011'e azalmıştır. En yüksek başlangıç asit derişiminde (1,5 mol/L) yükleme oranı 0,644 ve 1,038 arasında değişmiştir.

Yükleme oranı değerlerinin genellikle bire yakın veya birden küçük olması sebebiyle tepkimeli özütleme sürecinde aspir yağı içerisinde oluşan kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 olduğu tahmin edilmektedir. Oluşan kompleks yapının kompleksleşme sabiti (K_E) Eş. 1.16 ve Şekil 4.15 kullanılarak $K_E=1,068$ olarak bulunmuştur.

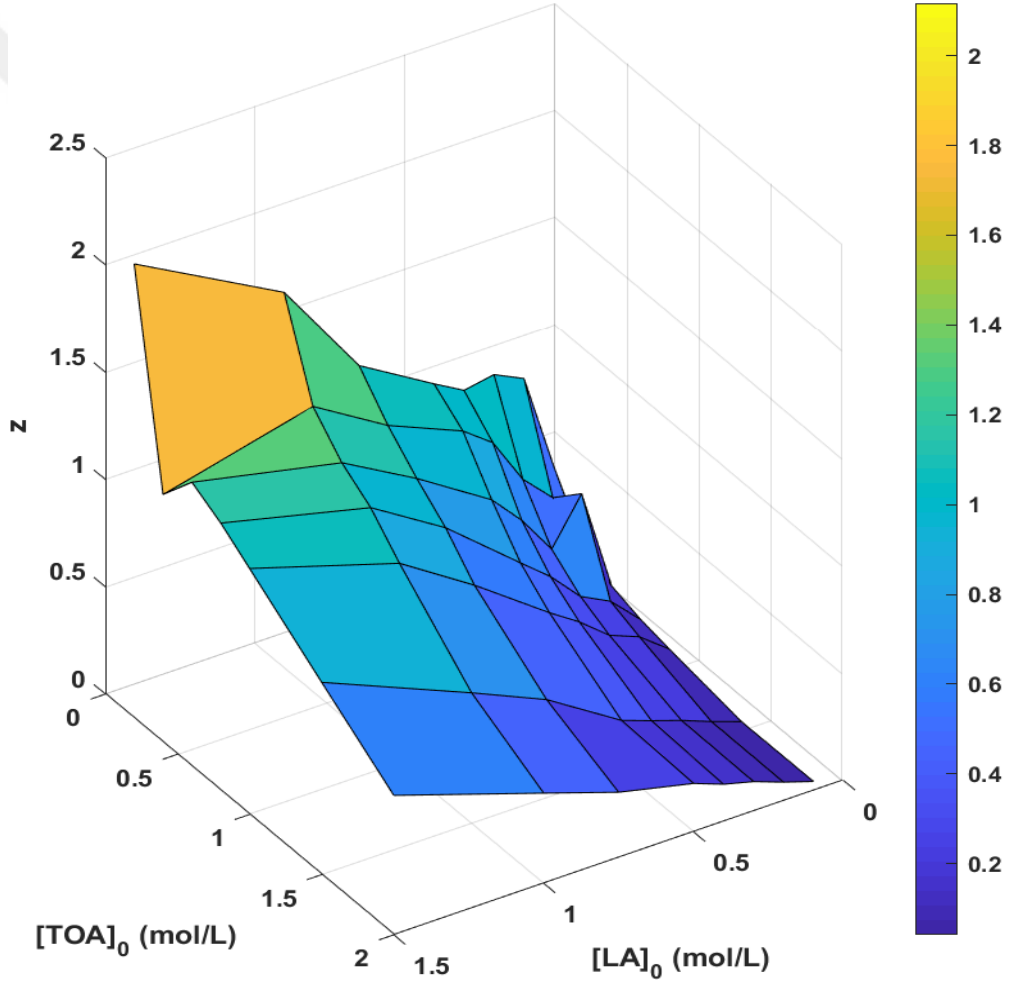


Şekil 4.15. Aspir yağı içindeki 1:1 asit-amin kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı

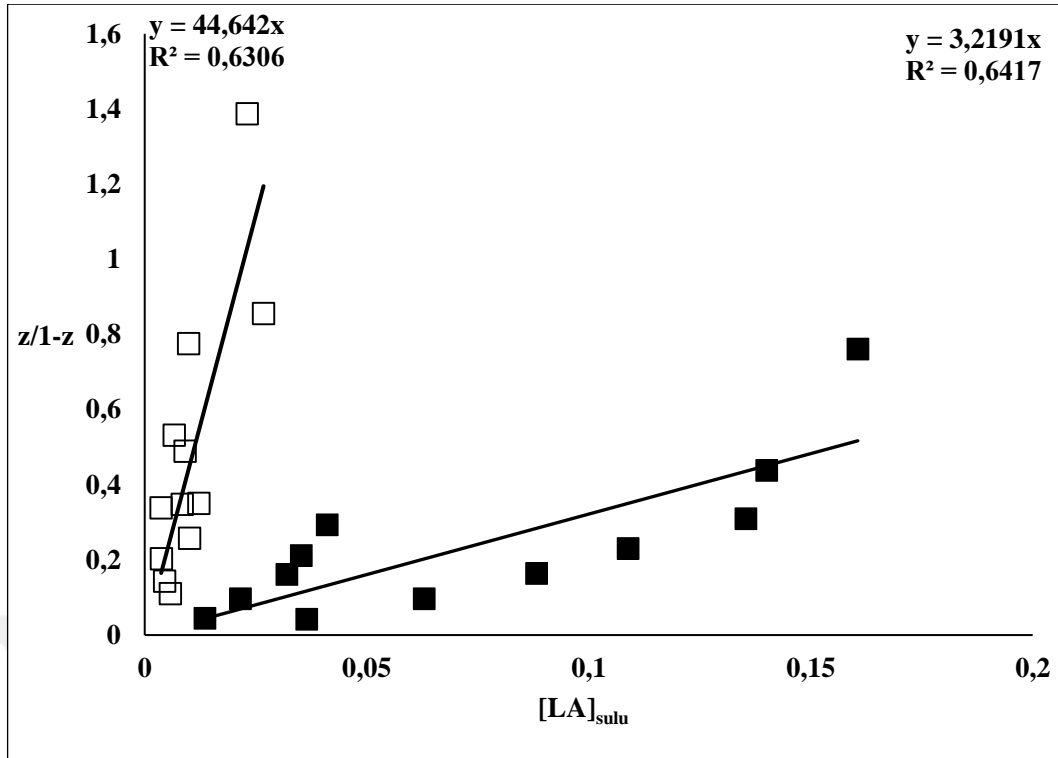
Organik faz çözücüsü olarak 1-oktanol kullanılan çalışmalar ile elde edilen z değerleri Şekil 4.16'da görölmektedir. Laktik asidin 1-oktanol ile fiziksel özütlenmesine ait $K_{D,ç}$ değeri 0,15 olarak hesaplanmıştır (Martı, 2010). Eşitlik 4.1 kullanılarak organik fazdaki asit derişiminden 1-oktanol tarafından transfer edilen laktik asit derişimi çıkarılarak özütleyici ile tepkimeye giren asit derişimi hesaplanmıştır. Buna göre de asit yükleme değeri hesaplanmıştır. Tüm başlangıç LA derişimleri (0,1-1,5 mol/L) için TOA derişimi ile birlikte yükleme oranı değerleri azalmıştır. 0,1 mol/L laktik asit için yükleme oranı TOA ile birlikte değeri 0,4994'ten 0,043'e azalmıştır. En yüksek başlangıç asit

derişiminde (1,5 mol/L) TOA derişimi ile birlikte yükleme oranı değeri 0,65-2,12 arasında değişmiştir.

Yükleme oranı değerlerinin genellikle 2 civarında ve 2'den küçük olması sebebiyle tepkimeli özütleme sürecinde 1-oktanol içerisinde oluşan kompleks yapının sitokiyometrisinin 1:1 veya 2:1 olduğu tahmin edilmektedir. Kompleks sabiti 1:1 için Eş. 1.16 ve Şekil 4.17 kullanılarak $K_E=44,64$ veya $K_E=3,22$ olarak bulunmuştur. Her iki değer de aspir yağı için bulunmuş değerden yüksektir. Modelin 2:1 sitokiyometriye sahip kompleks yapıya ait K_E değerlerini hesaplamak için veriler ile uyumlu olmadığı gözlenmiştir.



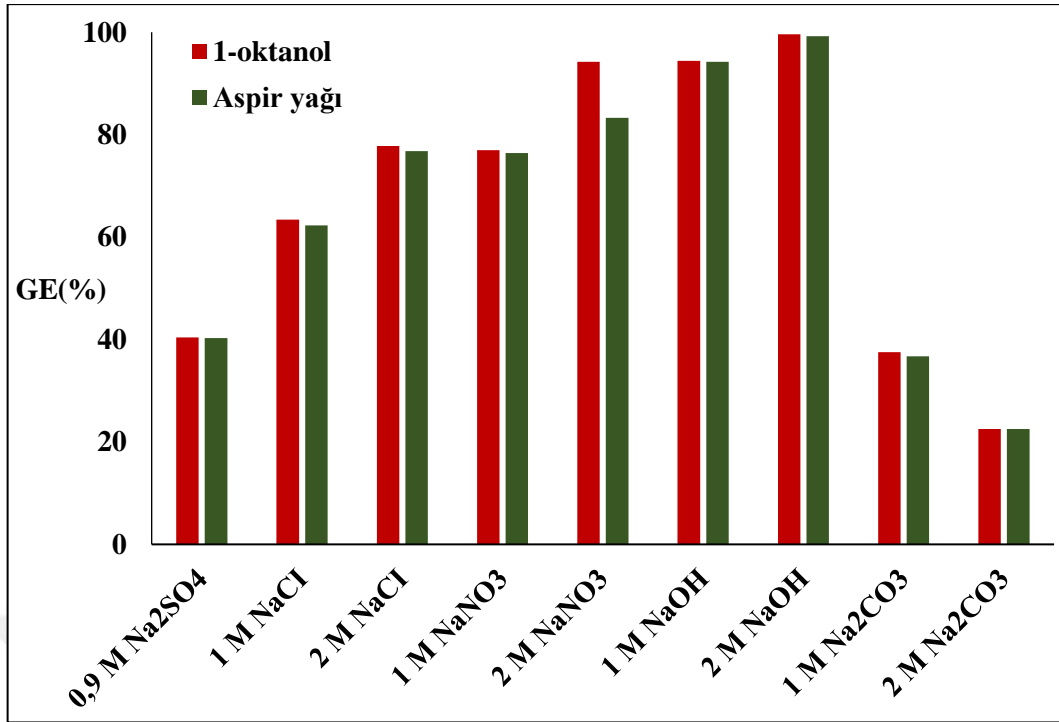
Şekil 4.16. Başlangıç LA ve TOA derişimlerinin yükleme oranı değerine etkisi (3-boyutlu gösterim)
(Çözücü: 1-oktanol)



Şekil 4.17. 1-oktanol içindeki 1:1 asit-amin kompleks yapısına ait K_E değerinin hesabı

4.6. Geri Özütleme

Tez çalışması kapsamında tepkimeli özütleme yönteminin ilk basamağında laktik asit başarılı bir şekilde birinci sulu fazdan organik faza transfer edilmiştir. İşlemden seyreltici olarak aspir yağının 1-oktanol yerine TOA ile birlikte kullanılabilmesi gösterilmiştir. Bunu takip eden aşamada TOA ile birlikte kompleks yapı oluşturmuş laktik asidin organik fazdaki asit-amin kompleks yapısından ayrılması veya alınması gerekmektedir. Bu sayede laktik asit uygulamalarda kullanılabilir hale kavuşurken laktik asitten arındırılmış organik faz, başka bir tepkimeli özütleme işleminde tekrar kullanılabilir hale gelir. Bu amaçla tez bünyesinde organik faz çözücüsü olarak aspir yağı veya 1-oktanol ve özütleyici olarak TOA kullanılarak özütlenen LA çeşitli geri özütleme ajanları (NaOH, NaCl, Na₂SO₄, Na₂CO₃ ve NaNO₃) vasıtasıyla organik fazdan ikinci bir sulu faza aktarılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda geri özütleyicilerle elde edilen geri kazanım verimleri karşılaştırılmıştır. Bu denemelerde kullanılan organik fazlar 1,5 mol/L LA derişimine sahip sulu fazlar ve 2,0 mol/L TOA derişimine sahip organik fazların teması sonucu elde edilmişlerdir. Elde edilen organik fazlar bir araya getirilip geri özütleme çalışmalarında kullanılan stok organik çözelti hazırlanmıştır. Geri özütleme mekanizması Eş. 4.2'deki gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 4.18. Geri özütleyici türü ve derişiminin laktik asidin organik fazdan geri özütlenmesine etkisi



Sulu fazlarda Na₂SO₄ hariç kullanılan tüm geri özütleme ajanlarının derişimleri 1 mol/L veya 2 mol/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözünme problemi sebebiyle Na₂SO₄ derişimi ancak 0,9 mol/L olmuştur. Şekil 4.18’de görüldüğü üzere en yüksek geri özütleme verimine NaOH ile ulaşılmıştır. Kullanılan ajanların geri özütleme verimleri kıyaslandığında organik faz çözücü türü veya geri özütleyici derişiminden bağımsız olarak sıralama NaOH>NaNO₃>NaCl>Na₂SO₄>Na₂CO₃ şeklinde olmuştur. NaCl, NaNO₃ ve NaOH için artan geri özütleyici derişimi ile birlikte geri özütleme yüzdesi de az da olsa artmıştır. 1 mol/L ve 2 mol/L NaOH sulu çözeltileri ile organik fazdaki laktik asidin sırasıyla %94 ve %99’dan fazlası ikinci sulu faza aktarılabilmiştir.

Sonuçlar aspirin yağı ve 1-oktanol için karşılaştırıldığında; 2,0 M NaNO₃ haricindeki tüm durumlarda elde edilen değerlerin her iki organik faz çözücüsü için hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. 2,0 M NaNO₃ ile 1-oktanol kullanıldığında geri özütleme verimi yaklaşık %10 daha yüksek olmuştur. Fakat diğer tüm durumlarda aradaki fark ihmal edilebilir ölçülerde olmuştur. Diğer bir deyişle geri özütleme yüzdesi organik faz çözücü türünden etkilenmemiş veya ihmal edilebilir ölçülerde etkilenmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak geri özütleme işlemi sırasında özütleyici olarak NaOH

kullanıldığında organik fazdaki laktik asidin hemen hemen tamamının ikinci sulu faza transfer edilebileceği görölmektedir.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezinde laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile sulu çözeltilerden geri kazanımı sırasında bitkisel yağların toksik organik çözücüler yerine organik faz seyrelticisi olarak kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan laktik asidin sulu çözeltileri laboratuvar ortamında hazırlanmıştır. Özütleyici olarak bir üçüncül amin türü olan trioktilamin (TOA) kullanılmıştır. Bitkisel yağlar ile elde edilen sonuçlar 1-oktanol ile elde edilenlerle kıyaslanmıştır. Çalışmada sekiz farklı bitkisel yağ test edilmiş ve elde edilen verim değerlerinin birbirlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Çevre dostu seyrelticiler arasında en yüksek geri kazanım verimlerine aspir yağı ile ulaşılmıştır. Başlangıç sulu faz pH değerinin özütleme verimine önemli etkisinin olduğu görülmüştür. En yüksek ayırma yüzdelerine sulu çözeltilerin doğal pH değeri olan pH=1,76'da erişilmiştir. Artan pH değeri ile birlikte özütleme verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bu eğilim kullanılan her iki organik faz çözücüsü (aspir yağı ve 1-oktanol) için de net bir şekilde görülmüştür. Kinetik deneyler sistemin 45 dakikada dengeye ulaştığını göstermiştir. Sıcaklık artışı özütleme sürecini olumsuz yönde etkilemiştir.

Derişim etkisinin incelendiği çalışmalarda derişim etkisi organik faz çözücü türüne göre farklılık göstermiştir. Literatürde bitkisel yağların organik faz çözücüsü olarak kullanıldığı çalışmalar ile benzer ve tutarlı bir şekilde artan asit derişimi ile birlikte özütleme verimi artmıştır. 1-oktanol ile elde edilen verimler genellikle hem düşük hem yüksek amin derişimlerinde aspir yağı ile erişilenlerden daha yüksek olmuştur. Bunun sebebi olarak organik faz çözücüsünün protonu ve asit-amin kompleksi arasındaki etkileşimlerin ve bağların asit-amin kompleks yapının organik fazdaki kararlılığını dolayısıyla çözünürlüğünü artırdığı daha önce literatürde belirtilmiştir. Yükleme oranı değerlerinin aspir yağı kullanıldığında 1 civarında veya 1'den düşük olduğu, 1-oktanol kullanıldığında 2 civarında veya 2'den düşük olduğu görülmüştür. Buna göre asit-amin kompleks yapının sitokiyometrisinin aspir yağı içerisinde 1:1 olabileceği tahmin edilmiştir.

Organik faza aktarılan laktik asit, takip eden aşamada çeşitli geri özütleyiciler kullanılarak ikinci sulu faza transfer edilmeye çalışılmıştır. En yüksek geri özütleme verimine NaOH ile ulaşılmıştır. Kullanılan geri özütleyicilerin ayırma verimleri karşılaştırıldığında sıralama $\text{NaOH} > \text{NaNO}_3 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ şeklinde olmuştur.

Geri özütleme yüzdesi organik faz çözücüsü türünden etkilenmemiş veya ihmal edilebilir ölçülerde etkilenmiştir. Bulgular geri özütleme işlemi sırasında özütleyici olarak NaOH kullanıldığında organik fazdaki laktik asidin hemen hemen tamamının ikinci sulu faza transfer edilebileceğini göstermiştir.

Sonuçlar laktik asidin tepkimeli özütleme yöntemi aracılığı ile sulu çözeltilerden geri kazanımında bitkisel yağların organik faz seyrelticisi olarak zehirli organik çözücüler yerine kullanılabilmesini açıkça ortaya koymaktadır. Çalışmada sentetik olarak hazırlanmış ve yalnızca laktik asit içeren sulu çözeltiler kullanılmış olsa da elde edilen sonuçlar fermantasyon ortamından geri kazanım sürecine de ışık tutma potansiyeli taşımaktadır. Yüksek lisans tezinde elde edilen sonuçlar ile birlikte laktik asidin tepkimeli özütlenmesi için daha çevre dostu ve daha düşük maliyetli bir süreç önerilmiştir.

5.2. Öneriler

Laktik asit endüstride en çok ve en yaygın kullanılan karboksilik asitlerden biridir. Önümüzdeki yıllarda biyobozunur polimerlerin kullanımının artması ve yaygınlaşması ile birlikte laktik asit ve üretimi daha çok önem kazanacaktır. Bu da geri kazanım çalışmalarının önemini artırmaktadır. Çevre dostu ve kolay uygulanabilir olmasının yanında düşük maliyet ve enerji gereksinim avantajlarına sahip olan tepkimeli özütleme yöntemi laktik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımı için tercih edilen yöntemlerden biridir. Organik faz kimyasallarının yüksek toksik etkisi yöntemin dezavantajıdır. Bu yüksek lisans tezi ile birlikte bitkisel yağlar gibi çevre dostu organik faz seyrelticilerinin organik çözücüler yerine tepkimeli özütleme işlemlerinde kullanılabilmesi gösterilmiştir. Çalışmada sentetik laktik asit çözeltileri kullanılmıştır. Bir sonraki adım olarak laktik asidin fermantasyon ile üretim çözeltilerinin çalışmalarda kullanılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdel-Rahman, M. A., Tashiro, Y. ve Sonomoto, K., 2013, Recent advances in lactic acid production by microbial fermentation processes, *Biotechnol Advances*, 31 (6), 877-902.
- Açan, B., 2003, Equilibrium studies on the reactive extraction of lactic acid from fermentation broth, Master, *The Middle East Technical University*, 125.
- Ahuja, S., 2003a, Simple separation methods, In: Chromatography and Separation Science, Eds: Ahuja, S., p. 17-35.
- Ahuja, S., 2003b, Relating chromatography to separations, In: Chromatography and Separation Science, Eds, p. 1-16.
- Ameen, S. M. ve Caruso, G., 2017, Chemistry of Lactic Acid, In: Lactic Acid in the Food Industry, Eds: Parisi, S.: Springer, p. 1-15.
- Anastas, P. T. ve Hammond, D. G., 2016, Case Studies-Green Chemistry in Practice, In: Inherent Safety at Chemical Sites Reducing Vulnerability to Accidents and Terrorism Through Green Chemistry, Eds: Elsevier, p. 23-118.
- Anonim, 2019, Tatlı Badem Yağı[Online], <http://bitem.bezmialem.edu.tr/images/tatli-badem.pdf> [Ziyaret Tarihi: 30 Nisan 2019].
- Anonymous, 2018a, Lactic acid[Online]. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lactic-acid#section=Spectral-Information> [Ziyaret Tarihi: 10 Ağustos 2018].
- Anonymous, 2018b, Canola [Online], <https://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/canola> [Ziyaret Tarihi: 1 Aralık 2018]
- Anonymous, 2018c, A Short Discussion of the Chemistry of Fatty Acids – Linoleic and Alpha-Linolenic Acids[Online], <http://www.sowinglife.com/budwig-diet-science/3/> [Ziyaret Tarihi: 1 Aralık 2018].
- Anonymous, 2019a, Tri-n-octylamine[Online]. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3767854.htm [Ziyaret Tarihi: 26 Mayıs 2019].
- Anonymous, 2019b, 1-octanol[Online], <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-octanol> [Ziyaret Tarihi: 25 Mayıs 2019].
- Anonymous, 2019c, Advantages and Disadvantages of Chromatography [Online], <http://frndzzz.com/advantages-and-disadvantages-of-chromatography> [Ziyaret Tarihi: 20 Şubat 2019].
- Apetrei, C. ve Apetrei, I. M., 2015, Corn And Coconut Oil Antioxidant Properties, Uses And Health Benefits, *Nova Science*, p. 240.
- Asbridge, D. D., 1995, Soybeans vs. Other Vegetable Oils as a Source of Edible Oil Products, In: Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization, Eds: Erickson, D. R., *Academic Press and AOCS Press*, p. 1-8.
- Baker, R. W., 2000, Membrane Separation, *Encyclopedia of Seperation Science*, 189-210.
- Bart, H.-J., 2001, Reactive Extraction, *Springers*, p. 210.
- Bayazit, Ş. S., İnci, İ. ve Uslu, H., 2011a, Adsorption of lactic acid from model fermentation broth onto activated carbon and Amberlite IRA-67, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (5), 1751-1754.
- Bayazit, Ş. S., Uslu, H. ve İnci, İ., 2011b, Comparison of the Efficiencies of Amine Extractants on Lactic Acid with Different Organic Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56, 750-756.

- Berk, Z., 2013, Extraction, In: Food Process Engineering and Technology, Eds, p. 287-309.
- Berk, Z., 2018, Adsorption and ion exchange, In: Food Process Engineering and Technology, Eds, Elsevier, p. 289-310.
- Bi, W., Zhou, J. ve Row, K. H., 2011, Solid phase extraction of lactic acid from fermentation broth by anion-exchangeable silica confined ionic liquids, *Talanta*, 83 (3), 974-979.
- Bizek, V., Horacek, J., Rericha, R. ve Kousova, M., 1992, Amine extraction of hydroxycarboxylic acids. 1. Extraction of citric acid with 1-octanol/n-heptane solutions of trialkylamine, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 31 (6), 1554-1562.
- Büyükkileci, A. O. ve Harsa, S., 2004, Batch production of L(+) lactic acid from whey by *Lactobacillus casei* (NRRL B-441), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 1036-1040.
- Can, C. E., 2018, İtakonik asidin anyonik reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımı, Master, *Selçuk Üniversitesi*, 111.
- Chang, S. H., 2014, Vegetable oil as organic solvent for wastewater treatment in liquid membrane processes, *Desalination and Water Treatment*, 52, 88-101.
- Chang, S. H., 2016, Waste cooking oil-based organic solvent as a potential green and low-cost solvent for metal extraction, *Int'l Journal of Research in Chemical*, 3 (1), 34-36.
- Chawong, K. ve Rattanaphanee, P., 2011, n-Butanol as an extractant for lactic acid recovery, *Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 5 (8), 733-736.
- Choudhury, B., Basha, A. ve Swaminathan, T., 1998, Study of Lactic Acid Extraction with Higher Molecular Weight Aliphatic Amines, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72, 111-116.
- Coşkun, Ö., 2016, Separation techniques: Chromatography, *North Clin İstanbul*, 3 (2), 156-160.
- Crocker, K., 2012, Chemistry of Carboxylic Acid, In: Carboxylic Acid, Eds, 1st, *Research World*, p. 123.
- Cseri, L., Razali, M., Pogany, P. ve Szekely, G., 2017, Organic Solvents in Sustainable Synthesis and Engineering, In: Green Chemistry, Eds: Török, B. ve Dransfield, T.: Elsevier, p. 513-553.
- Cuatrecasas, P., Wilchek, M. ve Anfinsen, C. B., 1968, Selective Enzyme Purification by Affinity Chromatography, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 61 (2), 636-643.
- Datta, D., Kumar, S. ve Uslu, H., 2015, Status of the Reactive Extraction as a Method of Separation, *Journal of Chemistry*, 2015, 1-16.
- Dave, S. M., Patil, S. S. ve Suresh, A. K., 1997, Ion exchange for product recovery in lactic acid fermentation, *Separation Science and Technology*, 32 (7), 1273-1294.
- Djas, M. ve Henczka, M., 2018, Reactive extraction of carboxylic acids using organic solvents and supercritical fluids: A review, *Separation and Purification Technology*, 201, 106-119.
- Gao, C., Ma, C. ve Xu, C., 2011, Biotechnological routes based on lactic acid production from biomass, *Biotechnology Advances*, 20 (6), 930-939.
- Gazete, R., 2012, *Resmi Gazete*, 29 (28262).
- Gerberding, S. J. ve Byers, C. H., 1998, Preparative ion-exchange chromatography of proteins from dairy whey, *Journal of Chromatography A*, 808 (1-2), 141-151.

- Grompone, M. A., 2005, Sunflower Oil, In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Eds: Shahidi, F., 6th: John Wiley & Sons, p. 655-730.
- Haan, d., A. B., ve Bosch, H., 2013, Industrial separation processes : fundamentals, Walter de Gruyter GmbH, p. 372.
- Hall, C., 2016, Overview of the Oilseed Safflower (*Carthamus tinctorius* L.), *Reference Module in Food Science*, 1-5.
- Hamamcı, H. ve Ryu, D. D. Y., 1994, Production of L(+)-lactic acid using immobilized rhizopus oryzae reactor performance based on kinetic model and simulation, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 44, 125-133.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69 (4), 235-253.
- Han, D. H. ve Hong, W. H., 1996, Reactive extraction of lactic acid with trioctylamine/methylene chloride/n-hexane, *Separation Science and Technology*, 31 (8), 1123-1135.
- Hanson, C., 1971, Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, Pergamon Press, p. 600.
- Harington, T. ve Hossain, M. M., 2008, Extraction of lactic acid into sunflower oil and its recovery into an aqueous solution, *Desalination*, 218 (1-3), 287-296.
- Harris, D. C., 2008, Exploring Chemical Analysis, *W. H. Freeman and Company*, Clancy Marshall, p. 625.
- Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J. ve Randall, J., 2005, Polylactic acid technology, In: Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Eds, *Taylor & Francis*, p. 51.
- Hironaka, M., Hirata, M., Takanashi, H., Hano, T. ve Miura, S., 2001, Kinetics of lactic acid extraction with quaternary ammonium salt, *Separation Science and Technology*, 36 (13), 2927-2943.
- Holten, C. H., 1971, Lactic Acid; Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives, *Germany*, Springer-Verlag, p. 566.
- Hong, Y. K., Hong, W. H. ve Han, D. H., 2001, Application of Reactive Extraction to Recovery of Carboxylic Acid, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 6.
- Hussein, H. S. ve Shinde, S. N., 2012, Optimum parameters for reactive extraction of lactic acid by using diethyl ether as a diluent, *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 3 (1), 234-236.
- Hwang, L. S., 2005, Sesame Oil, In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Eds: Shahidi, F., *John Wiley & Sons*, p. 537-576.
- İnci, İ., Hasdemir, M., Bilgin, M. ve Aydın, A., 2000, Laktik Asitin Alamin-336 ie Çeşitli Seyreltici Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyonunun İncelenmesi, *Tr J Engin Environ Sci*, 24, 45-51.
- Juang, R.-S. ve Huang, R.-H., 1997, Equilibrium studies on reactive extraction of lactic acid with an amine extractant, *The Chemical Engineering Journal*, 65, 47-53.
- Kahya, E., Bayraktar, E. ve Mehmetoğlu, Ü., 2001, Optimization of Process Parameters for Reactive Lactic Acid Extraction, *Turk J Chem*, 25, 223-230.
- Kaisrajan, S. ve Ngouajio, M., 2012, Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review, *Agron. Sustain. Dev.*, 32, 501-529.
- Kar, A., Bagde, A., Athankar, K. K., Wasewar, K. L. ve Shende, D. Z., 2017, Reactive extraction of acrylic acid with tri-n-butyl phosphate in natural oils, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92 (11), 2825-2834.
- Katalin, B.-B., 2000, Membrane separation processes, *Integration of Membrane Processes into Bioconversions*, 3-7.

- Kavas, G., Çelikel, N. ve Kınık, Ö., 2005, D(-) ve L (+) Laktik Asidin fizyolojik önemi[Online], <http://www.dunyagida.com.tr/haber/d-ve-l-laktik-asidin-fizyolojik-onemi/1767> [Ziyaret Tarihi: 10 Ağustos 2017].
- Kertes, A. S. ve King, C. J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnol Bioeng*, 28 (2), 269-282.
- Keshav, A., Wasewar, K. L. ve Chand, S., 2009, Reactive extraction of propionic acid using tri-n-octylamine, tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as diluent, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 84 (4), 484-489.
- Keshav, A., Norge, P. ve Wasewar, K. L., 2012, Reactive extraction of citric acid using tri-n-octylamine in nontoxic natural diluents: part 1--equilibrium studies from aqueous solutions, *Appl Biochem Biotechnol*, 167 (2), 197-213.
- Kislik, V. S., 2012, Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches, *Elsevier*, Elsevier, p. 555.
- Komesu, A., Oliveira, J. A. R. d., Martins, L. H. d. S., Wolf Maciel, M. R. ve Maciel Filho, R., 2017, Lactic acid production to purification: A review, *BioResources*, 12 (2), 4364-4383.
- Krzyzaniak, A., Schuur, B. ve de Haan, A. B., 2014, Equilibrium studies on lactic acid extraction with N,N-didodecylpyridin-4-amine (DDAP) extractant, *Chemical Engineering Science*, 109, 236-243.
- Kucera, J., 2015, Reverse Osmosis Industrial Processes and Applications, *Wiley*, p. 472.
- Kumar, S. ve Babu, B. V., 2008a, Separation of carboxylic acids from waste water via reactive extraction, *International Convention on Water Resources Development and Management*.
- Kumar, S. ve Babu, B. V., 2008b, Process Intensification for Separation of Carboxylic Acids from Fermentation Broths using Reactive Extraction, *Journal of Future Engineering and Technology*, 3, 21-28.
- Kumar, S., Mavely, T. R. ve Babu, B. V., 2010, Reactive Extraction of Carboxylic Acids (Butyric-, Lactic-, Tartaric-, Itaconic- Succinic- and Citric Acids) using Tri-n-Butylphosphate (TBP) Dissolved in 1-Dodecanol and n-Octane (1:1 v/v), *Proceedings of International Symposium & 63rd Annual Session of IChE in Association with International Partners (CHEMCON-2010)*, 1-8.
- Kyuchoukov, G., Marinova, M., Molinier, J., Albet, J. ve Malmay, G., 2001, Extraction of Lactic Acid by Means of a Mixed Extractant, *Ind. End. Chem. Res.*, 40, 5635-5639.
- Kyuchoukov, G., Labbaci, A., Albet, J. ve Molinier, J., 2006, Simultaneous Influence of Active and "Inert" Diluents on the Extraction of Lactic Acid by Means of Tri-n-octylamine (TOA) and Tri-iso-octylamine (TIOA), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 503-510.
- Kyuchoukov, G. ve Yankov, D., 2012, Lactic Acid Extraction by Means of Long Chain Tertiary Amines: A Comparative Theoretical and Experimental Study, *Ind. End. Chem. Res.*, 51 (26), 9117-9122.
- Labbaci, A., Kyuchoukov, G., Albet, J. ve Molinier, J., 2010, Detailed Investigation of Lactic Acid Extraction with Tributylphosphate Dissolved in Dodecane, *J. Chem. Eng. Data.*, 55, 228-233.
- López-Garzón, C. S. ve Straathof, A. J. J., 2014, Recovery of carboxylic acids produced by fermentation, *Biotechnology Advances*, 32 (5), 873-904.
- Lux, S. ve Siebenhofer, M., 2012, Investigation of liquid-liquid phase equilibria for reactive extraction of lactic acid with organophosphorus solvents, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88 (3), 462-467.

- Malmary, G., Albet, J., Putranto, A., Hanine, H. ve Molinier, J., 2000, Recovery of aconitic and lactic acids from simulated aqueous effluents of the sugar-cane industry through liquid-liquid extraction, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 75, 1169-1173.
- Marinova, M., Kyuchoukov, G., Albet, J., Molinier, J. ve Malmary, G., 2004, Separation of tartaric and lactic acids by means of solvent extraction, *Separation and Purification Technology*, 37 (3), 199-207.
- Martı, M. E., 2010, Reactive extraction of pyruvic acid from aqueous single and mixed acid solutions, Ph. D., *Middle East Technical University*, 149.
- Martı, M. E., Gürkan, T. ve Doraiswamy, L. K., 2011, Equilibrium and kinetic study as on reactive extraction of pyruvic acid with trioctylamine in 1-octanol, *Ind. End. Chem. Res.*, 50, 13518-13525.
- Martı, M. E. ve Gürkan, T., 2015, Selective recovery of pyruvic acid from two and three acid aqueous solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology*, 156 (2), 197-202.
- Martı, M. E., 2016, Solvent modification effect on the physical and chemical extraction of acetic acid, *Separation Science and Technology*, 51 (11), 1806-1816.
- Martı, M. E., 2017, Recovery of Formic Acid by Reactive Extraction Using an Environmentally-Friendly Solvent, *Selcuk University Journal of Engineering Science and Technology*, 5 (1), 26-37.
- Martinez, C. F. A., Balciunas, E. M., Salgado, J. M., Domínguez González, J. M., Converte, A. ve Oliveira, R. P. d. S., 2013, Lactic acid properties, applications and production: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 30 (1), 70-83.
- Matsumoto, M., Yuba, S. ve Kondo, K., 1998, Synergistic Extraction of Lactic Acid with Tri-n-octylamine and Tri-Butylphosphate, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31 (6), 996-998.
- Mekade, R. S. ve Deshpande, R. S., 2015, Reactive Extraction of Succinic Acid using Natural Diluent, *Journal of Technological Advances and Scientific Research*, 1 (4), 313-317.
- Miller, C., Fosmer, A., Rush, B., McMullin, T., Beacom, D. ve Suominen, P., 2011, Industrial Production of Lactic Acid, *Comprehensive Biotechnology*, 179-188.
- Min, D.-J., Choi, K. H., Chang, Y. K. ve Kim, J.-H., 2011, Effect of operating parameters on precipitation for recovery of lactic acid from calcium lactate fermentation broth, *Korean Journal Chemical Engineering*, 28 (10), 1969-1974.
- Morales, A. F., Albet, J., Kyuchoukov, G., Malmary, G. ve Molinier, J., 2003, Influence of Extractant (TBP and TOA), Diluent, and Modifier on Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acids, *J. Chem. Eng. Data.*, 48, 874-886.
- Mulyono, P. ve Pardah, A., 2012, Equilibrium Study on Reactive Extraction of Lactic Acid with Tri-n-Butyl Phosphate in n-Hexane, *AJChE*, 12 (2), 1-10.
- Mungma, N., Kienberger, M. ve Siebenhofer, M., 2017, Reactive extraction of lactic acid with Trioctylamine/Octanol/n-Undecane, *2017 AIChE annual Meeting*, Minneapolis, United States.
- Mungma, N., Kienberger, M. ve Siebenhofer, M., 2019, Reactive Extraction of Lactic Acid, Formic Acid and Acetic Acid from Aqueous Solutions with Tri-n-octylamine/1-Octanol/n-Undecane, *Chem Engineering*, 3 (43), 2-13.
- Narayanan, N., Roychoudhury, P. K. ve Srivastava, A., 2004, L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization, *Electronic Journal of Biotechnology*, 7 (2), 167-179.

- Nasef, M. M. ve Ujang, Z., 2012, Introduction to Ion Exchange Processes, In: Ion Exchange Technology I Theory and Materials, Eds: Inamuddin ve Luqman, M., p. 1-39.
- Nimbalkar, R. P., Ugwekar, R. P. ve Deshmukh, S. K., 2019, Equilibrium Study of Natural Non Toxic Solvents for Recovery of Trans- Aconitic Acid by Reactive Extraction, *International Journal of Trend in Scientific Resarch and Development*, 3 (2), 107-110.
- Nizamlioğlu, N. M. ve Nas, S., 2017, Physical and Chemical Properties of a Type of Almond Called "Akbadem" Grown in the Aegean Region in Turkey, *International Journal of Secondary Metabolite*, 4 (3), 134-141.
- Novic, G., Meerovskaya, O. ve Savich, V., 2017, Waste Degradation and utilization by lactic acid bacteria: use of lactic acid bacteria in production of food additives, *Bioenergy and Biogas*, In: Food Additives, Eds, p. 105-146.
- Okafor, N., 2007, Modern Industrial Microbiology and Biotechnology, Science Publishers, p. 551.
- Ouelette, R. J. ve Rawn, J. D., 2014, Carboxylic acid, In: Organic Chemistry, Eds: Elsevier, p. 659-698.
- Öz, A. ve Kapar, H., 2007, Mısırın yağ içeriği ve yağ sanayi açısından önemi *1. Ulusal Yağlı Tohumlu Bitkiler ve Biyodizel Sempozyumu*, 388-391.
- Pal, D. ve Keshav, A., 2015, Recovery of Pyruvic Acid using Tri-n-butylamine Dissolved in Non-Toxic Diluent (Rice Bran Oil), *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, 97 (1), 81-87.
- Pal, S., Shende, D. Z., Anjum, S. ve Rathore, A. K., 2016, Reactive Extraction of Itaconic Acid using Tri –n-Butyl Phosphate in 1-Butanol, 1-Octanol and 1-Dodecanol, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 5 (2), 1425-1433.
- Patel, S., Pal, S., Deep, A., Srivastava, K., Srivastava, D., Shende, D. Z. ve Rathore, A. K., 2017, Extraction of Propionic Acid from Aqueous Solution Using Tributyl Phosphate in Modified Soyabean Oil, *International Journal of Engineering and Techniques*, 3 (6), 730-733.
- Phanthumchinda, N., Rampai, T., Prasirtsak, B., Thitiprasert, S., Tanasupawat, S., Assabumrungrat, S. ve Thongchul, N., 2018, Alternative reverse osmosis to purify lactic acid from a fermentation broth *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 24 (2), 179-190.
- Porath, J., 1997, From Gel Filtration to Adsorptive Size Exclusion, *Journal of Protein Chemistry*, 16 (5), 463-468.
- Pratap, A., Gupta, S. K., Kumar, J., Mehandi, S. ve Pandey, V. R., 2016, Soybean, In: Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production: Opportunities and Constraints, Eds: Gupta, S. K., *Academic Press*, p.
- Przybylski, R., Mag, T., Eskin, N. A. M. ve McDonald, B. E., 2005, Canola Oil, In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Eds: Shahidi, F., *John Wiley & Sons*, p. 61-121.
- Przybylski, R. ve Eskin, N. A. M., 2011, Oil Composition and Properties, In: Canola Chemistry, Production, Processing and Utilization, Eds: Daun, J. K., Eskin, N. A. M. ve Hickling, D., *AOCS Press*, p. 189-227.
- Qin, W., Li, Z. ve Dai, Y., 2003, Extraction of Monocarboxylic Acids with Trioctylamine: Equilibria and Correlation of Apparent Reactive Equilibrium Constant, *Ind. End. Chem. Res.*, 42, 6196-6204.

- Ramkumar, J. ve Mukherjee, T., 2012, Principles of Ion Exchange Equilibria, In: Ion Exchange Technology I Theory and Materials, Eds: Inamuddin ve Luqman, M., p. 41-49.
- Rao, V. V. B., kUMAR, P. S., Sailu, C. ve Rao, S. R. M., 2014, Recovery of lactic acid by reactive distillation, *Journal of Applied Sciences*, 14, 1289-1293.
- Ratchford, W. P., Harris, E. D., Fisher, C. H. ve Willits, C. O., 1951, Extraction Of Lactic Acid From Water Solution By Amine-Solvent Mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry*, 43 (3), 778-781.
- Rathore, A. K., Raghuwanshi, S. S. ve Pal, S., 2018, Acrylic acid recovery using Tri-n-butyl phosphate in laboratory made nontoxic non- edible diluent and efficiency comparison with Tri-n-octyl amine, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 9 (4), 1572-1580.
- Ren, J., 2017, Biodegradable Poly(Lactic Acid) Synthesis, Modification Processing and Applications, *Springer*, p. 302.
- Rodrigues, C., L.P.S. , V., A.L. , W., J. de, O., L.A.J. Letti ve Soccol, C. R., 2017, Production and Application of Lactic Acid, In: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering Production, Isolation and Purification of Industrial Product, Eds: Pandey, A., Negi, S. ve Soccol, C. R., *Elsevier*, p. 543-556.
- Sağlam, D., 2011, Fermentasyon Ortamından Laktik Asitin Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi*, 92.
- San-Martín, M., Pazos, C. ve Coca, J., 1996, Liquid-Liquid Extraction of Lactic Acid with Alamine 336, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 65, 281-285.
- Schugerl, K., 2000, Integrated processing of biotechnology products, *Biotechnology Advances*, 18 (7), 581-599.
- Shahidi, F. ve Miraliakbari, H., 2005, Tree Nut Oils, In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Eds: Shahidi, F., *John Wiley & Sons*, p. 175-193.
- Shalini, B. ve Basava, R. V. V., 2012, Equilibrium Studies on Reactive Extraction of Lactic Acid using Tributyl amine in Chloroform, *2012 3rd International Conference on Chemistry and Chemical Engineering IPCBEE*, 38, 99-104.
- Shende, D. Z., Rathore, A. K., Srivastava, D. ve Wasewar, K. L., 2018, Reactive Extraction of Caproic Acid using Tri-n- Butyl Phosphate (TBP) in Non Toxic Diluents, *International Journal of ChemTech Research*, 11 (7), 56-62.
- Sin, L. T., Rahmat, A. R. ve Rahman, W. A. W. A., 2013, Synthesis and Production of Poly(lactic Acid), In: Polylactic Acid, Eds: Elsevier, p. 71-107.
- Singh, V. ve Nimbkar, N., 2016, Safflower, In: Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production, Eds: Gupta, S. K., p. 149-167.
- Strathmann, H., 2011, Membrane Separation Processes, 1. Principles, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, p. 413-456.
- Swarnkar, A., Keshav, A., Das, A. K. ve Soni, A. B., 2014, Modeling of the Recovery of Citric Acid Using Aliquat 336 in Natural Diluents, *International Journal of Scientific Engineering and Research*, 2 (11).
- Talnikar, V. D. ve Mahajan, Y. S., 2014, Recovery of acids from dilute streams : A review of process technologies, *Korean Journal Chemical Engineering*, 31 (10), 1720-1731.
- Tamada, J. A., Kertes, A. S. ve King, C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (7), 1319-1326.
- Tamada, J. A. ve King, C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 3. Effect of temperature, water coextraction, and process

- considerations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (7), 1333-1338.
- Tan, J., Abdel-Rahman, M. A. ve Sonomoto, K., 2017, Biorefinery-Based Lactic Acid Fermentation: Microbial Production of Pure Monomer Product, *Springer*, p. 27-66.
- Todd, D. B., 2014, Solvent Extraction, In: *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook*, Eds: Vogel, H. C. ve Todaro, C. M., 3rd: Elsevier, p. 225-238.
- Torun, S., 2013, Kozmetik amacıyla kullanılan bazı bitkisel yağların ve yağ asidi bileşimlerinin analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, 67.
- Tuğtaş, A. E., 2011, Fermentative Organic Acid Production and Separation, *Fen Bilimleri Dergisi*, 23 (2), 70-82.
- Udachan, I. S. ve Sahoo, A. K., 2014, A study of parameters affecting the solvent extraction of lactic acid from fermentation broth, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31 (3), 821-827.
- Uslu, H., Hasret, E. ve Kırbaşlar, Ş. İ., 2018, Recovery of Lactic Acid from Dilute Aqueous Solutions Using a Binary Mixture of Tri-n-octylphosphine Oxide (TOPO) or Dioctylamine (DOA) with Different Solvents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63 (12), 4801-4806.
- Velasco, L. ve Ruiz-Méndez, M. V., 2015, Sunflower Oil Minor Constituents, In: *Sunflower Chemistry, Productin, Processing and Utilization*, Eds: Martínez-Force, E., Turgut Dunford, N. ve Salas, J. J., p. 297-329.
- Vijayakumar, J., Aravindan, R. ve Viruthagiri, T., 2008, Recent trends in the production, purification and application of lactic acid, *Chem. Biochem. Eng.*, 22 (2), 254-264.
- Waghmare, M. D., Wasewar, K. L., Sonawane, S. S. ve Shende, D. Z., 2011, Natural Nontoxic Solvents for Recovery of Picolinic Acid by Reactive Extraction, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (23), 13526-13537.
- Waghmare, M. D., Wasewar, K. L., Sonawane, S. S. ve Shende, D. Z., 2013, Reactive extraction of picolinic and nicotinic acid by natural non-toxic solvent, *Separation and Purification Technology*, 120, 296-303.
- Wang, Y., Li, Y., Wang, J., Li, Z. ve Dai, Y., 2001, Extraction equilibria of monocarboxylic acids with trialkylphosphine oxide, *J Chem Eng Data*, 46, 831-837.
- Wardell, J. M. ve King, C. J., 1978, Solvent equilibria for extraction of carboxylic acids from water, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 23 (2), 144-148.
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B., Versteeg, G. F. ve Pangarkar, V. G., 2002a, Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: Equilibria and kinetics, *Journal of Biotechnology*, 97 (1), 59-68.
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F. ve Pangarkar, V. G., 2002b, Equilibria and kinetics for reactive extraction of lactic acid using Alamine 336 in decanol, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (1068-1075).
- Wasewar, K. L., Heesink, A. B. M., Versteeg, G. F. ve Pangarkar, V. G., 2002c, Reactive extraction of lactic acid using alamine 336 in MIBK: equilibria and kinetics, *Journal of Biotechnology*, 97, 59-68.
- Wasewar, K. L., Pangarkar, V. G., Heesink, A. B. M. ve Versteeg, G. F., 2003, Intensification of enzymatic conversion of glucose to lactic acid by reactive extraction, *Chemical Engineering Science*, 58 (15), 3385-3393.

- Wasewar, K. L., Yawalkar, A. A., Moulijn, J. A. ve Pangarkar, V. G., 2004, Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (19).
- Wasewar, K. L., 2005, Separation of Lactic Acid: Recent Advances, *Chem. Biochem. Eng.*, 159-172.
- Wasewar, K. L., Shende, D. ve Keshav, A., 2011, Reactive extraction of itaconic acid using tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as a non-toxic diluent, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (2), 319-323.
- Wasewar, K. L., 2012, Reactive Extraction: An Intensifying Approach for Carboxylic Acid Separation, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 249-255.
- Wee, Y.-J., Kim, J.-N. ve Hwa-Won, R., 2006, Biotechnological Production of Lactic Acid and Its Recent Applications, *Food Technology Biotechnology*, 44 (2), 163-172.
- Wennersten, R., 1983, Extraction of carboxylic acid from fermentation broth in using solution of tertiary amine, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85-94.
- Xu, S., Lan, K., He, T. ve Hu, C., 2018, Separation of lactic acid from synthetic solutions and the mixture directly derived from corn stover by aqueous two phase extraction, *Separation and Purification Technology*, 204, 281-289.
- Yabannavar, V. M. ve Wang, D., I.C., 1987, Bioreactor system with solvent extraction for organic acid production., *Ann NY Acad Sci*, 506, 523-535.
- Yamamoto, T., Kojima, K. ve Mori, H., 2011, Extraction of lactic acid using long chain amines dissolved in non-polar diluents, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 44 (12), 949-2011.
- Yang, S.-T., White, S. A. ve Hsu, S., 1991, Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1335-1342.
- Yang, S.-T., Hanjing Huang, Abdullatif Tay, Wei Qin, Lucita De Guzman ve Ellen C. San Nicolasd, 2007a, Extractive Fermentation for the Production of Carboxylic Acids, In: *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, Eds: Yang, S.-T., Elsevier, p. 421-446.
- Yang, S.-T., Huang, H., Tay, A., Qin, W., Guzman, L. D. ve Nicolasd, E. C. S., 2007b, Extractive Fermentation for the Production of Carboxylic Acids, In: *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, Eds: Yang, S.-T., Elsevier, p. 421-446.
- Yankov, D., Molinier, J., Albet, J., Malmay, G. ve Kyuchoukov, G., 2004a, Lactic acid extraction from aqueous solutions with tri-n-octylamine dissolved in decanol and dodecane, *Biochemical Engineering Journal*, 21 (1), 63-71.
- Yankov, D., Molinier, J., Kyuchoukov, G., Albet, J. ve Malmay, G., 2004b, Improvement of the Lactic Acid Extraction. Extraction From Aqueous Solutions and Simulated Fermentation Broth by Means of Mixed Extractant and TOA, Partially Loaded with HCl, *Chemical Biochemical Engineer*, 19.
- Yara-Varon, E., Li, Y., Balcells, M., Canela-Garayoa, R., Fabiano-Tixier, A. S. ve Chemat, F., 2017, Vegetable Oils as Alternative Solvents for Green Oleo-Extraction, Purification and Formulation of Food and Natural Products, *Molecules*, 22 (9).
- Zakhodyaeva, Y. A., Voshkin, A. A., Belova, V. V., Kostanyan, A. E. ve Khol'kin, A. I., 2010, Extraction of Lactic Acid from Technological (Concentrated) Solutions, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44 (5), 782-785.

Zanardi, I., Travagli, V., Gabrielli, A., Chiasserini, L. ve Bocci, V., 2008, Physico-chemical characterization of sesame oil derivatives, *Lipids*, 43 (9), 877-886.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aybikenur ERDAŞ
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara/1993
Telefon : 05070216975
e-mail : aybikeerdas@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Kanuni Lisesi/Keçiören/ANKARA	2011
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi/Selçuklu/KONYA	2016
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi/Selçuklu/KONYA	2019

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

1. A. Erdaş ve M. E. Martı “Recovery of lactic acid from aqueous solutions using an environmentally-friendly organic phase diluent and trioctylamine” MOLBIOTECH 2018 7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress Konya-TÜRKİYE (YL Tezinden yapılmıştır)
2. A. Erdaş ve M. E. Martı “Screening of vegetable oils for the reactive extraction of lactic acid with tertiary amine extractant” MOLBIOTECH 2018 7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress Konya-TÜRKİYE (YL Tezinden yapılmıştır)