

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SÜKSİNİK ASİDİN SIVI MEMBRANLARLA
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal DURMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Aynur MANZAK

HAZİRAN 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


SÜKSİNİK ASİDİN SIVI MEMBRANLARLA
EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal DURMAZ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 10 / 06 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Aynur MANZAK

Jüri Başkanı



Prof. Dr. Osman TUTKUN

Üye



Yrd. Doç. Osman KOLA

Üye

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ORGANİK ASİTLER.....	6
2.1. Süksinik Asit.....	7
2.2. Süksinik Asidin Özellikleri.....	7
2.3. Süksinik Asidin Elde Edilişi.....	8
2.4. Süksinik Asit Fermantasyonu.....	8
2.5. Süksinik Asit Biyosentezi.....	9
2.6. Süksinik Asidin Sanayide Kullanımı.....	9
BÖLÜM 3.	
YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC).....	11
3.1. Sıvı Kromatografisinin Dayandığı Temel Parametreler.....	12
3.1.1. Dağılma (Partisyon) katsayısı.....	12
3.1.2. Alıkonma (Retensiyon) zamanı.....	12
3.1.3. Analitin göç hızı, kapasite faktörü.....	13

3.1.4. Seçicilik faktörü, farklı göç hızları.....	14
3.1.5. Ayırım gücü (Resolution (RS)).....	14
3.2. Kolon Verimi.....	15
3.3. Kuyruklanma Faktörü (T) ve Asimetrik Faktörü (AS).....	16
3.4. Kolon Performansının Optimizasyonu	16
4.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Cihazı.....	17
3.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Avantajları	18
3.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin dezavantajları.....	19
3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin Uygulama Alanları....	19
BÖLÜM 4.	
EKSTRAKSİYON.....	20
4.1. Ekstraksiyon Çeşitleri	21
4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon	21
4.1.2. Katı-sıvı ekstraksiyon	22
BÖLÜM 5.	
ORGANİK ASİTLERLE İLGİLİ EKSTRAKSİYON	
ÇALIŞMALARI.....	23
5.1. Organik Asitlerin Geri Kazanım ve Ayırma Yöntemleri.....	27
BÖLÜM 6.	
SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	29
6.1. Sıvı Membran Teknikleri.....	31
6.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	31
6.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membran.....	32
6.1.3. Destekli sıvı membranlar.....	34
6.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi	37
6.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi	38
6.4. Sıvı Membran Uygulamaları	38
6.4.1. Endüstriyel uygulamalar	38
6.4.1.1. Atık su arıtımı.....	39

BÖLÜM 7.

MATERYAL VE METOD.....	41
7.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	41
7.2. Deneysel Metod.....	41
7.2.1. Emülsiyon tipi sıvı membranların hazırlanışı.....	41
7.2.2. Destekli sıvı membranların hazırlanışı.....	43
7.3. Membran Desteği.....	44

BÖLÜM 8.

DENEYSEL BULGULAR.....	45
8.1. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarda Çözücü Cinsinin Ekstraksiyona Etkisi.....	45
8.2. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi	47
8.3. Ekstraktant (Amberlite LA-2) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	49
8.4. Sıyırma Çözeltilisi Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	51
8.5. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarda pH' nın Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	53
8.6. Besleme Çözeltilisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyona Etkisi.....	55
8.7. Destekli Sıvı Membranlarda Elde Edilen Sonuçlar	57
8.7.1. Sıyırma çözeltilisinin cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	63
8.7.2. Sıyırma çözeltilisinin konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	65
8.7.3. Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	67

BÖLÜM 9.

SONUÇLAR.....	69
9.1. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlar.....	69
9.2. Destekli Sıvı Membranlar.....	70
9.3. Optimum Şartlar	71
9.4. Tartışma ve Öneriler.....	71

KAYNAKLAR.....	72
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

SA	: Süksinik asit
TOA	: Tri oktil amin
W/O/W	: Su/organik/su
O/W/O	: Organik/su/organik
ELM	: Emülsiyon sıvı membran
SLM	: Destekli sıvı membran
BLM	: Bulk sıvı membran
HF	: Hallow fiber
MBSE	: Membran esaslı solvent ekstraksiyonu
MBSS	: Membran esaslı solvent sıyırıcı
L/L	: Sıvı/Sıvı
MHS	: Multimembran hibrit sistem
EXT	: Ekstraksiyon
PT	: Pertraksiyon
ILM	: Sabitlenmiş (hareketsizleştirilmiş) sıvı membran
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TBP	: Tri butil fosfat
Y.A.M	: Yüzey aktif madde
A	: Alıcı çözelti
V	: Verici çözelti
M	: Membran faz
V/M	: Verici faz/Organik faz
M/A	: Organik faz/Alıcı faz
W/O	: Su/Organik
O/W	: Organik/Su
org.	: Organik

aq	: Sulu çözelti
C/C_0	: Besleme çözeltisinde boyutsuz süksinik asit konsantrasyonu, (-)
C	: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki süksinik asit konsantrasyon
C_0	: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asit süksinik konsantrasyonu
pH	: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması
pK_a	: Asitlik sabiti olan K_a 'nın eksi logaritması
g	: Gram
mg	: Miligram
L	: Litre
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
m^2	: Metrekare
m^3	: Metreküp
ppm	: Kütle miktarı, mg/L
dev.	: Devir
dak.	: Dakika
%	: Yüzde
$^{\circ}C$: Santigrad derece

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Tek bileşenli bir karışım için tipik bir kromatogram	13
Şekil 3.2.	Kapasite faktörünün ayırıcılık üzerine etkisi.....	15
Şekil 3.3.	Pik asimetri faktörü ve kuyruklanma faktörü hesabını gösterir kromatogram.....	16
Şekil 3.4.	HPLC cihazının şematik gösterimi.....	17
Şekil 5.1.a.	L/L ara yüzeyinde sabitlenmiş prosesler Membran esaslı çözücü ekstraksiyonu (MBSE)	24
Şekil 5.1.b.	Destekli sıvı membran (SLM) aracılığıyla pertraksiyon	24
Şekil 5.1.c.	HF kondaktör içinde iki sabitlenmiş L/L ara yüzeyiyle bulk sıvı membran (BLM) aracılığıyla pertraksiyon.....	24
Şekil 5.2.	Membran esaslı çözücü ekstraksiyonunda iki-fazlı sistemin detaylı görünümü.....	25
Şekil 5.3.	HF iletkenlerinde MBSS aracılığıyla çözücünün eşzamanlı rejenerasyonu ile MBSE'nin şematik gösterilişi.....	25
Şekil 5.4.	Fermantasyon ünitesinin şematik diyagramı.....	27
Şekil 5.5.	Reaktanın enzimatik transferi için ekstraktif hibrid membran reaktöründe üç-faz sisteminin şeması.....	28
Şekil 6.1.	Bulk tipi sıvı membran.....	31
Şekil 6.2.a.	Sıvı membranlar için basit konfigürasyon U-tüpü	32
Şekil 6.2.b.	Sıvı membranlar için basit konfigürasyon Eşmerkezli halka.....	32
Şekil 6.3.	Emülsiyon tipi sıvı membran.....	33
Şekil 6.4.	Çapraz faz akışlı hallow fiber iletkeni.....	35
Şekil 6.5.	Destekli sıvı membran.....	36
Şekil 6.6.	Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri.....	36
Şekil 6.7.	İçerikli sıvı membran.....	37

Şekil 7.1.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları.....	42
Şekil 7.2.	Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi.....	43
Şekil 7.3.	PTFE' nin SEM görüntüsü.....	44
Şekil 8.1.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	46
Şekil 8.2.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	48
Şekil 8.3.	Taşıyıcı maddenin ekstraksiyona etkisi.....	50
Şekil 8.4.	Sıyırma çözücü konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	52
Şekil 8.5.	Besleme çözücü pH' sının ekstraksiyona etkisi.....	54
Şekil 8.6.	Besleme çözücü karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.....	56
Şekil 8.7.	Membran kompozisyonunun etkisi.....	58
Şekil 8.8.	Membran kompozisyonunun toplam kütle etkisi	59
Şekil 8.9.	Membran kompozisyonunun toplam kütle etkisi	60
Şekil 8.10.	Ekstraktant tipinin ekstraksiyona etkisi.....	61
Şekil 8.11.	Membran kompozisyonunun toplam kütle etkisi	62
Şekil 8.12.	Sıyırma çözücü cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	64
Şekil 8.13.	Sıyırma çözücü konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi	66
Şekil 8.14.	Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	68

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Süksinik asidin özellikleri	7
Tablo 2.2.	Süksinik asidin çözünürlüğü	7
Tablo 7.1.	Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri.....	41
Tablo 8.1.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi	45
Tablo 8.2.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi	47
Tablo 8.3.	Taşıyıcı madde konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	49
Tablo 8.4.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	51
Tablo 8.5.	Besleme çözeltisinin pH' sının ekstraksiyona etkisi	53
Tablo 8.6.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi..	55
Tablo 8.7.	Sıyırma çözeltisi cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	63
Tablo 8.8.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	65
Tablo 8.9.	Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi.....	67

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sıvı membran, emülsiyon tipi sıvı membran, destekli sıvı membran, ekstraktant, yüzey aktif madde

Bu çalışmada, emülsiyon ve destekli sıvı membranlar ile sulu çözeltilerden süksinik asidin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Emülsiyon tipi sıvı membranlarda, bir sıyırma çözeltisi, yüzey aktif madde, taşıyıcı ve bir organik çözücünden ibaret membran karışımı hazırlanmıştır. Hazırlanan bu emülsiyon süksinik asit içeren besleme çözeltisine ilave edilerek süksinik asidin ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. %2 süksinik asit içeren sulu çözeltiden emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle, taşıyıcı Amberlite LA-2, çözücü Kerosen, yüzey aktif madde Span 80 ve sıyırma çözeltisi Na_2CO_3 kullanılarak ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

Destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücresinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL süksinik asit, sıyırma çözeltisi 250 mL Na_2CO_3 veya NaOH, çözücü Kloroform, taşıyıcı Amberlite LA-2 dir. Her iki bölme birbirinden membran desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla bir mekanik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırılmıştır.

Yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, ekstraksiyona etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisinin karıştırma hızı, besleme çözeltisinin pH' sı, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, ekstraktant (Amberlite LA-2) konsantrasyonu parametrelerinin etkileri deneysel olarak incelenerek optimum deney şartları belirlenmiştir. Asit konsantrasyonları HPLC ile saptanmıştır.

EXTRACTION OF SUCCINIC ACID BY LIQUID MEMBRANE

SUMMARY

Key words: Liquid membrane, emulsion-type liquid membrane, supported liquid membrane, extractant, surfactant

In this study, we examined the extraction of succinic acid emulsion type liquid membrane and supported liquid membrane.

At emulsion-type liquid membrane, a membrane mixture consists of a stripping solution, a surfactant, a carrier and an organic solvent. The prepared this emulsion carried out extraction of succinic acid by adding feeding solution containing 2% (w/v) succinic acid. %2 (w/v) the succinic acid solution extracted by the liquid membrane process by using carrier Amberlite LA-2, solvent kerosene, surfactant Span 80, stripping solution Na_2CO_3 .

Experimental measurements with supported liquid membranes examined in two-chamber test cell. 250 mL of 2% (w/v) succinic acid as feeding solution, 250 mL of different concentrations of Na_2CO_3 and NaOH as stripping solution, chloroform as a solvent, Amberlite LA-2 as carrier were used. Each chamber was divided from each other with the support of the membrane. Feeding and stripping solution were mixed with the help of a mechanical mixer in order to avoid concentration polarization in membrane interfaces and mass solution at room temperature.

In the extraction process, effect of type of solvent to extraction, mixing speed of feeding solution, pH of feeding solution, concentration of stripping solution, concentration of surfactant, concentration of extractant (Amberlite LA-2) were determined experimentally by examining the optimal experimental conditions. Acid concentrations were determined by HPLC.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Süksinik, sitrik, glutamik, laktik, aspartik, malik, tartarik, fumarik, adipik, asetik ve diğer asitler dâhil bazı karboksilik ve amino asitler nispeten büyük miktarda sentez veya fermantasyon ile elde edilmektedir. Sulu çözeltilerden elde edilen bu asitler, aşırı reaktiflerden (veya fermantasyon halinde substrat ve besin maddeleri), besleme akımı ile giren safsızlıklardan ve yan ürünlerden ayrılmak zorundadırlar. İyon değiştirme ile ayrılması daha kolay olan tuz veya esterler gibi türevlerin teşkilinde, yeniden kristallendirme, kromatografi, adsorpsiyon, filtrasyon, evaporasyon, ters osmoz, elektrodializ v.s. gibi çeşitli ayırma metotlarından faydaniılmaktadır [1].

Süksinik asit biyolojik olarak parçalanabilen polimerler, kimyasal ara ürünler ve sentetik reçinelerin üretimi için bitki kökenli hammadde olarak büyük ilgi çeken $C_4H_6O_4$ formülüne sahip bir dikarboksilik asittir [2]. Süksinik asit hem trikarboksilik asit döngüsünün (TCA) ara ürünü olarak, hem de anaerobik metabolizmanın fermantasyon ürünlerinden biri olarak da üretilebilir [3]. Çeşitli karbon kaynaklarından süksinik asidin üretimi için çok farklı mikro organizmalarla çalışılmaktadır. *Anaerobiospirillum succiniciproducens* ve *Actinobacillus succinogenes* süksinik asidin nispeten büyük miktarda üretilebildiğinden dolayı en yaygın kullanılanları arasındadır [4-7].

Aynı zamanda çeşitli sayıda esterleri ve tuzları üretmek için de kullanılır. Türevleri plastik, kaplama, tarım kimyasalları, yiyecek ve parfüm endüstrilerinde de kullanılmaktadır. Süksinik asit geleneksel proseslerle ham petrolden kimyasal sentezlerle üretilmektedir. Bununla birlikte petrol maliyetlerindeki artış ve giderek artan çevresel kaygılar nedeniyle mikrobiyal fermantasyonla yenilenebilir kaynaklardan üretimine çok büyük ilgi vardır. Fermantasyonun en yaygın problemlerinden biri üretilen bu karboksilik asitlerin çok düşük konsantrasyonda

olmasıdır. Bu yüzden daha ekonomik arıtma metotlarına ihtiyaç vardır. Süksinik asit fermantasyonunda Robert Knock süksinik asidin insan metabolizmasına pozitif bir etkisi olduğunu kanıtlanmıştır ve insan vücudunda birikiminin de herhangi bir riski yoktur. Yiyecek endüstrisinde de kullanılmaktadır [8].

Fermantasyon ile süksinik asidin üretim süreci, ürün geri kazanımı, konsantrasyon, asitlendirme, saflaştırmadan oluşur. Gerekli saflık tek bir işlem ile elde edilmediği için süksinik asidin üretiminde elektrodializ, kristalizasyon, damıtma ve ekstraksiyon gibi birçok teknik kullanılır [9-12]. Klasik ürün geri kazanımı, iyon değiştirici reçineleri ile asitlendirme ve kristallendirme işlemlerine dayanır [13,14]. Son zamanlarda çözünen bir maddenin fonksiyonel grubu ile kompleks yapan reaktif ekstraksiyon, sulu çözeltilerden karboksilik asitlerin geri kazanımı için umut verici yöntem olarak görülmektedir [15,17].

Karboksilik asidin geri kazanımında diğer asitlerin ve kirliliklerin olumsuz etkileri denge çalışmaları az sayıda olmasına rağmen, ekstraksiyon kinetiği üzerine çok az çalışma vardır [18, 21].

Karboksilik asitlerin ayrılması hakkında pek çok çalışma vardır. Wasewar ve diğ. farklı reaktif ekstraksiyonlarla pek çok karboksilik asitlerin ayrılmasını gerçekleştirmiştir [22-28]. Hong ve Hong da farklı tersiyer aminlerle süksinik asidin reaktif ekstraksiyonu ile ilgili çalışmalar yapmıştır [29-30].

Son zamanlarda asit atıkları çoğunlukla nötralizasyon işlemine maruz bırakılmaktadır. Bununla birlikte geleneksel nötralizasyon işlemleri büyük miktarlarda çökelme oluşumuna yüksek alkali maliyetlerine ve atık su oluşumu sonucunda çalışma maliyetlerinin artmasına sebep olur. Diğer yandan geri kazanım sırasında atığın diğer bileşenlerini de yeniden kullanarak atığın azaltılması önemlidir. Bu sadece ekonomik noktada değil aynı zamanda çevresel yönden de önem teşkil eder [31].

Düşük buharlaşan karboksilik asitlerin geri kazanımında klasik metot, çözünmeyen kalsiyum karboksilat tuzlarının oluşumudur [32]. Membran ayırma prosesleri,

membranların düşük enerji tüketimi, basit ve etkili çalışmasından dolayı kimya endüstrisinde pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır [33].

Membranlar, katı ve sıvı olarak incelenebilir. Membranların; maddeleri, gazlardan ve sıvı karışımlardan ayırıştırması ve zenginleştirmesi kısmen mümkün olmuştur. Ayırıştırma prosesinin genel anlayışıyla karşılaştırıldığında membran prosesleri aşağıdaki nitelikleri içerirler.

- 1) Teknik olarak basittirler.
- 2) Ufak ekipmanda yüksek etkinliklerle karakterize edilirler.
- 3) Katı membran durumunda kısmen ayırıştırılacak bileşenler termal etkilerde kimyasal değişime uğramazlar [34].

Bu tip membranlar, metalik iyonların uzaklaştırılmasında metalurjik endüstriyel atıklarda altın, gümüş ve lantanitler gibi elementlerin ve çinko, bakır, kobalt ve nikel gibi metal iyonlarının uzaklaştırılmasında [35,36] endüstriyel atık sulardan bazı bileşenlerin geri kazanımında [37] kullanılmaktadır. Aminoasit ve proteinlerin ayrılması [38], diğer ayırmalar [39] biyoteknolojik uygulamaları içerir.

Gaz ayırmalarda da bu membran sistemleri birkaç karışımın ayrılmasını mümkün kılar. Aksi takdirde O_2/N_2 [40,41], CO_2/CH_4 [42] ve parafin/olefin [43,44] ayrılması çok güçtür.

Sıvı membran ayırma sistemleri solvent ekstraksiyon işlemleri ve çözünenin geri kazanımının tek bir adımda olduğu sistemlerdir. En basit sıvı membranlar; iki sulu faz arasına yerleşmiş olan bir taşıyıcıyı içeren organik faz içinde oluşmaktadır. Bir sulu faz ayrılacak olan bileşiği içeren besleme fazı ve diğer sulu fazda bileşiğin taşınacağı alıcı fazı içerir. Bir taşıyıcı vasıtasının ilavesi membranın geçirgenliğini çok daha fazla artırır. Bir sıvı membran içinde bir bileşiğin (komponentin) geçişi aşağıdaki adımlarla meydana gelir.

1. Besleme ara yüzeyinde sorpsiyon
2. Taşıyıcı ile kompleksleşme reaksiyonu
3. Membran boyunca taşıyıcı/çözünen madde kompleksinin difüzyonu

4. Geçiş ara yüzeyinde bozunma reaksiyonu
5. Çözünenin desorpsiyonu

Bu döngü tamamlandıktan sonra taşıyıcı besleme ara yüzeyinde daha fazla molekülle kompleks oluşturmak için geriye difüzenir. Karşıt transfer mekanizmasıyla konsantrasyon gradiyentlerine bağlı olarak bir bileşiğin geçirilmesi mümkün olur. Bu sistem aynı toplam yüklü iki iyonun karşı yöne transferi durumunda meydana gelir [45].

Sıvı membranlar üç tipe ayrılabilir: polimer destekli, bulk tipi ve emülsiyon tipi sıvı membranlar. Polimer destekli sıvı membranlarda ayrıca ikiye ayrılır. İlki sıvı membran maddesini gözeneklere kuvvetli bir şekilde yerleştirildiği bir polimer filminden ibarettir. Membran geometrisi düz bir levha veya içi boş fiber şeklindedir. İkinci tip ise sıvı membran maddeleri yüksek derecede geçiren iki ince film içerisinden, sıvı membran boyunca ve diğer film içerisinden difüzlenerak iç faza transfer olur. Destekli sıvı membran vasıtasıyla CO₂-O₂ ayrılması için kütle akısında ve seçicilikte önemli artışlar elde etmiştir [46].

Destekli sıvı membranların dezavantajlarından bazıları düşük kütle transferi alanına sahip olmaları ve membran boyunca meydana gelen düzensiz basınçlardan dolayı destek membran gözeneklerindeki sıvı membran kararsızlığıdır. Emülsiyon tipi sıvı membran kavramı ise mekanik desteğe sahip olmaksızın gerekli yüzey alanına sahip olmak suretiyle bu problemleri yenme eğilimine sahiptir [47].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar basit bir ifadeyle membranı parçalamayan bir sıvı içerisinde dağıtılmış çifte emülsiyonlardır, örneğin: su/organik/su (W/O/W) veya organik/su/organik (O/W/O) sistemleridir.

Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) düşük bir arayüzey alanlı ve tekrar kazanım problemini çözmekte kullanılmaktadır. Bu sistemde organik ve alıcı fazın stabil bir emülsiyonu hazırlanır. İkinci bir emülsiyon ilk emülsiyon ve besleme fazıyla hazırlanır. Bu düzenleme fazlar arasındaki yüksek ara yüzey alanını sağlar ve

emülsiyon kırılmasını ve stabilizasyonu sağlamak için diğer bileşenleri kullanmaya gerek duyar.

ELM' lar oldukça karmaşık fakat enerji tasarrufu sağlayan bir ayırma tekniğidir. Metal iyonlarının, kimyasalların, organik asitlerin ayrılması için pek çok çalışma bu teknik kullanılarak yapılmıştır. Bu teknolojiye çözünen madde sadece uzaklaştırılmaz aynı zamanda konsantre haline getirilir. Dış faz, globüllerin içinde dağıtıldığı emülsiyonla temas geçirilir. Her bir emülsiyon globülleri; surfaktant (yüzey aktif madde) içeren bir organik faz içinde tutulmuş sulu iç sıyırma fazın damlalarını içerir. Bu temas esnasında çözünen madde transferi membran faz içinden sağlanır. Membran faz içerisinde, maddenin konsantre hale geldiği iç sıyırma fazı bulunur. Ekstraksiyon ve sıyırma tek bir adımda olduğu için ELM teknolojisi atık su muamelelerinde diğer teknolojilere göre çok daha tercih edilir.

Dericilik ve süt işleme fabrikalarından gelen atık sular ciddi problemler oluşturur. Atık su muamelelerinde de ELM'nin kullanımı çalışma sistemlerindeki kolaylık, düşük enerji tüketimi ve kurulumdaki kolaylığından dolayı dikkat çekmektedir.

BÖLÜM 2. ORGANİK ASİTLER

Bitkiler ve hayvanlar, organik asitler adı verilen çeşitli asidik karbon bileşimleri üretir. Organik asitler yapıları karbon iskeletine dayalı asitlerdir. Formik, asetik, süksinik, propiyonik, bütirik, fumarik, sitrik ve malik asit gibi asitler ve bunların tuzları başlıca organik asitlerdir. Bunların çoğu zararsızdır; meyveler ve diğer yiyeceklere tat verir [48].

Doğada saf olarak bitkisel ve hayvansal organizmada bulunabilirler ve ayrıca doğal yollardan elde edilebilirler. Hayvan vücudunda kullanılıp, metabolize olduktan sonra karbondioksit ve suya okside olurlar. Dolayısıyla canlı organizma için herhangi bir sağlık sorunu ya da bir risk oluşturabilecek hiçbir kalıntı bırakmazlar. Bu özellikleri nedeniyle organik asitler, kâr büyütme faktörlerinin hayvan beslemede kullanımının yasaklanmasından sonra antibiyotiklerin yerini alabilecek çok güçlü bir alternatif olması nedeniyle günümüzde büyük bir popülerite kazanmıştır [48].

Bazı organik asitler ve buldukları yerler;

1. Formik Asit: Karıncada
2. Asetik Asit: Sirkelerde
3. Süksinik Asit: Bitkilerde
4. Malik Asit: Elmada
5. Laktik Asit: Yoğurtta
6. Sitrik Asit: Limonda
7. Tartarik Asit: Üzümde
8. Bütirik Asit: Tereyağında
9. Karbonik Asit: Gazozda bulunur [48].

2.1. Süksinik Asit

Süksinik asit $\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ formüllü bir organik asittir. Karboksilik asitlerin en küçüklerindedir (en küçük olan formik asittir). Doğada karbonhidratların yükseltgenmesiyle oluşur. Kehribarda % 3-8 nispetinde bulunan organik bir bileşik. Diğer reçinelerde, fosilleşmiş ağaçlarda ve ekseri bitkilerde de bulunur. Düşük konsantrasyonlarda birçok hayvanın dokularında yer alıp, ara metabolizma görevini ifade eder. Saf süksinik asit saydam renksiz bir katıdır. Su ile her oranda karışır.

2.2. Süksinik Asidin Özellikleri

Tablo 2.1. Süksinik asidin özellikleri

Kimyasal Adı	E363, Bütandioik asit
Yapısal Formülü	$\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Kimyasal Formülü	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$
Molekül Ağırlığı	118,09 gr/mol
Ergime Noktası	186°C
Kaynama Noktası	235°C

Tablo 2.2 Süksinik asidin çözünürlüğü

Suda (20 °C)	% 4 w/w
Etanolde (25 °C)	9 gr/100 mL
Eterde (25 °C)	0,66 gr/100 mL
Kloroformda (25 °C)	0,02 gr/100 mL
Erime aralığı	185–190 °C

Süksinik asit genellikle asitlik düzenleyici ve lezzet zenginleştirici olarak kullanılır. Bilinen yan etkisi yoktur; vücut tarafından metabolize edilir (vücut hücrelerinin normal bileşenidir) [49].

2.3. Süksinik Asidin Elde Edilişi

Süksinik asit, maleik asidin hidrojen ile tepkimesinden kolayca elde edilir. Bunun yanında laktik asit fermantasyonuyla da elde edilir. Laktik asit fermantasyonunun nihai ürünü laktik asittir. Glikoz fermantasyonu ile yalnızca laktik asit üreten organizmalara homofermentatif denir. Glikozu birden çok nihai ürüne (asetik asit, etanol, formik asit, karbon dioksit gibi) fermente eden organizmalar ise heterofermentatif denir. Bu özelliğe sahip olan *Lactobacillus*, *Leuconostoc* ve *Microbacterium* türleri, *Enterobacteriaceae* familyasından bakteriler (örneğin *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Shigella* ve *Proteus* türleri), ve zorunlu anerobik *Clostridium* türleri, fermantasyonla CO₂, H₂ ve çeşitli asitler (formik, asetik, laktik, süksinik gibi) veya nötr ürünler (etanol, 2,3-butilen glikol, bütanol, aseton, vs.) üretirler. Karışık asit fermantasyonunda *Enterobacteriaceae* grubunda laktik asit fermantasyonu görülür. Pirüvat' tan asetat ve format, veya pirüvat, süksinik asit ve formik asit meydana gelir ve glikoz başına 3 ATP elde edilir. Düşük pH' de formik asit CO₂ + H₂' ye dönüşür. *Clostridium* türleri de karışık asit fermantasyonu yapar.

2.4. Süksinik Asit Fermantasyonu

Fransız kimyageri Louis Pasteur 1857' de fermantasyon etmeninin canlı maya hücreleri olduğunu bulmuştur. 1907 Nobel Kimya Ödülünü kazanan Eduard Buchner, fermantasyonun canlı hücrelere has bir olay olmadığını, maya hücrelerinin parçalanması sonucu elde edilen öz suyun da fermantasyon gücüne sahip olduğunu göstermiştir.

Buchner' in bu sıvıda fermantasyon gücüne sahip etmene "zimaz" adını vermişti. Zimaz' ın aslında tek bir etmen olmadığı, izleyen yıllarda keşfedilen alkol dehidrojenaz, pirüvat dekarboksilaz, heksokinaz, glikoz fosfat izomeraz, pirüvat kinaz, enolaz, fosfofrüktokinaz ve aldolaz gibi enzimleri ortaya çıktı. Danimarka' daki Carlsberg araştırmacılarının bira mayalanması üzerindeki çalışmaları sayesinde hem maya hem de fermantasyon hakkında pek çok bilgi edinildi. Fermantasyon (mayalanma), genellikle glikozun alkole dönüştüğü reaksiyonlar için kullanılan bir isimdir. Bu dönüştürme işi maya adı verilen tek hücreli canlıların sitoplâzmalarında

gerçekleşir. Ancak fermentasyonun daha uygun bir tanımı, karbonhidratların alkol ve asitlere dönüştürülmesidir [49].

Fermentasyon, anaerobik şartlarda, yani oksidatif fosforilasyon olmadığı durumlarda, glikoliz yoluyla ATP (adenozin trifosfat) üretimini sağlayan önemli bir biyokimyasal süreçtir.

Fermentasyon işlemi pek çok farklı besin maddesinin üretiminde kullanılmaktadır. Fermentasyon terimi biyokimyada oksijen yokluğunda enerji üreten reaksiyonlar için kullanılmasına karşın, gıda sanayisinde daha genel bir anlam taşır, mikroorganizmaların oksijen varlığında yaptığı parçalama reaksiyonlarını da kapsar. Süksinik asit alkol fermentasyonu sonucu oluşan pirüvatın alkol ve karbon dioksite dönüşüm evresindeki çemberde yer almaktadır.

2.5. Süksinik Asit Biosentezi

İlk oksidasyon aşamasında etanol, alkol dehidrogenaz enzimi ile asetaldehite oksitlenir. İkinci oksidasyon ise asetaldehit dehidrogenaz enziminin faaliyeti ile asetaldehit hidratin asetik aside oksidasyonudur. Buradan sonraki evrelerde süksinil CoA dan süksinik asit sentezlenir. Sonuçta 1 mol etanolden 1 mol asetik asit oluşur. Glukono bakterileri etanolü sadece asetik aside oksitlerken (tamamlanmamış oksidasyon) Clostridium bakterileri CO₂, H₂O ve süksinik asit sentezlerler [49,50].

2.6. Süksinik Asidin Sanayide Kullanımı

Sanayide süksinik asit hem biyolojik yolla hem de sentetik yolla imal edilir. Sanayide süksinik asidin geniş bir kullanım alanı vardır, çoğu kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır.

Süksinik asit gıda sanayisinde tampon özelliğinden dolayı E663 adıyla bir katkı maddesi olarak kullanılır. Şekerlemelerde fırın ürünlerinde kullanımı yaygındır. Süksinik asit açılasyon işlemlerinde de kullanılmaktadır. Kimyada açılasyon veya açilleşme bir bileşiğe bir açil grubu ekleme işlemidir. Açil grubunu sağlayan bileşiğe

açılasyon ajanı (açile edici ajan, açilleyici etmen) denir. Metal katalistlerle işlem gördükleri zaman güçlü bir elektrofile dönüştükleri için, açil halojenürler sıkça açilleyici etmen olarak kullanılır. Örneğin, Friedel-Crafts açılasyonu, benzene bir etanol (asetil) grubu eklemek için, etmen olarak asetil klorür (etanol klorür), CH_3COCl , katalist olarak alüminyum klorür (AlCl_3) kullanır.

Aminlerin açillenip amid oluşumunda veya alkollerin açillenip ester oluşumunda karboksilik asitlerin açil halojenürleri ve anhidritleri sıkça açilleyici etmen olarak kullanılır. Amin ve alkoller nükleofildir; mekanizma nükleofilik katılma-ayrılmadır. Özel bir açılasyon reaksiyonu olan süksinasyonda süksinik asit sıkça kullanılır. Açılasyonun endüstriyel bir örneği aspirin sentezidir, bunda salisilik asit, asetik anhidrit tarafından açillenir.

Süksinik asidin türevlerinin de çeşitli kullanımları vardır. Örneğin, sodyum asetat dokuma sanayinde ve gıda katkı maddesi olarak (E262) kullanılır. Selüloz asetat fotoğraf filmi üretiminde kullanılır [49].

BÖLÜM 3. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC)

Tanecik büyüklüğü ve polaritesi gibi özellikleri farklı ve çözücünün içinden kolaylıkla geçebileceği gözenek büyüklüğüne sahip olan katı bir destek maddesine sahip bir kolon içerisinde hareket kabiliyetlerine bağlı olarak bir karışımdaki maddeleri birbirinden ayırmak mümkün olabilmektedir. Kolon destek maddesinin tanecik boyutu küçüldükçe çözücünün hareket edebileceği gözenek büyüklüğü de küçülmektedir. Hareketli fazın katı destek maddesi üzerinden kolaylıkla hareketini sağlayabilmek için uygun basıncın uygulanması gerekmektedir. Bu ihtiyaçtan dolayı yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) geliştirilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde hareketli faz sıvı, durgun faz ise katı veya katı destek maddesi üzerine tutturulmuş sıvı fazdır.

Yüksek performanslı sıvı kromatografi yöntemi bütün analitik ayırma teknikleri arasında en yaygın kullanılanıdır. Yöntemin bu kadar yaygın olmasının sebepleri, duyarlılığı, doğruluğu, kesinliği ve seçiciliğinin yüksek olması, kantitatif analizlere kolaylıkla uyarlanabilir olması, uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrılmasında uygun olması ve hepsinden de önemlisi sanayinin, birçok bilim dalının ve halkın birinci derece ilgilendiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilirliğidir. Bu gibi maddelere örnek olarak; amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, terpenoidler, pestisitler, antibiyotikler, steroidler, metal-organik türler, çeşitli organik bileşikler sayılabilir. Kısacası, uygun dedektör, uygun kolon ve uygun hareketli faz olduğu sürece bütün kimyasal maddelerin ayrılmasında ve analizinde HPLC kullanılabilir [50, 51].

3.1. Sıvı Kromatografisinin Dayandığı Temel Parametreler

3.1.1. Dağılma (Partisyon) katsayısı

Dağılma kromatografisiyle bir karışımdaki maddelerin farklı iki faz (hareketli faz ve durgun faz) arasındaki farklı çözünmelerinden yararlanılarak birbirlerinden ayrılması gerçekleştirilebilmektedir. Bütün bu ayırma işlemlerinde etkili olan parametre, çözünenlerin hareketli ve durgun sıvı faz arasındaki dağılma (partisyon) derecesini temel alır. A çözüneni için söz konusu denge, aşağıdaki eşitlikle gösterilebilir.

A hareketli ↔ A sabit

Bu reaksiyonun denge sabiti K' ya, dağılma (partisyon) oranı veya dağılma (partisyon) katsayısı adı verilir ve

$$K = C_s / C_m$$

şeklinde gösterilir. Burada C_s , analitin durgun faz içindeki molar derişimi C_m ise analitin hareketli faz içindeki molar derişimidir. İdeal olarak çözünen madde derişimlerinin geniş aralıkta dağılma oranı sabittir, diğer bir deyişle C_s doğrudan C_m ile orantılıdır [50, 51].

3.1.2. Alıkonma (Retensiyon) zamanı

Şekil 3.1' de tek bir analit içeren numune için tipik bir kromatogram verilmiştir. Numune enjeksiyonundan sonra gelen pik için, pik süresi ölü zaman olarak adlandırılır ve t_m ile gösterilir. Ölü zaman, hareketli fazın ortalama göç hızını verir ve analit piklerinin tanınmasında önemli rol oynar. Numune içinde veya hareketli fazda çoğu zaman kolonda tutulmayan bir tür olabilir. Yoksa bile diğer piklerin tanınmasına yardımcı olmak için böyle bir tür ortama katılabilir. Şekilde sağ taraftaki pik bir analit türüne aittir. Numunenin enjeksiyonu ile bu pikin dedektöre ulaşması için geçen süreye alıkonma (tutulma) zamanı denir ve t_R simgesiyle gösterilir.

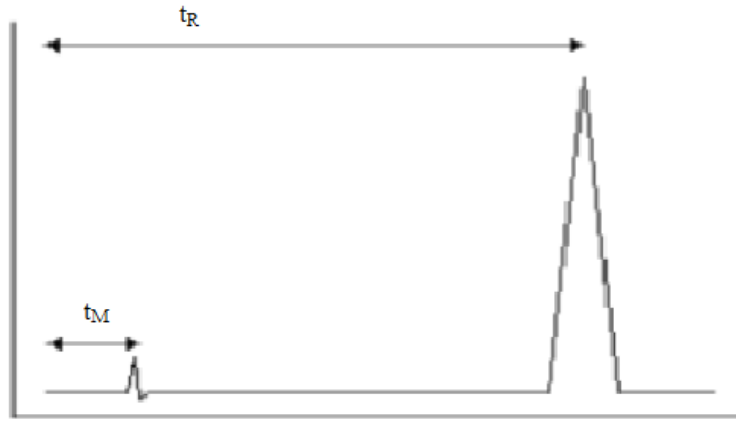
Analitin kolon içerisinde hareketi esnasında ortalama göç hızı V ;

$$V = L / t_R$$

olarak verilir; L kolon dolgusunun uzunluğudur.

Benzer şekilde hareketli faz moleküllerinin ortalama doğrusal hızı U , şöyle verilir;

$$U = L / t_M$$



Şekil 3.1 Tek bileşenli bir karışım için tipik bir kromatogram

3.1.3. Analitin göç hızı, kapasite faktörü

Kapasite faktörü k , çözünen maddelerin kolonda göç hızlarını tanımlamakta yaygın olarak kullanılan önemli bir parametredir.

$$k = (t_R - t_M) / t_M$$

t_R ve t_M değerleri kromatogramlardan kolayca bulunur. Bir çözünen madde için kapasite faktörü birden çok küçük ise, ayrılma hızlı gerçekleşir ve alıkonma zamanının doğru olarak belirlenmesi zor olur. Öte yandan kapasite faktörü 20-30 gibi bir sayıdan daha büyük olursa ayrılma zamanı gereksiz bir şekilde uzun olur. İdeal bir ayırma da kapasite faktörü değerinin 1 ile 5 arasında olması gerekmektedir.

Kapasite faktörü hareketli faz ve durgun faz bileşimlerinin değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Her maddenin kendine özgü bir kapasite faktör değeri vardır.

3.1.4. Seçicilik faktörü, farklı göç hızları

Bir karışımdaki analitlerin kapasite faktörlerinin oranı seçicilik veya ayırım faktörü olarak adlandırılır. Bir kolondaki analitlerin seçicilik katsayısı; bir kolonun söz konusu maddeleri ne kadar iyi ayıracağıнын bir ölçüsüdür. Bir karışımda bulunan A ve B maddeleri bir kolonda ayrılmaya çalışılsın. Bu sistem için seçicilik faktörü α , şu şekilde tanımlanır;

$$\alpha = K_B / K_A$$

K_A = Daha az kuvvetle tutunan veya daha hızlı olarak kolondan elue edilen A maddesi için dağılım katsayısı, K_B = Daha kuvvetli tutunan B maddesi için dağılım katsayısıdır. Bu eşitlik ile α daima birden büyüktür. Deneysel bir kromatogramdan α 'yı belirlemek için aşağıdaki eşitlik kullanılmaktadır.

$$\alpha = [(t_R)_B - t_M] / [(t_R)_A - t_M]$$

3.1.5. Ayırım gücü (Resolution (RS))

Ayırım kantitatif kromatografi çalışmalarının başlıca gerekliliğidir. Genellikle 5 veya daha az madde içeren numunelerde bu değer 1.5' dan büyük olması kolaylıkla sağlanabilir. Bu sonuç, maksimum kesinliğin göstergesidir. Ayırım gücü, bir kolonun eskiliğini, günler arası ayırım şartlarındaki değişiklikleri gösterir.

$$R_s = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

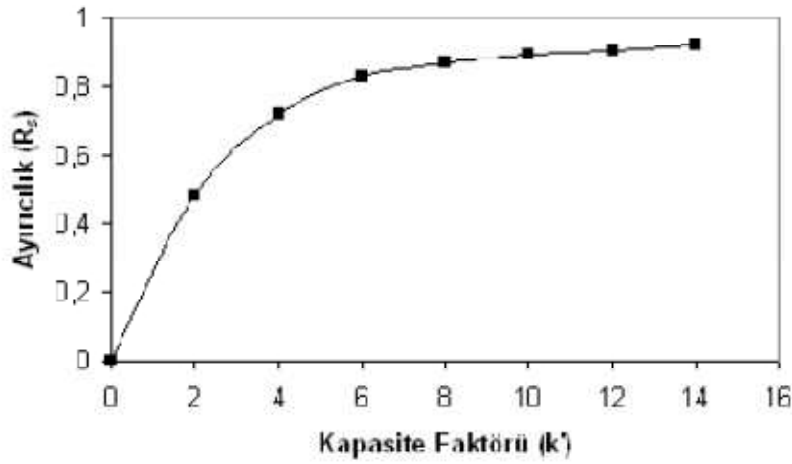
t_1 : 1. maddenin alıkonma zamanı

t_2 : 2. maddenin alıkonma zamanı

W_1 : 1. maddenin taban genişliği

W_2 : 2. maddenin taban genişliği

Genel ayırılarda bu değer 2' nin, miktar tayini çalışmalarında 1.5' un, biyolojik sıvılardan yapılan çalışmalarda 1.2' nin üstünde olması kabul edilebilir değerlerdir.



Şekil 3. 2. Kapasite faktörünün ayırıcılık üzerine etkisi.

3.2. Kolon Verimi

Başarılı bir kromatografinin amacı verimli bir ayırım ve dar bir kromatografik bant elde etmektir. Kromatografik kolon verimliliklerinin kantitatif ölçümünde birbiriyle bağıntılı iki terim sıkça kullanılır:

1. Tabaka yüksekliği, H, (Plate Height)
2. Teorik tabaka sayısı, N, (Number of Theoretical Plate)

Bu ikisi arasındaki bağıntı aşağıdaki eşitlikle verilir;

$$N = L / H$$

L: Kolon dolgusunun uzunluğu (cm)

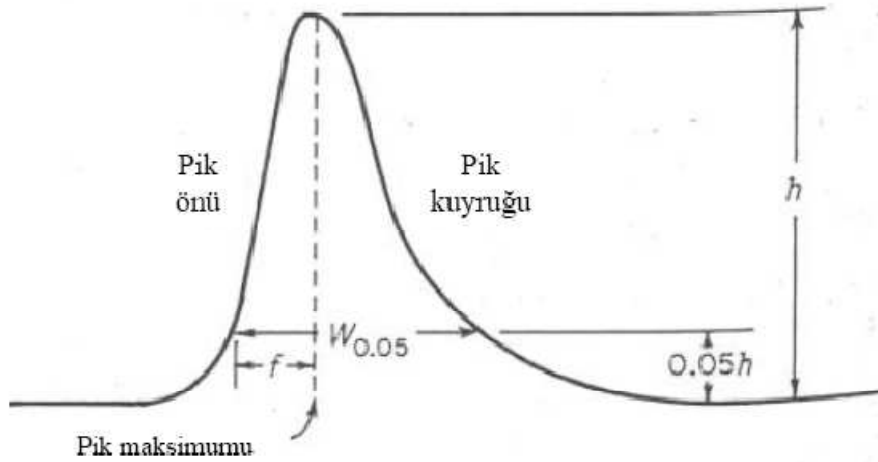
Bir kolonda tabaka yüksekliğinin azalması ve teorik tabaka sayısının artmasıyla kolon verimliliği artar. Hareketli ve durgun fazların bileşimi, kolon dolgu maddesinin tanecik büyüklüğü ve kolon çapına bağlı olarak kolonun tipi kolon verimliliğine etki etmektedir. Kolon dolgu maddesinin tanecik çapı küçüldükçe kolon tabaka sayısı artmakta bu da kolon verimliliğini artırmaktadır.

Bir kromatografi kolonunun verimli çalışması için önce bu kolon için kullanılacak optimum akış hızının saptanması gerekir. H değerinin küçültülmesi için bir dizi önlem alınarak kolonun etkinliği artırılabilir.

3.3. Kuyruklanma Faktörü (T) ve Asimetrik Faktörü (AS)

Bu faktör pikin simetrik olması ile ilgilidir. Çalışmalarda daima simetrik pikler seçilmelidir. Simetrik olmayan piklerde;

1. Doğru olmayan tabaka sayısı ve ayırım gücü sonuçları
2. Kararlı olmayan miktar tayinleri
3. Gözlemlenemeyen pik kuyruklanmaları
4. Alıkonmanın tekrarlanabilirliğinin düşük olması gibi sorunlarla karşılaşılır.



Şekil 3. 3. Pik asimetri faktörü ve kuyruklanma faktörü hesabını gösterir kromatogram

3.4. Kolon Performansının Optimizasyonu

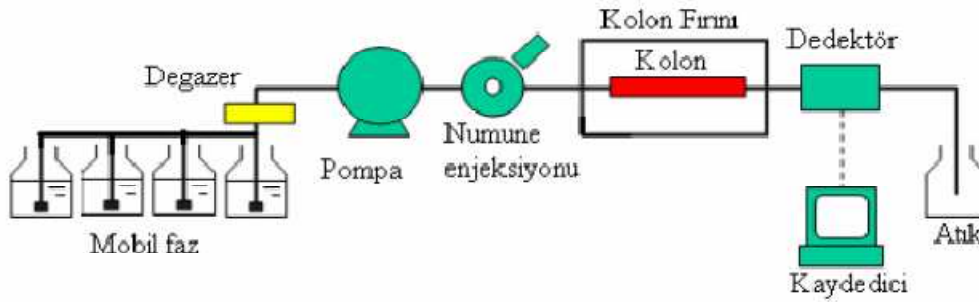
Kromatografik çalışmalarda deney koşulları, bir karışımın bileşenlerini en kısa sürede net bir şekilde ayıracak biçimde optimize edilerek belirlenir. Optimizasyon deneyleri:

1. Bant genişlemesini azaltmak,
2. Bileşiğin rölatif göç hızını değiştirmek amacıyla yapılır.

Bant genişlemesi ve dolayısıyla kolon verimliliğinin kaybı, çözünen bileşenlerin kolon içerisinde göçleri sırasında yer alan çok sayıda kütle-aktarım işlemlerinin belli hızlara sahip oluşunun bir sonucudur. Bu hızları etkileyen bazı değişkenler denetlenebilir ve ayırmaları iyileştirmek için kullanılabilir.

3.5. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Cihazı

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı, kendine özgü işlemlere sahip olan pompa, enjektör, kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere beş ana bölümden oluşan bir sistemdir.



Şekil 3.4. HPLC cihazının şematik gösterimi.

Bir HPLC cihazı, bir veya daha fazla, her biri 200-1000 mL çözücü içeren camdan veya çelikten yapılmış hareketli faz hazneleri içerir. Bu hazneler çoğu zaman kolonda veya dedektör sisteminde bozucu etkilere neden olan çözülmüş gazların (özellikle oksijen ve azot) giderilmesi için bir bölüm (gaz giderici) ile donatılmıştır. Hareketli fazın cihaza verilmeden önce süzülmesi ve çözülmüş gazların giderilmesi gerekir. Süzme işlemi için 0.45- 0.6 μm çapında membran veya teflon filtreler kullanılır. Bu uygulama, süspansiyon halindeki maddeleri uzaklaştırmanın yanı sıra gazları da giderir. Sistemde gaz giderici yoksa, hareketli fazdaki gazları uzaklaştırmak amacıyla ultrasonikatörde bekletme veya çözücünden inert bir gaz geçirme işlemleri uygulanabilir.

Sabit bileşimde tek bir çözücü kullanılarak yapılan ayırma izokratik elüsyon olarak adlandırılır. Sisteme gönderilen hareketli faz bileşiminin veya akış hızının zamanla sürekli veya kesikli olarak değiştirilmesi ile yapılan ayırma işlemine gradient elüsyon

denir. Elüsyon başladıktan sonra belli bir programa göre, bazen sürekli olarak, bazen de bir seri basamaklar şeklinde çözücülerin oranı değiştirilir. Ayırma etkililiği izokratik elüsyona göre daha fazla olan bu yöntemde iki veya üç çözücü kullanılmaktadır ve bu çözücülerin polariteleri birbirinden farklıdır. Ayırım başladıktan sonra çözücülerin oranı ve cinsleri belli bir programa göre değiştirilir. Böylece karışım halinde bulunan maddelerin birbirlerinden kolayca ayrılmaları sağlanmış olur.

Modern HPLC cihazları, çözücülerin hacimsel oranı zamanla doğrusal olarak veya üstel olarak değiştirilebilecek şekilde, iki veya daha fazla hazneden aldığı çözücülerini bir karıştırma odasında sürekli olarak değişen oranlarda bir araya getiren sistemlerle donatılmıştır. İzokratik elüsyon ile ayrılamayan maddeler gradient elüsyonla ayrılabilen, farklı kapasite faktörüne sahip madde karışımlarının alıkonma zamanları kısaltılabilmektedir.

Hareketli faz su ve/veya sulu tampon içeriyorsa kimyasal bozunmanın yanı sıra mikrobiyolojik üreme sonucunda kolonu tıkayabilir. Bu nedenle, HPLC analizleri sırasında taze hazırlanmış hareketli faz kullanılır [50, 52-53].

3.6. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Avantajları

1. Duyarlı bir yöntem olması,
2. Doğru, kantitatif tayinlere kolayca uygulanabilir olması,
3. Uçucu olmayan, sıcaklıkla kolayca bozunabilen türlerin ayrımı için uygun olması,
4. Pek çok maddeye geniş şekilde uygulanabilmesi,
5. Aynı sabit faz kullanılarak farklı hareketli faz sistemleriyle aynı anda birçok maddenin duyarlı olarak miktar tayininin yapılmasına olanak sağlaması,
6. Numunedeki maddelerin, bozulma ürünlerinin yanında miktar tayinlerine olanak sağlaması,
7. Biyolojik sıvılardan gerek ilaç etken maddelerinin, gerekse metabolitlerinin analizi için geniş bir kullanım alanına sahip olması.

3.7. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Dezavantajları

1. Ekonomik olarak pahalı sabit faz ve hareketli faz sistemlerine gereksinim göstermektedir.
2. Hareketli faz sistemlerinin mutlaka pahalı membran sistemlerinden süzülmesi gerekmektedir [54].

3.8. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin Uygulama Alanları

HPLC, benzer yapılu kimyasal maddelerin ayrılması, saflaştırılması ve belirlenmesi işlemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [55,56].

BÖLÜM 4. EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, katı ya da sıvı fazda bulunan bir ya da birden çok bileşimin farklı çözünürlük özellikleri kullanılarak diğer bir sıvı faza alınmasıdır. Sulu bir çözelti ve organik bir çözücüden oluşan iki sıvı fazın kullanıldığı teknik, sıvı-sıvı ekstraksiyon ya da kısaca ekstraksiyon olarak bilinir. Ekstraksiyon işlemlerinde genellikle asit (HCl) ve baz (NaOH) çözeltileri tercih edilir. Asidik ve bazik özellikteki organik yapılar sulu asit ve baz çözeltileriyle tepkimeye girerek tuz oluştururlar ve su fazında yer alırlar.

Ekstraksiyonda karar verilmesi gereken işlemlerden birisi de, ne kadar hacimle ve kaç defada ekstraksiyonun gerçekleştirileceğidir. Bir büyük hacim yerine iki küçük hacimle ekstraksiyon işleminde elde edilen verim daha yüksektir. Maddenin organik fazdaki çözünürlüğü su fazındakinden daha çok ise, iki ya da üç ekstraksiyon işlemi, organik maddenin çok büyük bir kısmını su fazından çekmek için yeterlidir. Ekstraksiyon işlemleri genellikle yuvarlak ya da oval ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. Ayırma hunisinin büyüklüğü, toplam hacminin iki katı kadar olmalıdır.

Ekstraksiyon işleminde, maddenin iki faz içerisinde yeterince dağılabilmesi için, su ve organik fazın birbiri içerisinde yeterince karışması gerekir ve ayırma hunisinin şiddetli çalkalanması ile karışma sağlanır. Çalkalama sırasında gaz oluşabileceği göz önüne alınarak çalkalamadan önce tıkaç kapanmadan, ayırma hunisi yavaşça çevrilmeli ve bir ön karışma sağlanmalıdır. Musluk kısmı arada bir açılarak içeride oluşan gaz serbest bırakılmalıdır. Fazlar net bir şekilde birbirinden ayrıldıktan sonra organik ve su fazlarından hangisinin üstte, hangisinin altta olduğundan emin olunmalıdır. Fazların özellikle birbirine yakın hacimde alındığı ya da organik ve inorganik maddelerin, su ve organik fazın yoğunluğunu değiştirdiği durumlarda bu tip karışıklıklar ortaya çıkar. Karar verilemediği durumlarda bir pastör pipet

yardımla birkaç damla su ayırma hunisine ilave edilerek hangi faza gittiği gözlenir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan fazlardan birisi daima sudur, diğer faz ise su ile karışmayan organik bir çözücüdür. Su ile karışmayan birçok organik çözücü olmasına rağmen, iyi bir ekstraksiyon çözücüsünde bulunması gereken bazı özellikler vardır. Bu özellikler; su ile karışmama, çözünürlük özelliği, su ile arasındaki yoğunluk farkı, dayanıklılık, zehirsiz olması, kolay alev almaması, evaporasyon ile organik maddeden kolaylıkla uzaklaştırılabilmesidir.

Ekstraksiyon işleminin sonunda elde edilen organik faz içerisinde az da olsa su bulunur. Bu durum maddenin organik fazdan geri kazanılmasında bir problem oluşturur, çünkü çözücünün uzaklaştırılmasıyla su ile karışmış bir ürün elde edilir.

Asidik, bazik ve nötral organik bileşiklerin ayrılmasında yada saflaştırılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Buna göre asidik bir madde uygun bir baz ile, bazik maddede uygun bir asit ile tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır. Her ekstraksiyondan sonra nötral yapıdaki bileşik organik fazda kalacak ve sulu faz ayırma hunisinin alt kısmında yer alacaktır [49].

4.1. Ekstraksiyon Çeşitleri

4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonda ayırma hunisi kullanılır. Bu yöntem iki sıvının yoğunluk farkından yararlanılarak uygulanır. Karışım ayırma hunisine konulduğunda yoğunluğu küçük olan sıvı üstte, büyük olan ise altta toplanır. Yoğunlukları birbirine yakın olan maddeler kolay ayrılmaz. Bu durumda su fazını, NaCl gibi bir tuzla doyurup yoğunluğunu arttırmak gerekir ya da ayırma hunisini çalkalayarak ayrılma sağlanır. Su içindeki organik maddeyi, organik çözücü fazına alabilmek için ayırma hunisi çalkalanırken çalkaladıkça oluşan gazın çıkması için musluk hafifçe açılır. Gaz çıkışı bitene kadar bu işlem devam ettirilir. Daha sonra üstteki faz musluğun hizasına gelinceye kadar alt faz huniden boşaltılır. Sonra üst faz üst kapaktan alınır. Çünkü bu faz da musluktan akıtılırsa altta az da olsa kalmış olan diğer madde üst

faza karışıp safsızlık oluşturabilir. Örnek olarak tuzlu suda peynir, demlenen çay, şeker pancarları verilebilir [57].

4.1.2. Katı-sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon başlıca doğal ve biyolojik örneklerle ilgili uygulamalarda kullanılır.

Katı-sıvı ekstraksiyonunda katının içerdiği maddelerden biri veya bir bölümü uygun bir çözgen ile ekstrakte edilir. Katıların ekstraksiyonu genellikle uzun zaman aldığı için sürekli ekstraksiyon yöntemleri tercih edilir. Maddenin katı içinden difüzyonu yavaş bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözgenle daha fazla teması sağlanır. Katı-sıvı ekstraksiyonda ise Soxhlet Ekstraktörü denen bir cihaz kullanılır [57].

BÖLÜM 5. ORGANİK ASİTLERLE İLGİLİ EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI

Organik asitlerin geri kazanımı ve konsantrasyonu, asit karışımlarından ayrılması kadar, fermantasyon çözeltileri, reaksiyon karışımları ve atık çözeltilerden, geri kazanımlarıyla bağlantılı olarak araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir.

Genellikle, fermantasyon çözeltisi içeren sulu ortamlardan karboksilik asitlerin ayrılması için temel metot sıvı sıvı ekstraksiyonudur [58-60]. Bu metot çok etkili olarak tanımlanmaktadır fakat diğer çalışılan maddeler ve çözücülerin toksikliğinden dolayı pek çok dezavantajları mevcuttur [61-63].

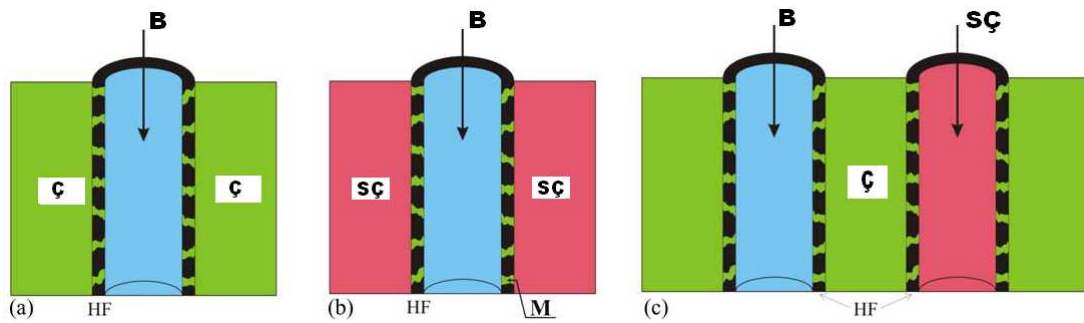
Ultrafiltrasyon [64,65], ters osmoz [66,67], ters osmoz ve nanofiltrasyon [68,69], membran elektrodializi [70-73], diyaliz [74-81], membran ekstraksiyonu [59,82-84], bulk sıvı membran (BLM) [85,86], emülsiyon sıvı membranlar (ELM) [88,89], destekli sıvı membranlar (SLM) [91-94] ve hallow fiber gaz membranlar [95] gibi çeşitli membran metotları kullanılarak bu problemler kısmen çözümlenebilir.

Karışımların ayrılmasını sağlamak için, komponentleri bir ya da iki L/L ara yüzeyinde ayırmayı sağlayan birçok aşama geliştirilmiştir.

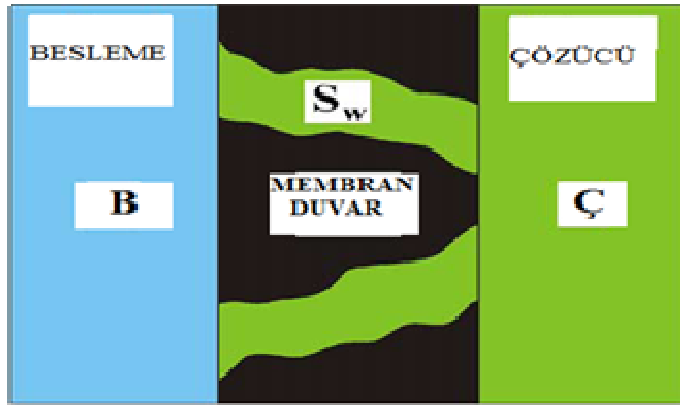
Membran ayırma prosesleri, membranların düşük enerji tüketimi, basit ve etkili çalışmasından dolayı kimya endüstrisinde pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır [33]. Bununla birlikte bazı durumlarda membran kullanımı geçirgenlik ve seçicilik arasındaki karşıt ilişkiyle sınırlandırılır. Bir başka deyişle yüksek geçirgenlikli membranlar, düşük seçiciliğe sahiptir [96]. Polimer molekülleri aralığının sıklığı, malzeme boyunca daha düşük difüzyon katsayısına ve böylece daha düşük geçirgenliğe sebep olur. Diğer yandan ayrılma etkinliği artmaktadır. Böylece geleneksel membranların etkinliği, taşıyıcıları kullanılarak artırılabilir.

Bu tip membranlar bir taşıyıcının kullanımını içerir ki, karışım içerisindeki bileşenlerden biriyle tersinir ve belirli bir şekilde etkileşime girer. Bu membranlarda etkileşime giren türler, basit sorpsiyon ve difüzyona ilave olarak, diğer mekanizmalarında, geçirgenliği arttırmasıyla transfer olur. Taşıyıcı, reaktif olmayan türlerle taşınmada karışmadığı için seçicilik de artar [97].

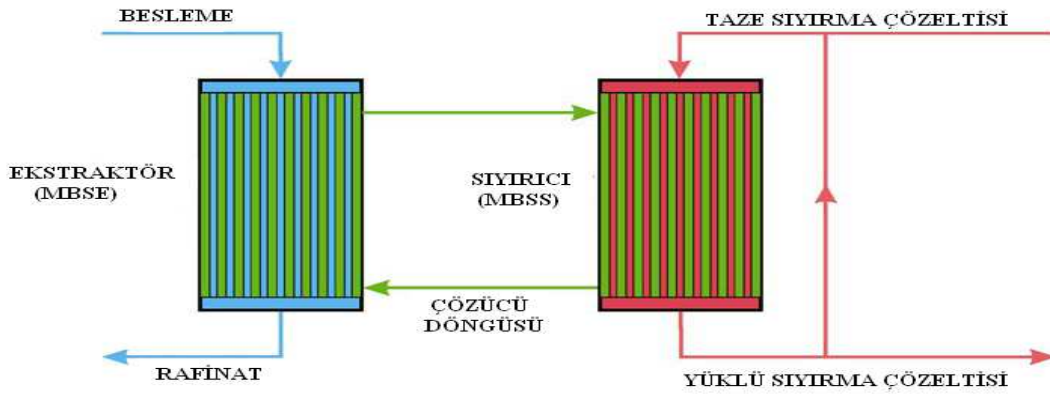
Membran esaslı solvent ekstraksiyonu, mikro gözenekli bir duvarın gözenekleri ağzında, sabitlenmiş L/L ara yüzeyinden oluşan, karışmayan sıvılar arasındaki kütle transferinin olduğu klasik solvent ekstraksiyonuna yeni bir alternatiftir (Şekil 5.1a ve Şekil 5.2). Membran esaslı solvent ekstraksiyonu (MBSE), solvent ekstraksiyonu ve ekstraktif fermantasyon ya da biyodönüşümler üzerine birçok araştırmalar mevcuttur [98-105]. Çözücü, çözünenin sıyırma çözeltilisine ekstrakte edildiği MBSS ile geri kazanılabilir. Geri kazanmanın diğer metodu, sistemin özelliklerine bağlı olarak çözücünün damıtımıyla sağlanabilir. Eş zamanlı MBSE ve MBSS aşamalarının çözücünün kapalı çevrimiyle olan şematik akımı Şekil 5.3’ de gösterilmektedir. Böylelikle çözücünün geri kazanımı ve çözünenin konsantre edilmesi sağlanmaktadır. MBSE ve MBSS için tercih edilen kondaktörler hallow fiber olanlardır.



Şekil 5.1. L/L ara yüzeyinde sabitlenmiş prosesler (a) Membran esaslı çözücü ekstraksiyonu (MBSE) (b) Destekli sıvı membran (SLM) aracılığıyla pertraksiyon (c) HF kondaktör içinde iki sabitlenmiş L/L ara yüzeyiyle bulk sıvı membran (BLM) aracılığıyla pertraksiyon. B: Besleme fazi, HF: Hallow Fiber (mikro gözenekli, hidrofobik), M: Membran fazi, SÇ: Sıyırma çözeltilisi, Ç: Çözücü (solvent).



Şekil 5.2. Membran esaslı çözücü ekstraksiyonunda iki-fazlı sistemin detaylı görünümü



Şekil 5.3. HF iletkenlerinde MBSS aracılığıyla çözücünün eşzamanlı rejenerasyonu ile MBSE'nin şematik gösterilişi

Fermentasyon çözeltisinden laktik asit ya da feniletanolün geri kazanımı gibi işlemler bir çözücü ile tutuklanan ekstraksiyonla gerçekleştirilmiştir. Kapsülün polimerik yapısı biyokütleyle çözücünün direk temasını önler. Bu işlem MBSE olarak bilgilendirilebilir. Ayırmanın çift mekanizmayla olduğu MBSE'nin ilginç bir çeşidi de iyon değişim membranlarla ekstraksiyondur [106-108].

L/L bölgesinde meydana gelen ayırma iyon değişim membranlarda elektrostatik geri itme ile iyileştirilebilir. Taze bir çözücüyle çözünen madde [N-(benziloksikarbonil)-L-aspartik asit (ZA) ve L-fenilalanin metil ester (PM)], sisteme ilave edilir ve enzimle sulu çözelti içinde dağıtılır. Maddeler enzimatik reaksiyon yardımıyla reaksiyona girdiği sulu faza ilave edilir. Ürün yani [N-(benziloksikarbonil)-L-

aspartil-L-fenilalanin metil ester ZAMP], çözücüye ekstrakte edilir ve hidrofobik mikro gözenekli membran boyunca reaktörden uzaklaştırılır. C₄'den C₇'ye kadar olan alkoller özellikle 1-hekzanol ve 1-heptanol çözücü olarak kullanılır. Ekstraksiyon için benzer bir proses de aynı mekanizmayı temel alan bir sıvı membran boyunca olan pertraksiyondur [103,99-113]. Sıvı membranların üç tipi kullanılır; destekli, bulk ve emülsiyon sıvı membranlar. SLM'lar mikro gözenekli bir duvarın gözenekleri içine çözücünün emdirilmesi ile oluşturulur. Şekil 5.1b'de gösterilmiştir. SLM' de fenil alanin, laktik asit ve propiyonik asidin pertraksiyonu gerçekleştirilmiştir. SLM'nin şu ana kadar çözülemeyen problemi kısa ömürlü olmasıdır. Bu sorun bulk sıvı membranlar (BLM) kullanılarak aşılmıştır [103,114-116]. BLM'lerde çalışma ömrü problemi yoktur, çift duvarlı ve duvarlar arasında kalın bir sıvı membran tabakası mevcuttur. SLM ile karşılaştırıldığında daha yüksek kütle transfer direnci görülmüştür [109]. Pertraksiyon işleminin bir diğer düzenlemesi, beslemedeki asidin emülsiyonun sıyırma çözeltisi içerisine, beslemeden asidin geçişidir. Bu sistemde (ELM) sulu çözeltiler ayrılır, membran birbiriyle karışmayan ve sulu besleme ve sıyırma çözeltilerinin ayrıldığı birbiriyle karışmayan bir organik fazdan oluşturulur. Emülsiyon içerisine organik asidin alındığı (Laktik asit [117,118], sitrik asit [48], fenil alanin [119,120]) pek çok yayın vardır.

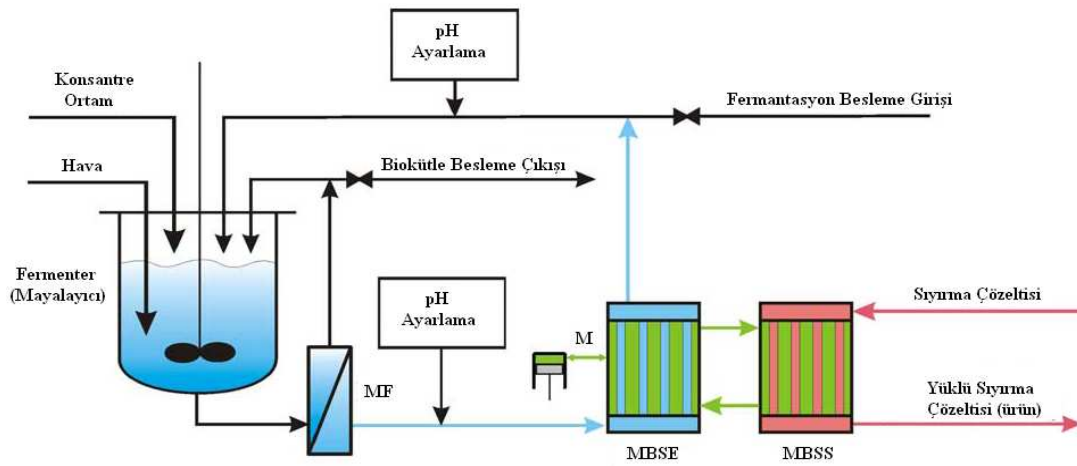
L/L ara yüzeyi veya bir sıvı membran boyunca çözünen maddenin transferi, birkaç mekanizmayla elde edilmiştir. Ayırma mekanizmaları, çözünen maddenin fiziksel çözünürlüğündeki farklılıklar, çözücü içerisindeki çözünebilirlikleri veya biyokimyasal reaksiyonların hızına bağlı olabilir.

Kompleksleştirme veya çözünürleştirme, çözünen madde ile bir araya gelme veya tersinir kompleks reaksiyonuyla oluşur.

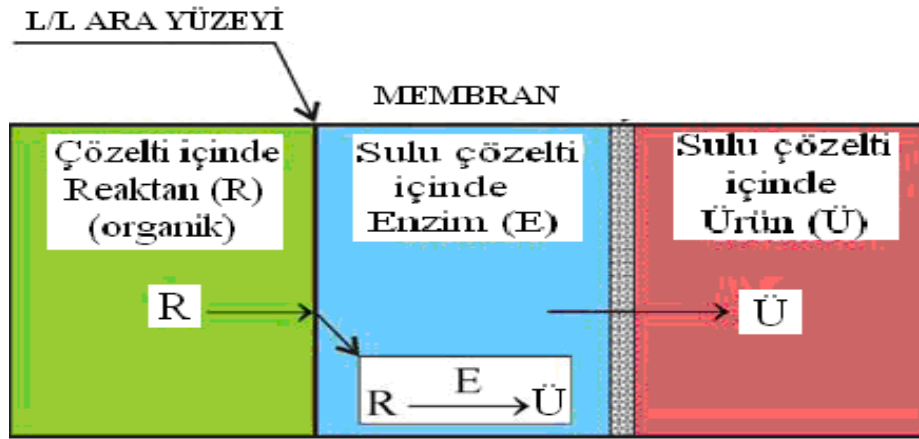
5.1. Organik Asitlerin Geri Kazanım ve Ayırma Yöntemleri

Organik asitlerin ayrılması ve geri kazanımlarını başarmak için birkaç çalışma sistemi vardır.

- 1) Atık çözeltilerden veya biyoteknolojideki reaksiyon karışımlarının ayrılması için basit prosesler mevcuttur.
- 2) Bir reaktöre bağlantılı olan paralel cihazlar içinde gerçekleştirilen entegre prosesler (Şekil 5.4).
- 3) Reaksiyon ve ayrılmaların bir cihazda ardı arkasına gerçekleştiği hibrit sistemler (Şekil 5.5).



Şekil 5.4. Fermantasyon suyundan asitlerin ayrıştırılması için birleştirilmiş MBSE ve MBSS devresiyle fermantasyon ünitesinin şematik diyagramı



Şekil 5.5. Reaktanın enzimatik transferi için ekstraktif hibrid membran reaktöründe üç-faz sisteminin şeması

Çevreyle uyumlu malzemelere talebin artmasıyla organik asitlerin fermantasyonla üretimine artan bir ilgi vardır. Bununla birlikte prosesin ekonomikliği, çözelti içinden organik asidin etkili bir geri kazanım metodunun geliştirilmesine bağlıdır. Solvent ekstraksiyon işlemleri geleneksel çökme proseslerine alternatif olarak önerilmektedir [121]. Son zamanlarda fermantasyon ortamından organik asitlerin üretimi esnasında solvent ekstraksiyonu ile sürekli (ardı ardına) geri kazanım, yerinde ekstraktif fermantasyon prosesiyle sağlanmaktadır [122]. İlk olarak en yaygın çalışılan entegre proseslerden biri de etanol üretimi için ekstraktif fermantasyondur ki, küçük bir pilot tesiste başarılıdır.

Destekli sıvı membran boyunca pertraksiyon işleminin analitik uygulamaları yaygındır [123-129]. Çeşitli organik asitlerin analizleri çalışılmıştır [130-133]. Wodzki ve Nowaczyk [134] çoklu membran sistemleriyle propiyonik ve asetik asidin ayrılması üzerine çalışmıştır.

BÖLÜM 6. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ

Sıvı membranlar üzerine ilk araştırmalar 1902 yılında Nernst ve Riesefelt tarafından yapılmıştır. 1968'de N. N. Li sıvı membran prosesini hidrokarbonların ayrılmasında kullanmıştır [135].

Sıvı membranlar son yıllarda özel kimyasal reaksiyonlarla yeni, seçici ve kararlı ayırma sistemleri geliştirmek amacıyla, önemle üzerinde çalışılan konular arasında bulunmaktadır. Sıvı membran proseslerinin esası şöyle açıklanabilir; iki homojen ve birbiri içinde tamamen karışabilen sıvıların (alıcı: (A) ve verici:(V) çözeltileri), üçüncü bir sıvı ile ayrılmasıdır. Bu ayırıcı sıvı, diğer iki sıvı içinde çözünmeyen ve karışmayan bir sıvı olup, membran fazı (M) oluşturur [136,137].

Birkaç farklı durum dışında alıcı ve verici fazlar sulu çözeltilerdir. Uygun termodinamik koşullarda verici fazla organik faz arasında bir ara yüzey (V/M) oluşur. Bu ara yüzeyden bazı bileşenler verici fazdan membran faz içerisine transfer olur. Aynı zamanda membranın diğer tarafında ikinci bir organik faz ve alıcı faz ara yüzeyi (M/A) oluşur. Bu ara yüzeyde ise ilk taşımının tersi olmaktadır. Yani V/M ara yüzeyinde verici fazdan organik faza geçen bileşenin M/A ara yüzeyinde organik fazdan alıcı faza geçerek burada birikmesi sağlanmaktadır.

Sıvı membran prosesinde, sistemin bütün bileşenlerinin optimal duruma getirilmesi (alıcı ve verici faz türleri ve derişimleri, sıcaklık, karıştırma hızları, taşıyıcı türü ve derişimi, pH gibi) madde taşımında yüksek seçicilik seviyesine ulaşılmasını sağlar [136]. Membran olarak kullanılan organik sıvı, çözünmeyen, bozunmayan ve zararsız olmalıdır. Bu amaçla özel taşıyıcılar sentezlenmesi uygun olacaktır.

Sıvı membran sistemleri özellikle, hidrokarbonların ayrılmasında alkali ve toprak alkali metallerin ayrılmasında, eser elementler ve radyoaktif maddelerin

tutulmasında, değerli metallerin kazanılmasında toksik maddelerin giderilmesinde, biyoteknolojide ve tıbbi uygulamalarda kullanılabilir [137].

Membran, yarı geçirgen bir engel olarak düşünülebilir. İki sulu faz arasına yerleştirildiğinde bir bileşen, membran içerisinde yüksek konsantrasyonlu bir ortamdan düşük konsantrasyonlu diğer ortama difüzyon prosesi ile taşınabilir. Bununla beraber bir bileşenin, sistemdeki ikinci bir bileşenin mevcut konsantrasyon gradiyentinin bir sonucu olarak kendi konsantrasyon gradiyentine karşı bir membran içerisinde geçebileceği bilinmektedir (çifte taşınım) [138].

Karışımındaki bileşenler birbirlerinde farklı olmadıkça polimer membran sistemlerinde genellikle seçicilik (selektivite) düşük olmaktadır. Bu sebeple yüksek performansa sahip membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Bu yüzden membran malzemesi olarak sıvıların kullanılması ve bir bileşenin membran boyunca transferini kolaylaştırmak veya reaksiyon kabiliyetini arttırmak için membran sıvısına ilave maddelerin katılmasıyla selektivite önemli oranda arttırılabilir [139].

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir [139]:

- 1) Yüksek ayırma faktörleri
- 2) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları
- 3) Çok yüksek selektivite
- 4) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme
- 5) Pahalı ekstraktanların kullanılması
- 6) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları
- 7) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi
- 8) Ölçeklendirme kolaylığı
- 9) Düşük sermaye ve işletme maliyeti

Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membranlardan geçecek olan bir madde bu membranda çözünür.

Çözünen madde difüzlenererek diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır [140].

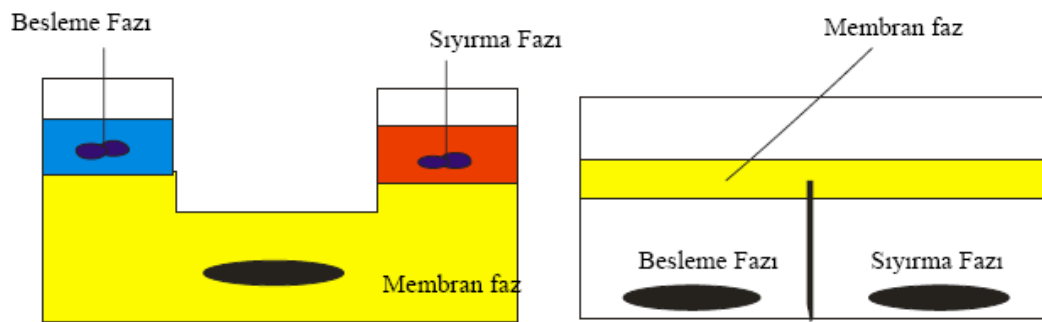
6.1. Sıvı Membran Teknikleri

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar 3 kısma ayrılabilirler.

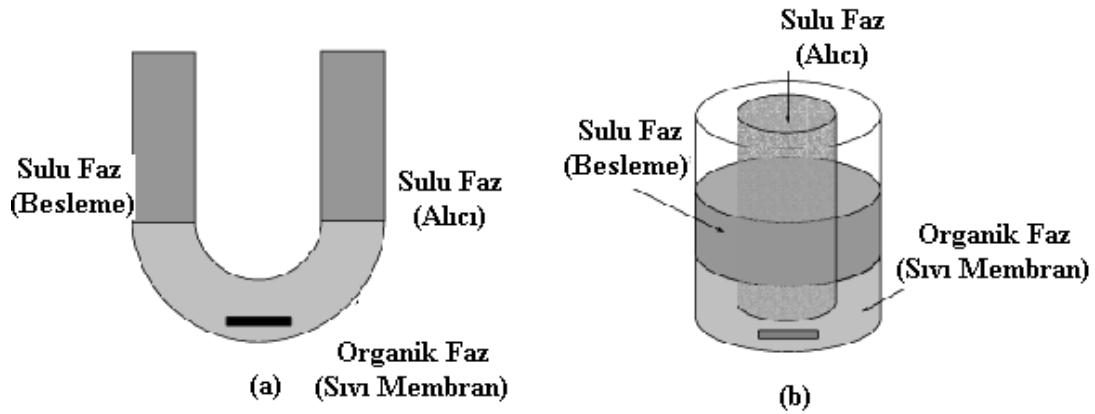
- 1) Bulk tipi sıvı membran
- 2) Emülsiyon tipi sıvı membran
- 3) Destekli sıvı membran

6.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar

Sıyırma ve besleme çözeltilisinin hem altında hem de üstünde tabakalar halinde olan bulk tipi sıvı membranlar difüzyon direncini azaltmak için karıştırılırlar [140]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir [141]. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü” olarak adlandırılan membran şeklindedir [142,143]. Bir diğer bulk tipi membran “U-tüpü” hücresidir [144]. Diğer bir bulk tipi membranda “Eşmerkezli halka” olarak adlandırılır [145,146]. Bunlar Şekil 6.2’ de gösterilmiştir. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir [141]. Bulk sıvı membran tipleri Şekil 6.1’ de gösterilmiştir



Şekil 6.1. Bulk tipi sıvı membran



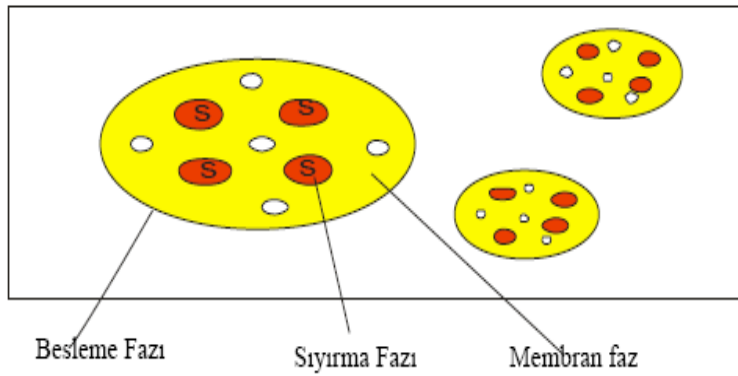
Şekil 6.2. Sıvı membranlar için basit konfigürasyon (a) U-tüpü (b) Eşmerkezli halka

6.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membran

Karışmayan iki sıvı arasındaki yüzey geriliminin indirgenmesi olan prosese dayanmaktadır. Yüzey aktif madde eklenmesi bu arzulanan indirgenmeyi sağlar [140].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar, karışmayan iki emülsiyon fazının teşkili ile hazırlanır ve daha sonra bu emülsiyon üçüncü faz (sürekli faz veya besleme fazı) içerisinde dağıtılır. Genellikle içteki faz ile sürekli faz birbirleriyle karışır. Emülsiyonu stabil kalabilmesi için membran fazı her iki faz ile karışmamalıdır. Bu sebepten sürekli faz organik ise, emülsiyon O/W tipidir. Buna mukabil sürekli faz su ise, emülsiyon W/O tipidir [147].

Emülsiyon, besleme fazı içerisinde dağıtıldığında birçok sayıda küçük emülsiyon globülleri oluşur. Bunların büyüklüğü, emülsiyondaki reaktif maddelerin cinsine, derişimine, emülsiyon viskozitesi ve karıştırma şiddeti ile moduna bağlıdır. Globül büyüklüğü 0,1–2 mm çap arasında kontrol edilir. Bu suretle besleme fazdan iç faza veya iç fazdan besleme faza hızlı bir kütle transferi sağlanmış olur ve büyük bir membran alanı sağlamak için çok fazla sayıda emülsiyon globülü kolaylıkla teşkil edilebilir. Şekil 6.3' de emülsiyon tipi sıvı membran gösterilmiştir.



Şekil 6.3. Emülsiyon tipi sıvı membran

Karışımların ayrılması sıvı membran içerisinde daha düşük konsantrasyondaki sıvı bir bileşenin selektif difüzyonu gerçekleştirilir. Tek bir kimyasal bileşen daha sonra giderilme veya geriye kazanmak için iç faz içerisinde tutularak konsantre hale getirilebilir [140].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi denklem (6.1) ile genel olarak ifade edilebilir.

$$\text{Membran} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \dots \dots \dots (6.1.)$$

X = Taşıyıcı veya ekstraktant

Y = Katkı maddeleri olup, genelde membran viskozitesini ayarlamak, selektiviteyi arttırmak v.s. gayesiyle ilave edilirler.

Selektivite ve kütle akısı bir membran işleminde en önemli iki parametredir. Selektif bir ayırma için bir bileşenin membran içerisinde diğerlerinden daha hızlı hareket etmesi gerekir. Bileşenin kütle akısı bu şekilde geçirgenliğine bağlıdır. Geçirgenlik (permeabilite) P_i denklem (6.2) ile verilir.

$$P_i = D_i \cdot C_i \quad (6.2.)$$

Burada D_i ve C_i sırasıyla i bileşenin difüzyon katsayısı ve membran içerisindeki çözünürlüğüdür. Selektif ayırma işleminin seçiminde C_i ' lerin farklı olması önemli rol oynar. i bileşenin j bileşene göre selektivitesi $\alpha_{i,j}$ denklem (4.3) ile verilir.

$$\alpha_{i,j} = P_i / P_j \quad (6.3)$$

Emülsiyon tipi bir sıvı membran prosesi üç adımdan ibarettir. İlk adımda, ekstraktant ve yüzey aktif madde ve çözücünden ibaret organik çözelti (membran faz) içerisinde, sulu sıyırma çözeltisinin ilavesi ile karıştırıcı veya homojenizatör yardımı ile W/O emülsiyonu elde edilir. İkinci adımda hazırlanan emülsiyon bir karıştırma-durultma tankına veya gene sürekli akımda çalışan bir ekstraksiyon kolonuna verilir. İstenen iyonunun W/O emülsiyonundaki sulu çözeltiye (iç faz veya sıyırma çözeltisi) ekstrakte olmasından veya zenginleşmesinden sonra, besleme fazı (rafinat faz ve dış faz) durultma bölgesinde ayrılır ve emülsiyon fazı bir elektriksel koalesöre (emülsiyon parçalama kabı) emülsiyonu parçalamak üzere beslenir. Burada içteki sulu faz ile organik faz (membran fazı) ayrılır. Organik membran fazı geriye döndürülür [139].

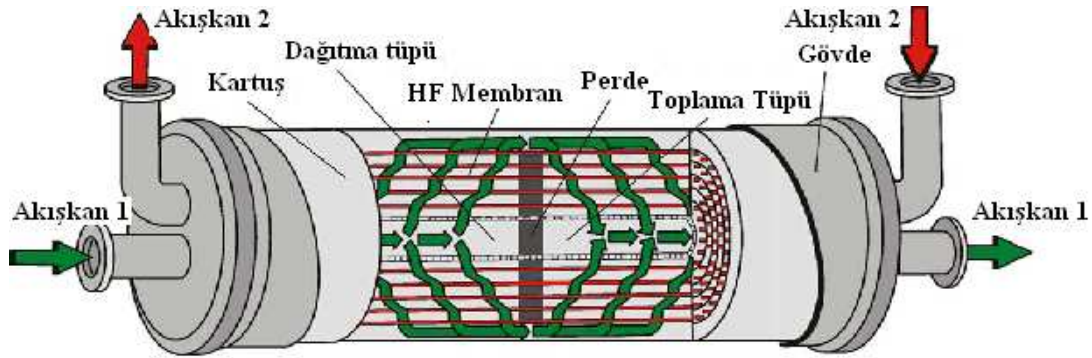
6.1.3. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membran sistemlerinde sıvı film, boşluklu bir membranın boşlukları içinde sabitlenmiştir. Boşluklu membran; sıvı film için bir destek veya çerçeve olarak görev yapar. Bu tip sıvı membranlar hareketsizleştirilmiş destekli membranlar (Immobilised Liquid Membrane, ILM) veya destekli sıvı membranlar (Supported Liquid Membrane, SLM) olarak adlandırılırlar. Sözü edilen membranlar hidrofobik, mikro gözenekli bir membranın uygun organik çözücü ile doyurulması ile kolaylıkla hazırlanabilir. Sıvı membran faz aynı zamanda taşıyıcı (kompleksleştirici) türleri de içermelidir. Yöntemde mikro gözenekli desteğin kalınlığı, taşıyıcı-madde kompleksinin geçişinin kolaylığını büyük ölçüde etkiler.

Sıvı membran destekleri seçilirken birkaç unsur göz önünde tutulmalıdır. Destek maddesinin yüzey kimyası, boşluk boyutu, boşluğun geçirgenliği ve kalınlığı oldukça önemlidir. Bu yüzden destek maddesi, uygulanan periyot boyunca şişmeyen ve bozunmayan bir madde olmalıdır. Membran hazırlanırken, destek maddesinin boşlukları çözücü (solvent) ve taşıyıcı içeren sıvı membran ile tamamen doldurulur. Kullanılan çözücünün (solventin) yüzey geriliminin, destek materyalinin kritik yüzey geriliminin altında olması daha iyi bir ıslanmayı sağlar [148]. Destek malzemesi

olarak genellikle polietilen, propilen, polisülfon ve mikro gözenekli teflon kullanılır [149].

Çeşitli konfigürasyonlarda membran destekleri bulunmaktadır: levha ve çerçeve, spiral sarımlı, borsal ve hallow fiberler. Hallow fiber destekli sıvı membranlar çok yüksek kapasitelerdeki membran modüllerinin çalıştırılabilmesine çok cazip bir çözüm sunarlar. Bu tip modüllerle $1000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ kadar yüksek yığılma yoğunluklarına erişebilir [138]. Şekil 6.4' de hallow fiber destekli sıvı membran modül gösterilmektedir.



Şekil 6.4. Çapraz faz akışlı hallow fiber iletkeni

Düz levha destekli sıvı membranlarda taşınım mekanizması genel olarak aşağıdaki basamaklar dizisinden ibarettir:

Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzlenir.

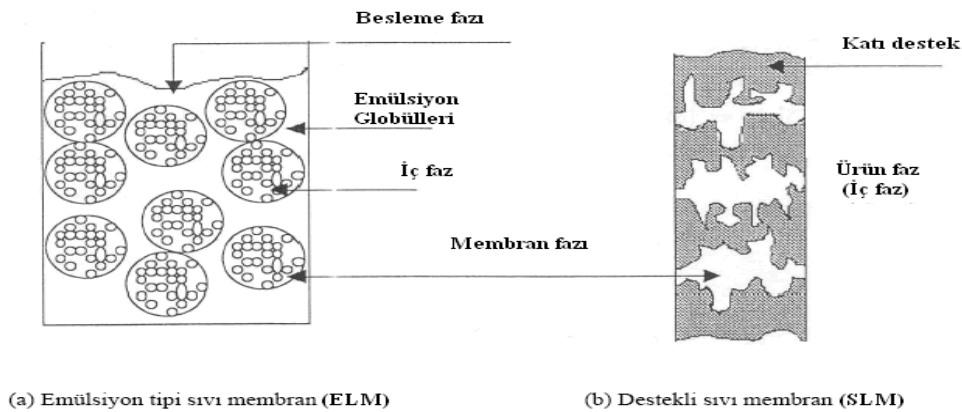
- 1) Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzlenir.
- 2) Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.
- 3) Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzlenir.
- 4) Çözünen madde ve taşıyıcı sıyırma ara yüzeyinde serbest hale geçer.
- 5) Serbest hale geçen çözünen madde (metal iyonu gibi) sıyırma ara yüzeyinden sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel faza difüzlenir.
- 6) Taşıyıcı, ara yüzeyden membran boyunca geriye difüzlenir.

Destekli sıvı membranlarda emülsiyon hazırlanması ve parçalanması olayları olmadığından, destekli sıvı membranlar emülsiyon tipi sıvı membranlara göre üstünlük sağlar. Destekli sıvı membranların avantajları; düşük işletme maliyeti, tek adımda gerçekleşmesi, sistemin seçiciliği ve esnekliği sayılabilir [136]. Buna karşılık birim hacimdeki membran yüzey alanının daha az olmasıyla birlikte, gözenekler içerisindeki taşıyıcı ile çözücünün belirli zaman içerisinde boşalması membranın etkinliğini kaybetmesi en önemli problemi oluşturur [149]. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir [137,150]. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [151,152]. Destekli sıvı membran örneği Şekil 6.5’ te gösterilmektedir.

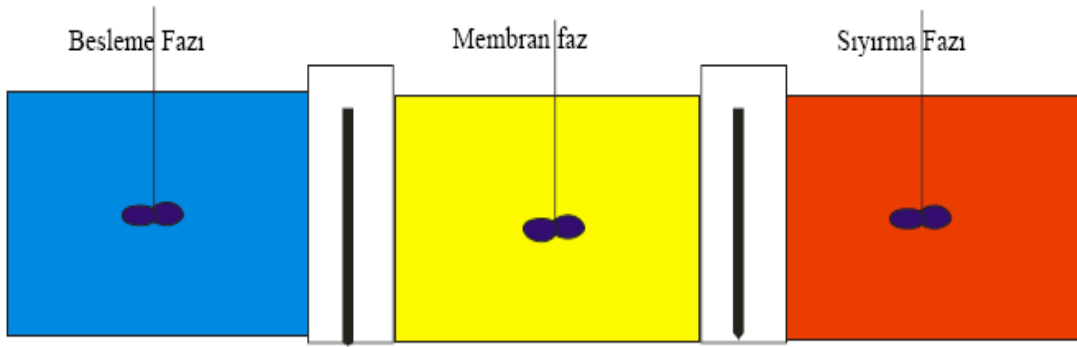


Şekil 6.5. Destekli sıvı membran

Emülsiyon tipi sıvı membran şematik olarak Şekil 6.6’ da ve destekli sıvı membran şematik olarak Şekil 6.7’ de gösterilmektedir.



Şekil 6.6. Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri



Şekil 6.7. İçerikli sıvı membran

6.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) seçimi sistemin çalışması ve verimi açısından oldukça önemlidir. Organik sıvı hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleksi için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir [137,153]. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir [136,154]. Taşıyıcı derişiminin artması durumunda ters bir etki oluşur, artan taşıyıcı derişimi viskoziteyi arttıracığından, difüzyon sabitini düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilizesini) kaybetmesidir [155].

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle artırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını artırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran meteryalinin sulu faza geçerek hem membranın verimini azaltması hem de arıtımı yapılan sulu faza zarar vermesi mümkündür. Bu yüzden membran solventinin suda çözünürlüğü çok düşük olmalıdır. Aynı zamanda kullanılan taşıyıcı için iyi bir çözücü olmalı, ancak taşıyıcı ile kimyasal bir tepkimeye girmemelidir [153].

6.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi

Sıvı membranlarda taşınımı sağlamak için membran faz içerisine uygun bir kompleksleştirici madde eklenmelidir. Taşıyıcının seçimi uygun yapılırsa, bir madde için çok yüksek seçicilikler elde edilebilir. İstenilen bir ayırma için uygun bir taşıyıcının seçilmesi ayırma proseslerine özgü birçok faktöre bağlıdır. Bu faktörler, yapılmış olan bazı modelleme çalışmalarının yardımıyla tahmin edilebilir [155].

Ayrıca sistemdeki fizikokimyasal şartlar ve taşıyıcının yapısıyla (bağlı fonksiyonel grupların tipi, bağlanma durumu, zincir yapısı ve kompleks oluştururken yaptığı bağ türleri gibi) ilgili bazı özellikler belirleyici olabilir. Seçiciliği arttırmak için yeni taşıyıcıların geliştirilmesi de mümkündür [136,150].

6.4. Sıvı Membran Uygulamaları

Sıvı emülsiyon membranları, yeni bir ayırma tekniği olup, başlıca hidrokarbonların taşınmasında, metallerin geri kazanılmasında ve atık sulardaki fenolün taşınmasında kullanılır [156].

6.4.1. Endüstriyel uygulamalar

Sıvı membranlar endüstriyel ayırmalarda önemli bazı avantajlara sahiptir. Basitlik, denge durumuna bağlı olmaması ve düşük işletme maliyeti bunlara örnek olarak verilebilir. Genellikle atık sulardan metallerin geriye kazanılmasında emülsiyon şişmesi görülebilir. Örnek olarak aromatikler yerine suda çok daha az çözünen parafinlerin çözücü olarak kullanılması emülsiyon şişmesini ortadan kaldırır [157].

Emülsiyonun parçalanması ayırma işleminde önemli bir adımdır. Sulu faz ayırmalarında organik membran elektrostatik yöntemle kolaylıkla parçalanabilir [158,159]. Hidrokarbonların ayrılmasında ise sudan ibaret membran solvent çözündürme metodu kullanılır [160].

6.4.1.1. Atık su arıtımı

Emülsiyon tipi sıvı membranlar atık sulardan toksik maddeleri çok düşük seviyelere kadar giderme potansiyeline sahip olduklarından bu uygulama için idealdir. Fenoller ve organik asitler gibi hem moleküler, hem de iyonik bileşikler uygun olarak hazırlanıp aynı membranlarla başarılı bir şekilde ekstrakte edilmiştir.

Membran bileşimi, karıştırma hızı, pH, taşıyıcı konsantrasyonu, çözücü cinsi ve muamele oranı (sürekli fazın emülsiyon fazına oranı) gibi proses değişkenlerinin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir.

Membran viskozitesi ekstraksiyon verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olup, daha az viskoz membran formülasyonları oldukça yüksek ekstraksiyon hızlarına sahip olmuştur. Bütün formülasyonlarla yüksek ekstraksiyon hızları elde edilmiş; bununla beraber % 98 ekstraksiyon verimi için gerekli süre parametrelere bağlı olarak 1–10 dakika arasında değişmiştir. Karıştırma hızının artırılması ekstraksiyon hızını biraz arttırmakta, fakat membran stabilitesi üzerinde ters bir etki yapmaktadır.

Membran parçalanmasının artması karıştırma hızıyla doğrudan ilişkilidir ve fark temas süresiyle artmaktadır. Muamele oranının 5/1' den 2,5/ 1 değerine düşürülmesi başlangıç ekstraksiyon hızını önemli oranda arttırmaktadır. Buna ilaveten iç fazın dışarıya sızması daha büyük muamele oranlarında daha fazladır.

Membran şişmesi (bir deney esnasında emülsiyon fazı hacmindeki artış) viskozitesi düşük olan formülasyonlarda daha fazladır. Bu ise membran şişmesinin en azından kısmen osmotik basınç nedeniyle olduğunu göstermektedir. Membran şişmesi emülsiyon faz hacmini arttırdığı ve ekstrakte olan bileşenlerin konsantrasyonunu azaltması nedeniyle ciddi bir problem teşkil edebilir.

Çok bileşenli sistemler için ekstraksiyon hızları; su ve organik arasında maddelerin dağılım katsayıları ile paralellik arz eder. Bu suretle fenoller asitlerden ve propiyonik asit ise asetik asitden daha hızlı giderilirler. Bununla beraber ister karışımda isterse yalnız başına mevcut bulunsun, bir karışımın her bir komponentin ekstraksiyon hızı

aynıdır. Karboksilik asitler fenollerden çok daha yavaş olarak ekstrakte olur, bununla beraber sıvı membranın iç fazdaki kostik konsantrasyonu hem asitler ve hem de fenollerle reaksiyona girmek için yeterli değilse, asitler kostikler tarafından giderilen fenollerle ekstrakte edilir.

Tek kademeli arıtmada % 92,3 ve iki kademeli arıtmada % 99 fenol giderme hızlarına sahip olan bir tesiste atık sudaki fenol konsantrasyonu 7 mg/L'nin altına düşürülebilir. Farklı şartlarda sıvı membranlarla fenol ekstraksiyonu incelenmiştir.

Cr^{6+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} gibi toksik ağır metal iyonlarının atık sulardan giderilmesi de ayrıca incelenmiştir. Sıvı membranlarla metal iyonlarının konsantrasyonlarını birkaç yüz ppm' den kesikli veya sürekli şartlarda 1 ppm' in altına indirmek mümkün olmuştur.

Organik asitler kadar mineral asitler de atık sulardan giderilebilir. HNO_3 'ün tribütil fosfatla ekstraksiyonu ve sulu çözeltilerden Zn, Pb, Cd ve Cu' ın taşıyıcı olarak yağ asitleriyle ekstraksiyonu başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Yağ asitleri atık sulardan Hg giderilmesinde de kullanılmıştır.

Sıvı membranlar potansiyel olarak atık sulardan alkali metal ve toprak alkali kationların giderilmesi için faydalıdır. Bu amaçla çok kullanılan taşıyıcılar çeşitli kationlar için oldukça selektif olan "taç eterleri" dir. Bu alandaki çalışmaların çoğu destekli sıvı membranlara aittir.

Makrosiklik taşıyıcılar bazı alkali, toprak alkali ve transisyon metal kationlarının transferini mümkün kılmak için sıvı membran sistemlerinde kullanılmıştır. Taşıyıcı kation transfer hızları, makrosiklik ligant yapısının selektiviteleri, kation ve makrosiklik kavite çap oranları ve denge sabitiyle ilgili sistematik araştırmalar yapılmıştır [135].

BÖLÜM 7. MATERYAL VE METOD

7.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Membran çözücü olarak Kerosen, Toluen, yüzey aktif madde olarak Span 80 (Fluka, Almanya); sıyırma çözeltisi olarak Na_2CO_3 (Merck, Almanya); taşıyıcı (ekstraktant) olarak Amberlite LA-2; besleme çözeltisi olarak süksinik asit kullanılmıştır. HPLC cihazındaki ölçümler de diamonyum hidrojen fosfat, metanol, fosforik asit kimyasalları kullanıldı. pH ayarlamasında da NaOH ve HCl kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup, satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

Tablo 7.1. Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri

Madde	Formülü	İşlevi
Süksinik asit	$\text{CO}_2\text{HCH}_2\text{-CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Besleme çözeltisi bileşeni
Kerosen (ticari)		Çözücü
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	Çözücü
Span 80	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	Yüzey aktif madde
Amberlite LA-2	-	Ekstraktant (taşıyıcı)
Sodyum hidroksit	NaOH	pH ayarlayıcı madde
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlayıcı madde
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sıyırma çözeltisi bileşeni

7.2. Deneysel Metod

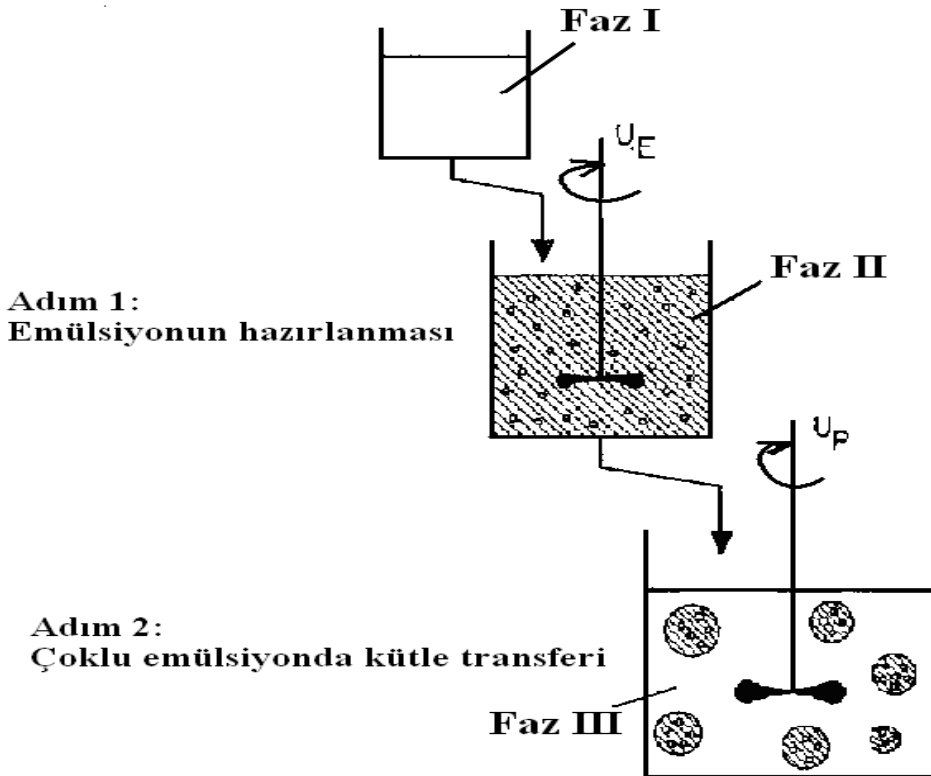
7.2.1. Emülsiyon tipi sıvı membranların hazırlanışı

40 gram membran karışımına, 50 mL % 5 Na_2CO_3 (w/v) sıyırma çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilerek 2000 dev/dakika hızla türbin uçlu bir mekanik

karıştırıcı (IKA 20 D2M) ile 30 dak. W/O emülsiyonu elde edilmiştir. Membran faz aşağıdaki sistemden oluşur.

Membran faz = Çözücü + Yüzey Aktif Madde + Taşıyıcı

Elde ettiğimiz 100 mL hacimdeki W/O tipi emülsiyon belirli konsantrasyon da (% 2) süksinik asit içeren 250 mL hacmindeki besleme çözeltilisine birden ilave edilir. Burada karıştırma 250 dev/dakika, 300 dev/dakika, 400 dev/dakika, 500 dev/dak, hızlarından en uygun (optimum) hız tespit edilip bu devir/dak da karıştırma gerçekleştirilmiştir. Çünkü karıştırmanın yüksek hızda olması emülsiyonun parçalanmasına, hızının düşük olması ise topaklanmalara sebep olur. Bunun sonucunda, ekstraksiyon verimi ve hızı azalır. Süksinik asidin membran içerisindeki difüzyonunu izlemek için organik fazdaki orjinal bazik fazın sulu çözeltilisinden iki fazın sulu çözeltiliden iki faz teşkili ile ayrılması için karıştırıcı durdurulur. Faz ayrımı için 10 saniye bekledikten sonra 5 mL' lik enjektörle 2–3 mL kadar örnekler belirli zaman aralıkları ile alınır. (0, 2, 5, 10 ve 15. dak)

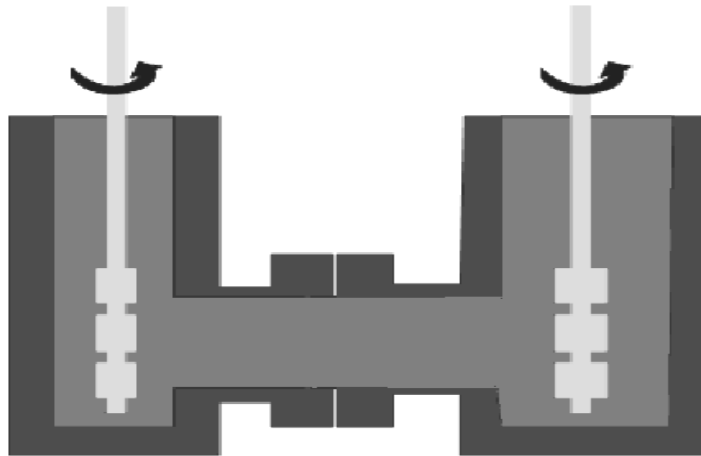


Şekil 7.1. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları

Alınan örnekler 1/25 mL oranında seyreltilerek 210 nm dalga boyunda HPLC cihazı ile analiz edilip, sarfiyatlar bulundu. Ekstrakte olan süksinik asit miktarı belirlendi. 0,01 M diamonyum hidrojen fosfat, fosforik asitle pH' sı 2,5 ayarlanarak 210 nm dalga boyunda çalışılan HPLC cihazında mobil faz olarak kullanılır. Deneyin şematik yürüyüşü Şekil 7.1' de gösterilmiştir.

7.2.2. Destekli sıvı membranların hazırlanışı

Destekli sıvı membranlarla yapılan deneysel ölçümler iki bölmeli test hücresinde yapılmıştır. Besleme çözeltisi 250 mL sıyırma çözeltisi 250 mL olup, her iki bölme birbirinden bir membran desteği ile ayrılmıştır. Besleme ve sıyırma çözeltileri, kitlesel çözeltilerde ve membran ara yüzeylerindeki konsantrasyon polarizasyonunu önlemek amacıyla bir mekanik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Her bir saatte besleme ve sıyırma çözeltilerinden yaklaşık 5 mL' lik enjektörle 1–2 mL kadar örnek eşzamanlı olarak alınarak 4 saat devam edilmiştir. İstenen süksinik asit analizleri 1/25 mL oranında seyreltilerek 210 nm dalga boyunda HPLC cihazı ile analiz edilip, sarfiyatlar bulundu. Ekstrakte olan süksinik asit miktarı belirlendi. Deneyin şematik yürüyüşü Şekil 7.2' de gösterilmiştir.



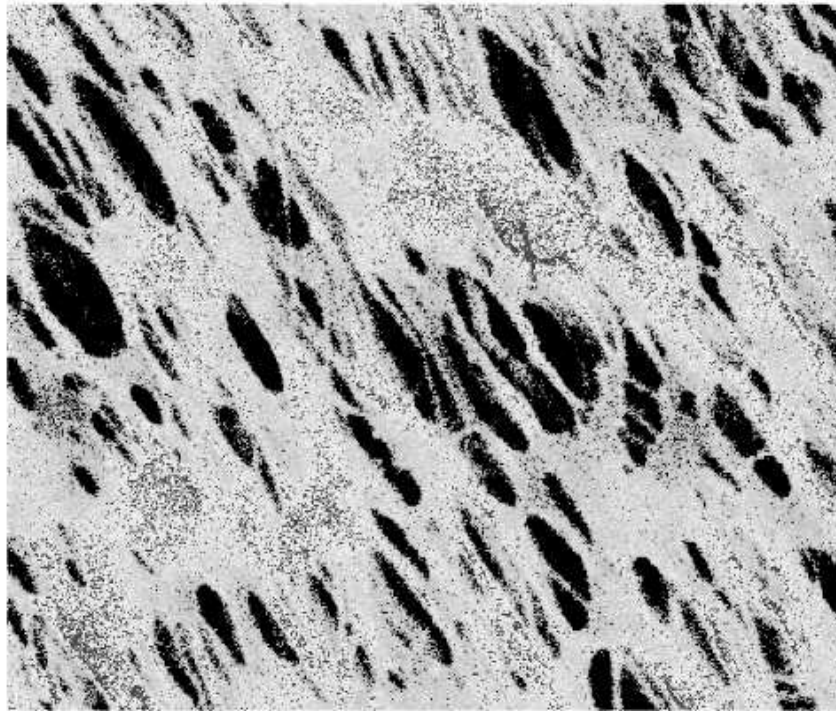
Şekil 7.2. Destekli sıvı membrana ait test hücresinin şematik olarak gösterilmesi

7.3. Membran Desteği

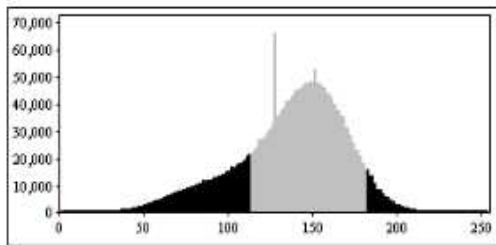
Membran karışımında ekstraktant olarak Amberlite LA-2 ve Alamine 300, çözücü olarak kloroform kullanılmıştır. Polimer destek gözenek büyüklüğü 0.2 μm olan PTFE polimer filmi kullanılmıştır.

Yaklaşık 24 saat süreyle muhafaza edilmiştir. Bu süre sonunda membran karışımının absorblandığı polimer destek, test ünitesine yerleştirilmiştir.

Segmentation for Image: Image2



Segment	Description	Area
Black		24.74
Grey		75.26



Şekil 7.3. PTFE filmin SEM görüntüsü

BÖLÜM 8. DENEYSEL BULGULAR

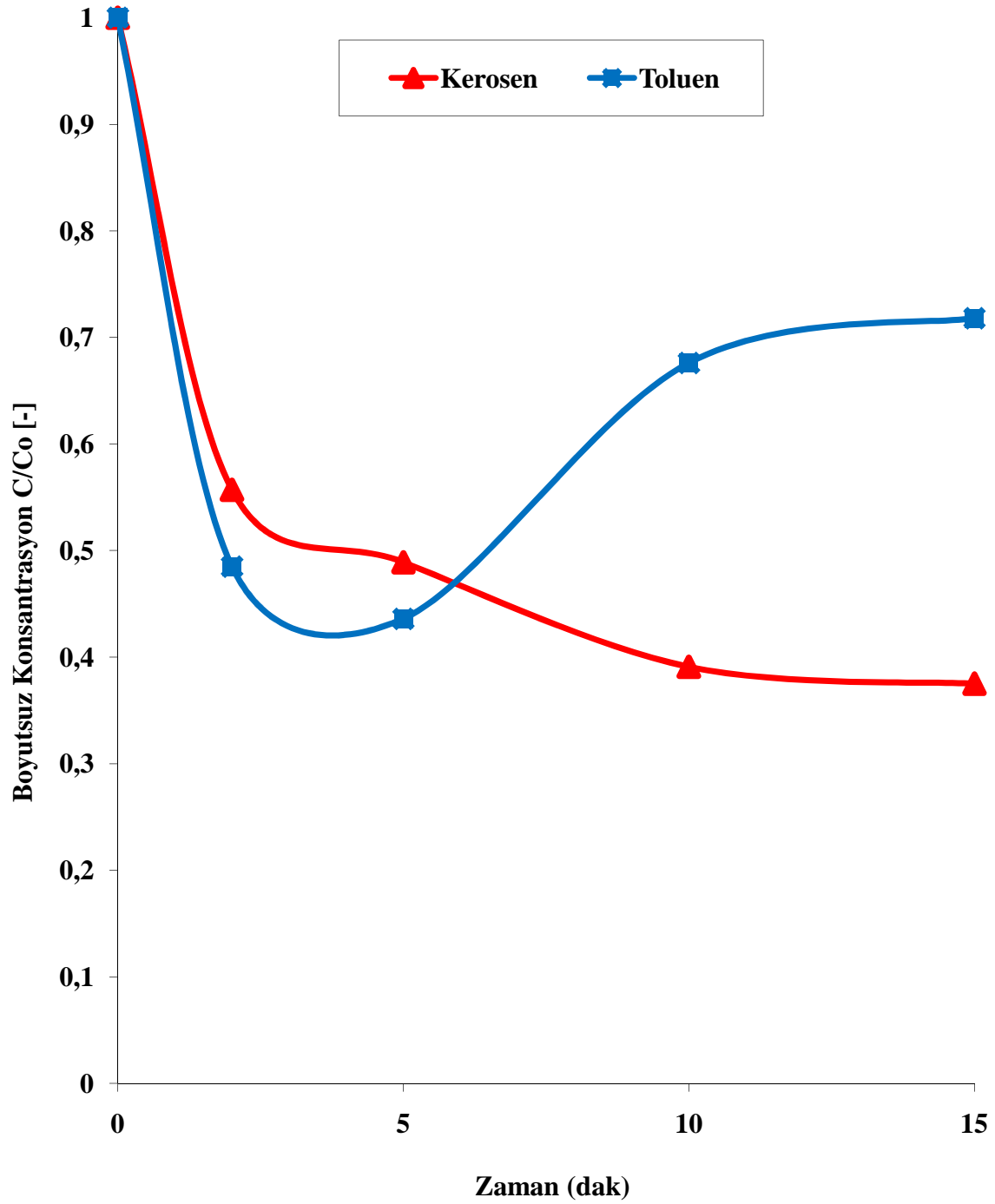
8.1. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarda Çözücü Cinsinin Ekstraksiyona Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80), taşıyıcı Amberlite LA-2 ve uygun çözücülerin bir karışımıyla membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile oluşan sistemde süksinik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada Y.A.M, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (kerosen, toluen) süksinik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 8.1 ve Şekil 8.1 verilmiştir. En iyi ekstraksiyon kerosen ile sağlanmıştır.

Tablo 8.1. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

Süre (dakika)	Çözücü Cinsi	
	Toluen	Kerosen
	Süksinik Asit Konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000
2	0,485	0,575
5	0,436	0,489
10	0,676	0,391
15	0,718	0,375



Şekil 8.1. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü: Kerosen % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

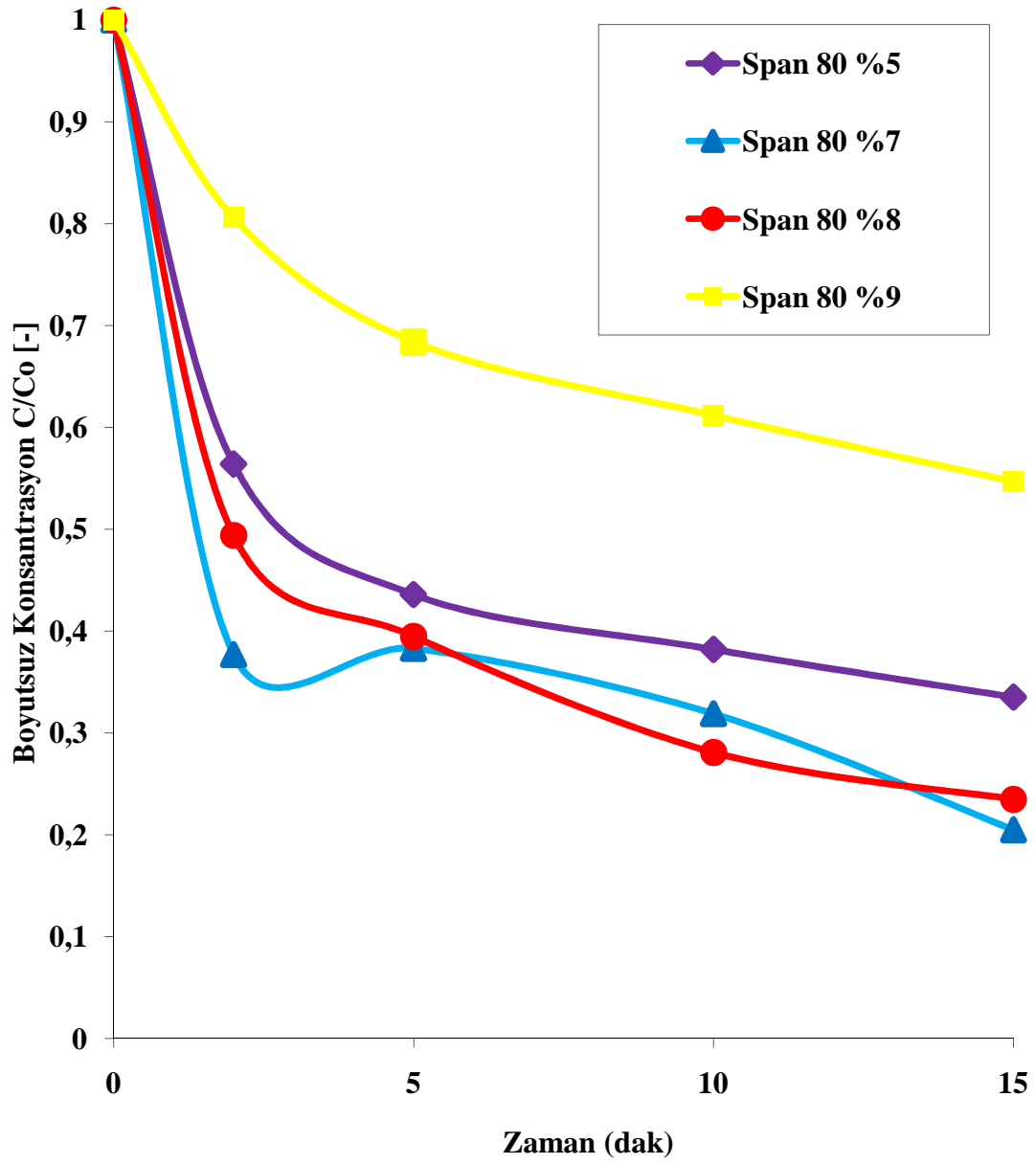
8.2. Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, yüzey aktif madde konsantrasyonu Span 80 %5, %7, %8 ve %9 arasında değiştirilmiş olup, bunun süksinik asit ekstraksiyonuna etkisi Şekil 8.2 ve Tablo 8.2' de verilmiştir. Şekil 8.2' de görüldüğü gibi işlem süresince süksinik asidin ekstraksiyon veriminin Span 80 konsantrasyonunun %8 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.2. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5, Yüzey aktif madde: Span 80; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

Süre dakika	Yüzey aktif madde etkisi			
	%5 Span 80	%7 Span 80	% 8 Span 80	%9 Span 80
	Süksinik asit konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000	1,000	1,000
2	0,564	0,377	0,494	0,806
5	0,436	0,383	0,395	0,684
10	0,382	0,319	0,281	0,612
15	0,335	0,269	0,235	0,547



Şekil 8.2. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5-9; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

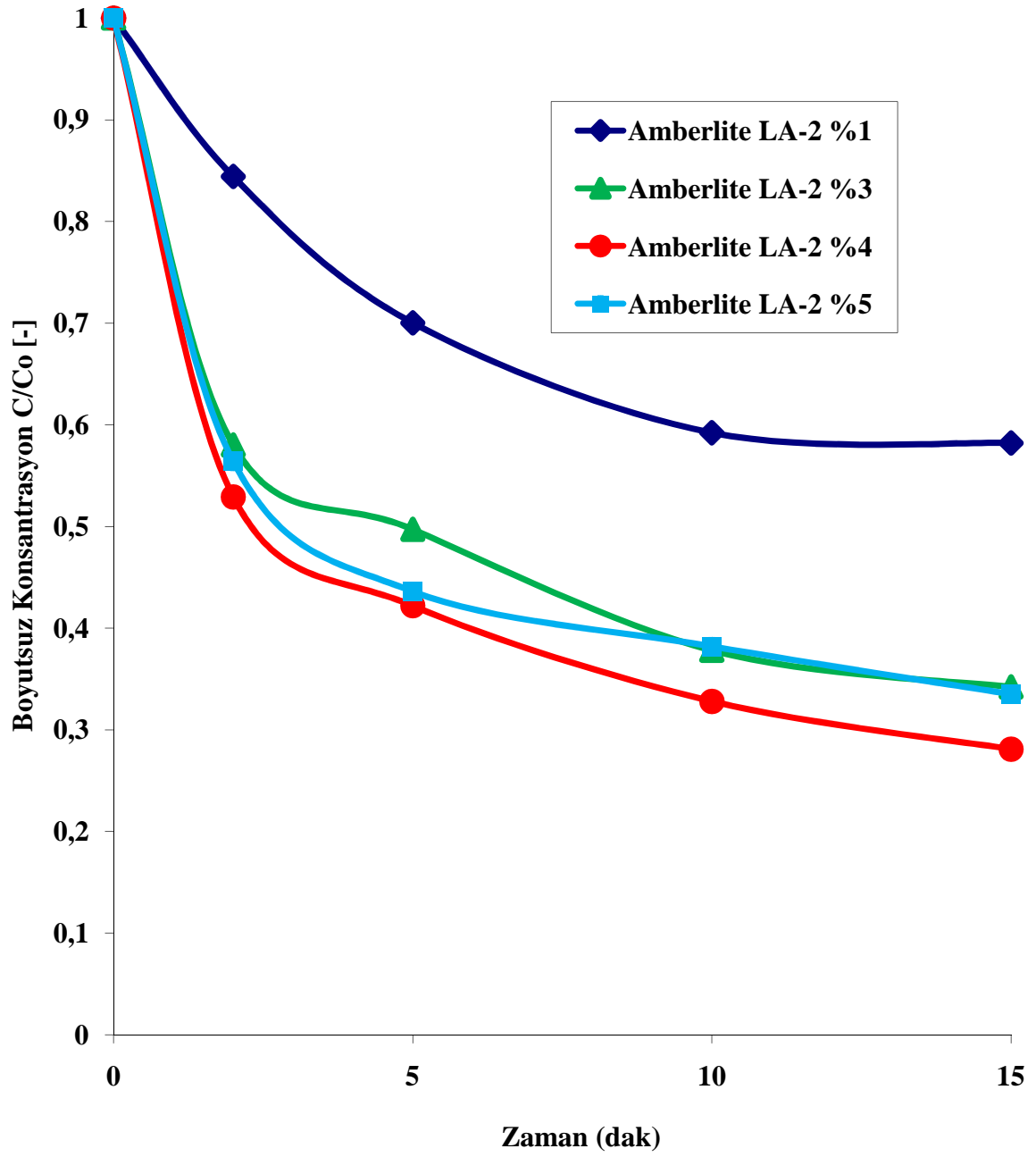
8.3 Ekstraktant (Amberlite LA-2) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı madde olarak Amberlite LA-2 miktarı %1, %3, %4 ve %5 arası değiştirilmiş olup elde edilen veriler Tablo 8.3 ve Şekil 8.3' deki gibidir.

Tablo 8.3. Taşıyıcı madde konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 1-5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

Süre dakika	Taşıyıcı madde etkisi			
	% 1 Amberlite LA-2	% 3 Amberlite LA-2	% 4 Amberlite LA-2	% 5 Amberlite LA-2
	Süksinik asit konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000	1,000	1,000
2	0,844	0,580	0,529	0,564
5	0,700	0,497	0,422	0,436
10	0,592	0,378	0,328	0,382
15	0,582	0,342	0,281	0,335



Şekil 8.3. Taşıyıcı maddenin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 1-5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

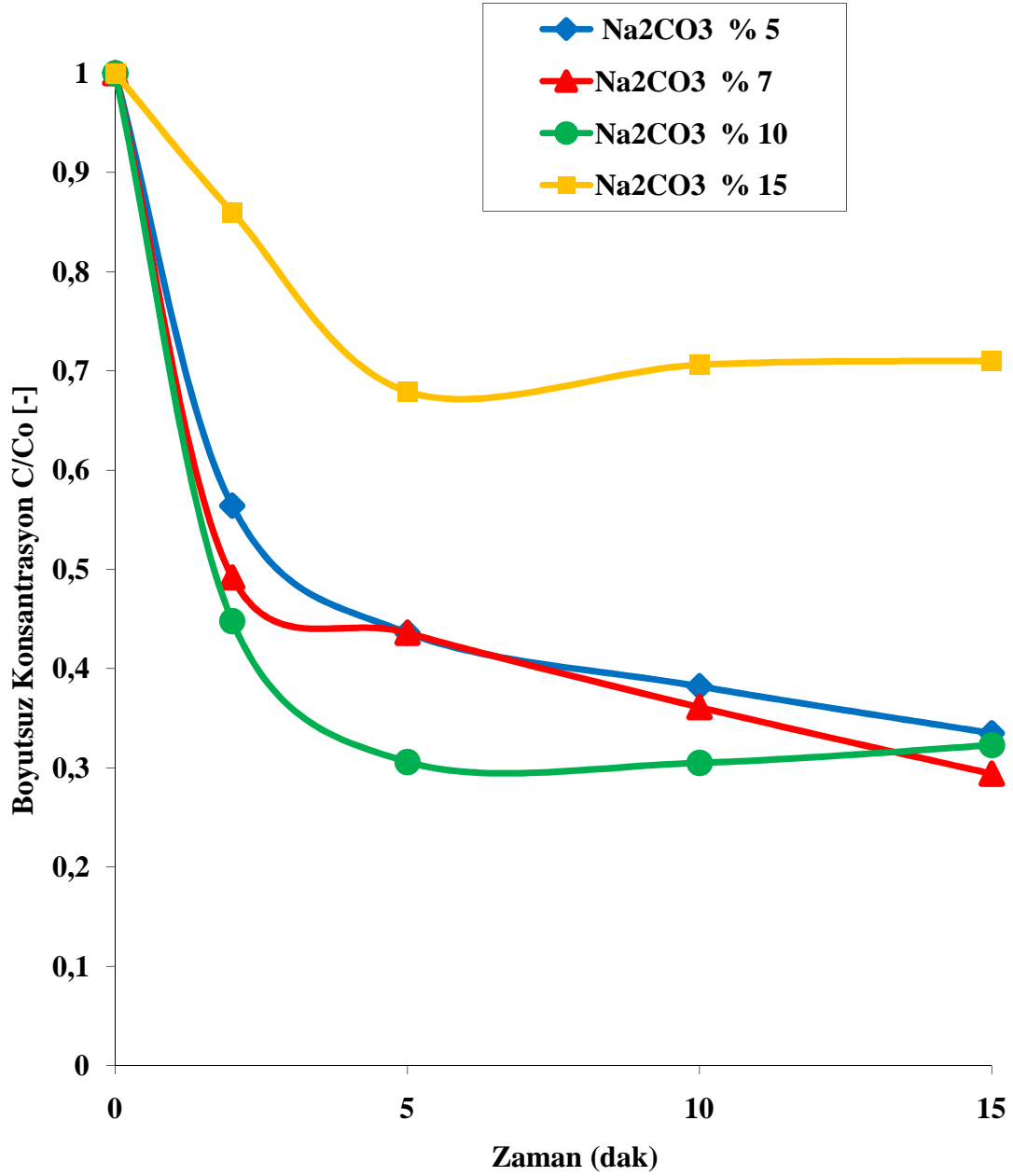
8.4. Sıyırma Çözeltisi Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu %5, %7, %10 %15 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 8.4 ve Şekil 8.4' de verilmiştir. Şekil 8.4' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi %7' lik konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.4. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5, % 7, % 10, % 15 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

Süre dakika	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun etkisi			
	%5 Na ₂ CO ₃	%7 Na ₂ CO ₃	%10 Na ₂ CO ₃	%15 Na ₂ CO ₃
	Süksinik asit konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000	1,000	1,000
2	0,564	0,492	0,448	0,860
5	0,436	0,436	0,306	0,679
10	0,382	0,361	0,305	0,706
15	0,335	0,294	0,323	0,710



Şekil 8.4. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL % 5, % 7, % 10, % 15 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

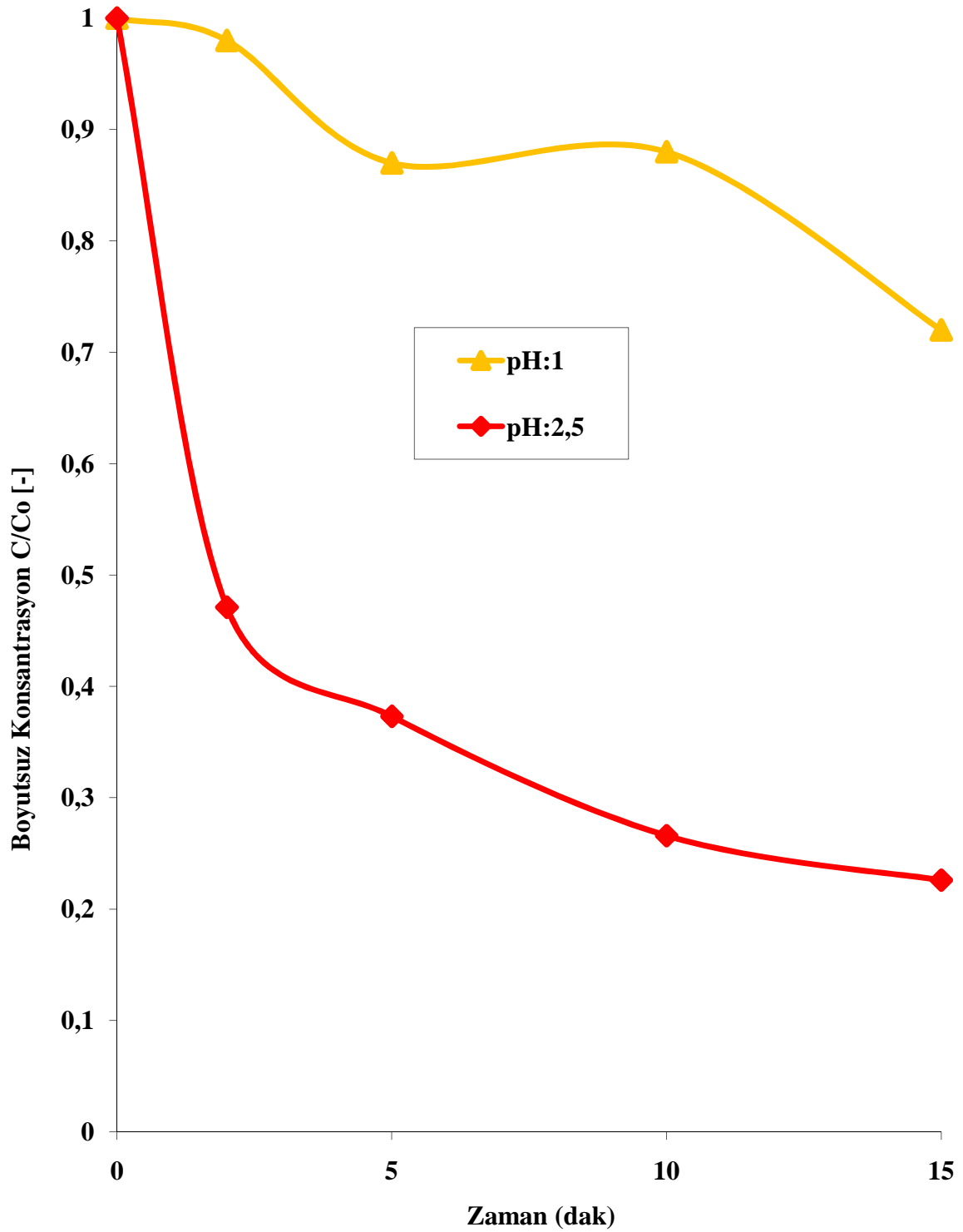
8.5. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarda pH' nın Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nın çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisinin pH' sı 1 ve 2.5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 8.5 ve Şekil 8.5' de verilmiştir. Şekil 8.5' de görüldüğü gibi en yüksek ekstraksiyon verimi pH=2.5' de elde edilmiştir

Tablo 8.5. Besleme çözeltisinin pH' sının ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5, Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

Süre (dakika)	Besleme Çözeltisinin pH' sı	
	pH= 1	pH= 2,5
	Süksinik asit konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000
2	0,980	0,471
5	0,870	0,373
10	0,880	0,266
15	0,720	0,226



Şekil 8.5. Besleme çözeltisinin pH'ının ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5, Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).

8.6. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyona Etkisi

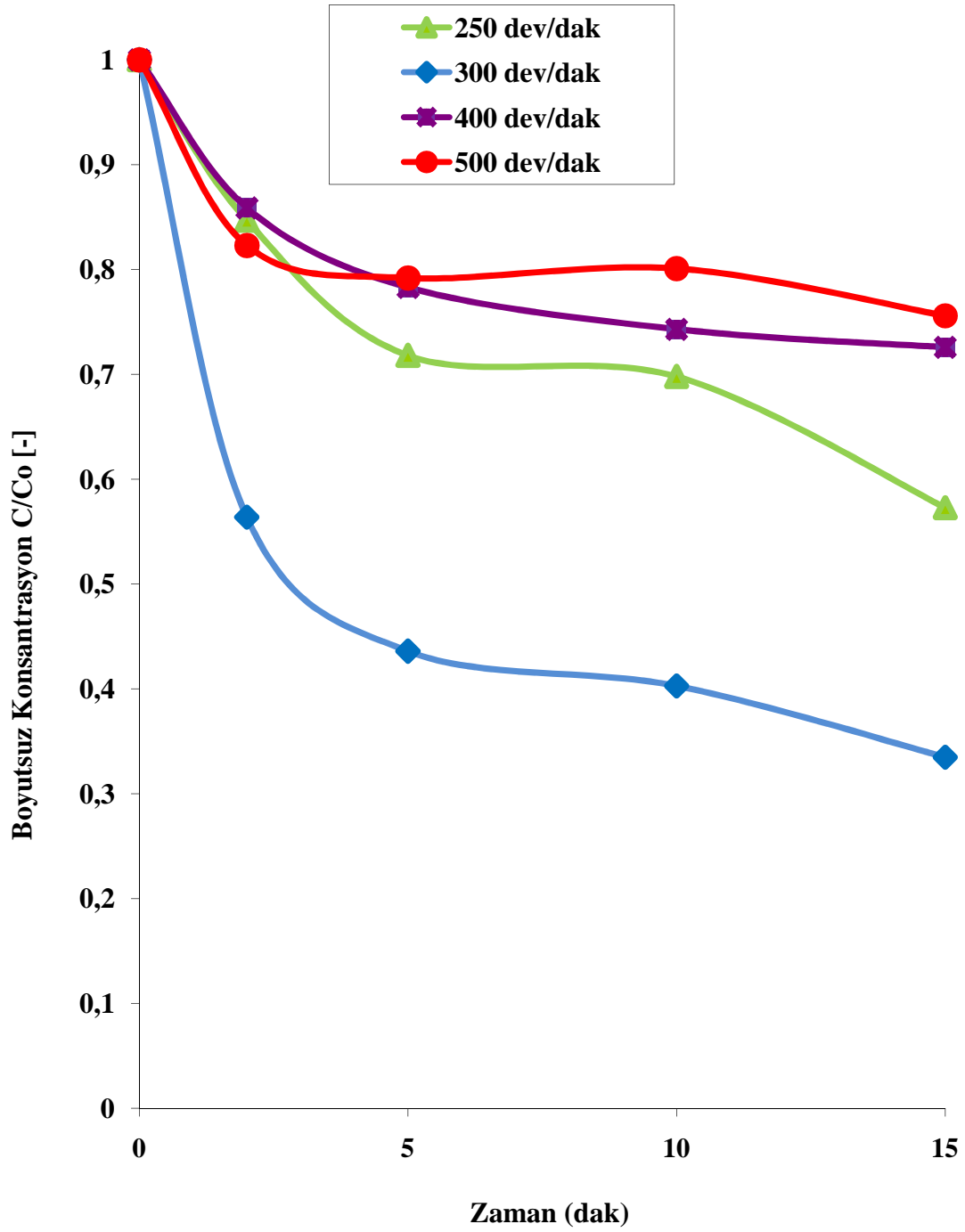
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nin çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisi 250, 300, 400 ve 500 dev/dak' da karıştırmak suretiyle karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 8.6 ve Şekil 8.6'da verilmiştir.

Şekil 8.6' da görüldüğü gibi en yüksek ekstraksiyon verimi 300 dev/dak' lık besleme çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir.

Tablo 8.6. Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5, Yüzey aktif madde: Span 80 %5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL; Karıştırma hızı: 250, 300, 400 ve 500 dev/dak).

Süre (dakika)	Karıştırma hızı			
	250 dev/dak	300 dev/dak	400 dev/dak	500 dev/dak
	Süksinik Asit Konsantrasyonu			
	$C/C_0(-)$	$C/C_0 (-)$	$C/C_0 (-)$	$C/C_0 (-)$
0	1,000	1,000	1,000	1,000
2	0,847	0,564	0,859	0,823
5	0,718	0,436	0,783	0,792
10	0,698	0,403	0,743	0,801
15	0,573	0,335	0,726	0,756



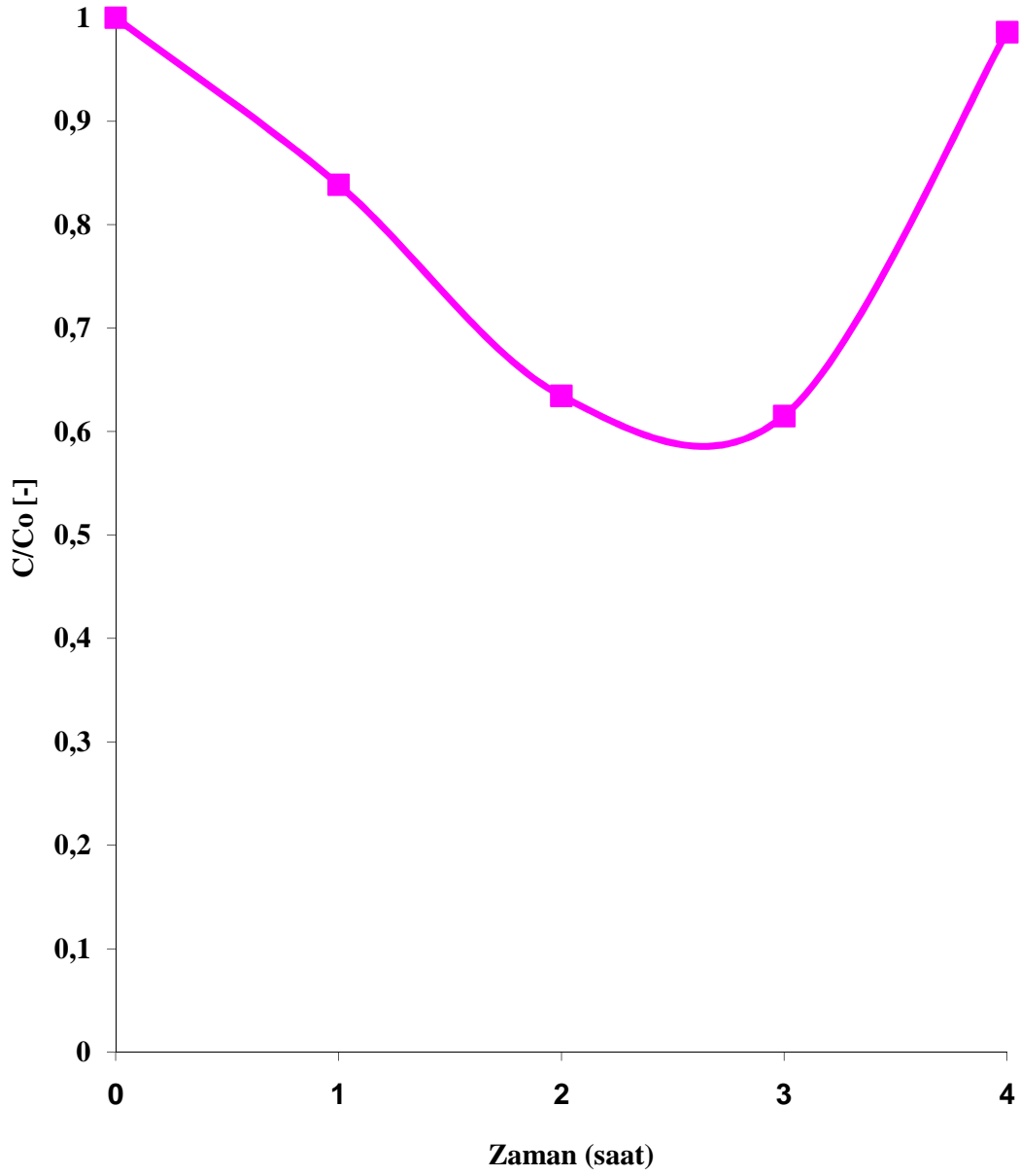
Şekil 8.6. Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.

(Çözücü: Kerosen % 90, Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 5; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi 50 mL; Karıştırma hızı: 250 dev/dak, 300 dev/dak, 400 dev/dak ve 500 dev/dak).

8.7. Destekli Sıvı Membranlarda Elde Edilen Sonuçlar

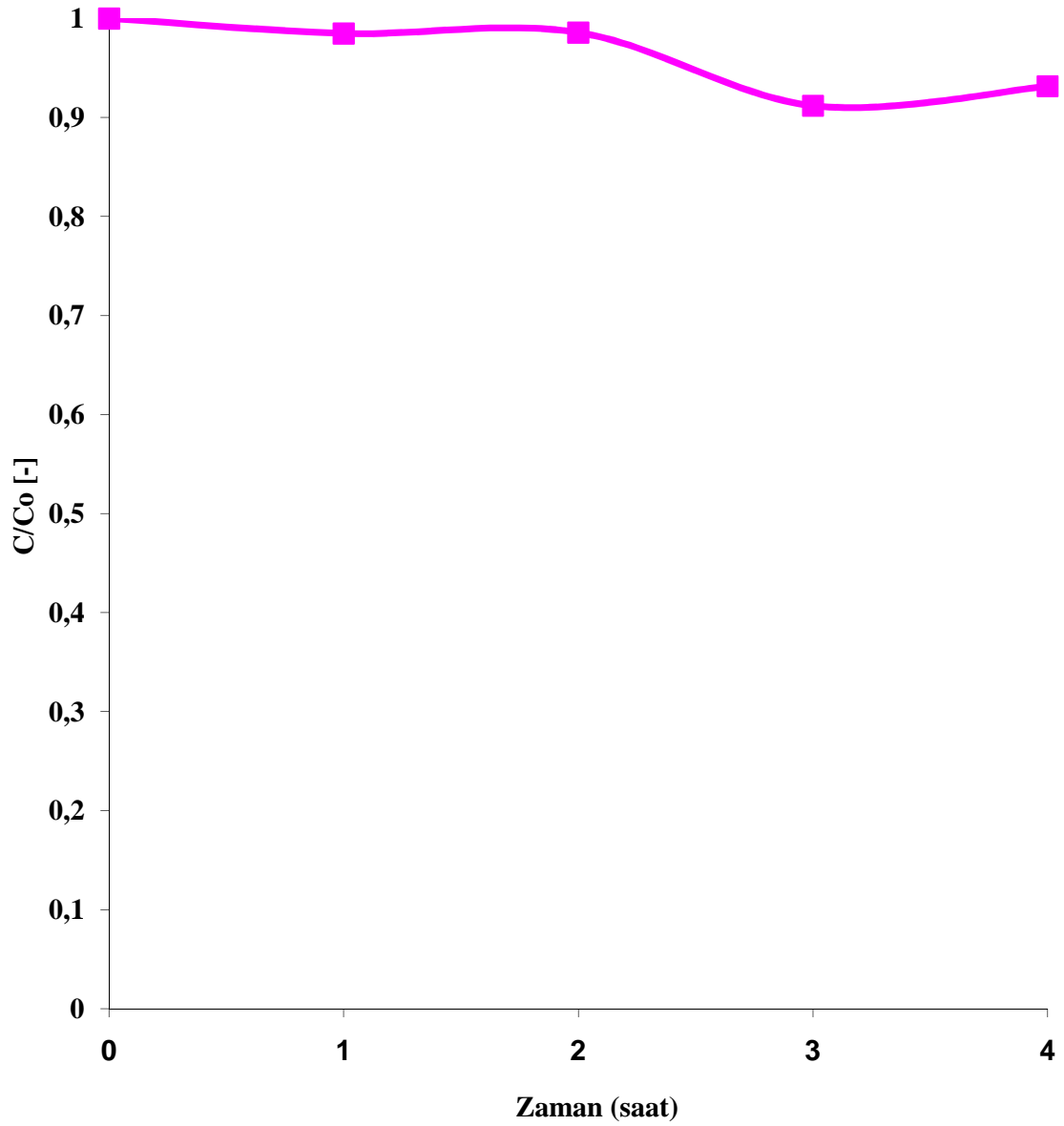
Destekli sıvı membranlarla yapılan çalışmalarda aşağıdaki parametlerin değişimleri incelenmiştir;

- 1) Membran kompozisyonunun oranı
- 2) Membran kompozisyonunun toplam kütlesi
- 3) özücü cinsi (kloroform, ksilen)
- 4) özücü yüzdesi (%90, %80)
- 5) Sıyırma çözeltisini konsantrasyonu (%5, %10)
- 6) Sıyırma özeltisi cinsi (Na_2CO_3 , NaOH)
- 7) Karıştırma hızları (300 dev/dak, 1000 dev/dak)
- 8) Ekstraktant tipi (Alamine 300, Amberlite LA-2)



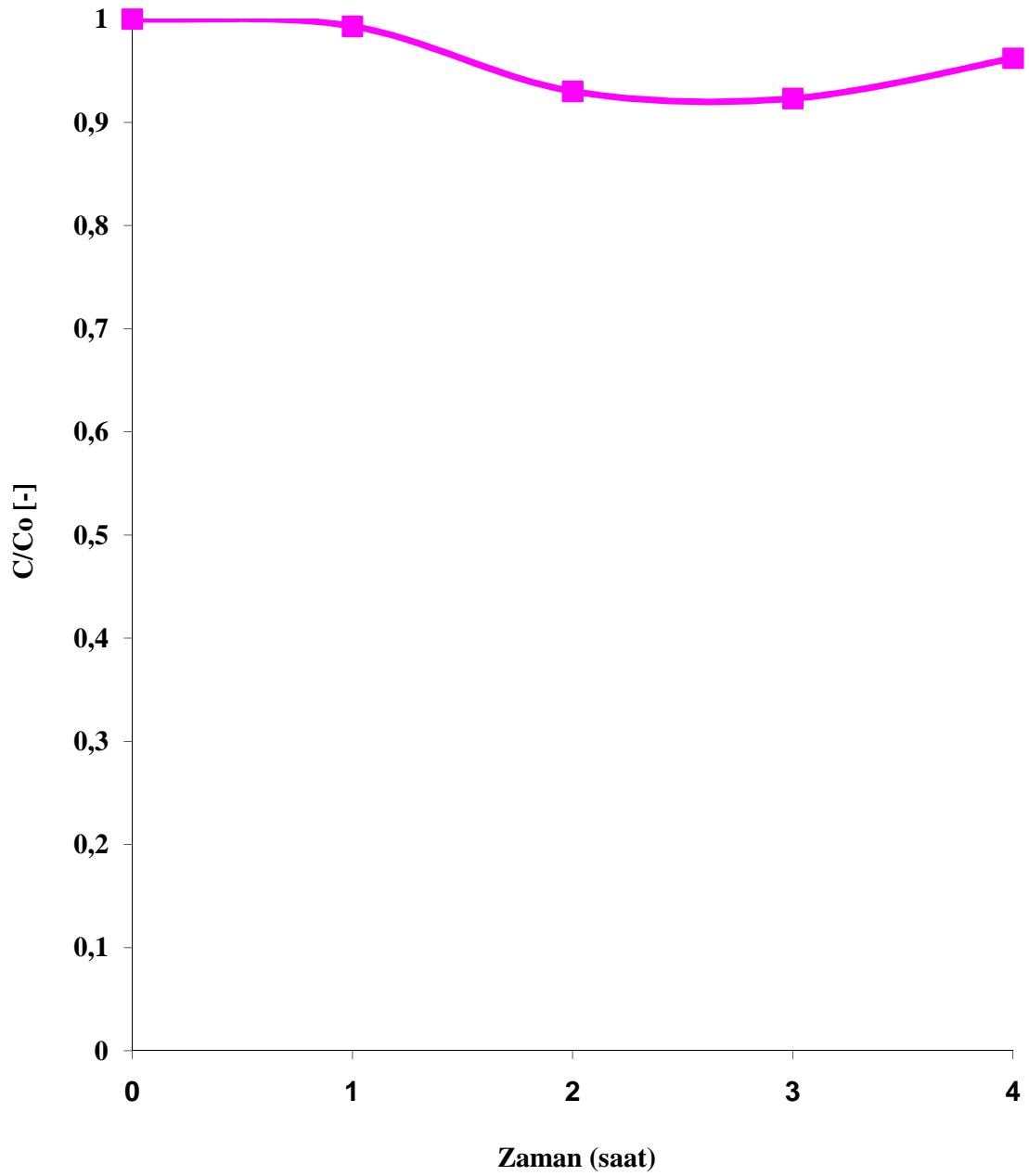
Şekil 8.7. Membran kompozisyonunun etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (4,5 gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (0,5 gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi %5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).



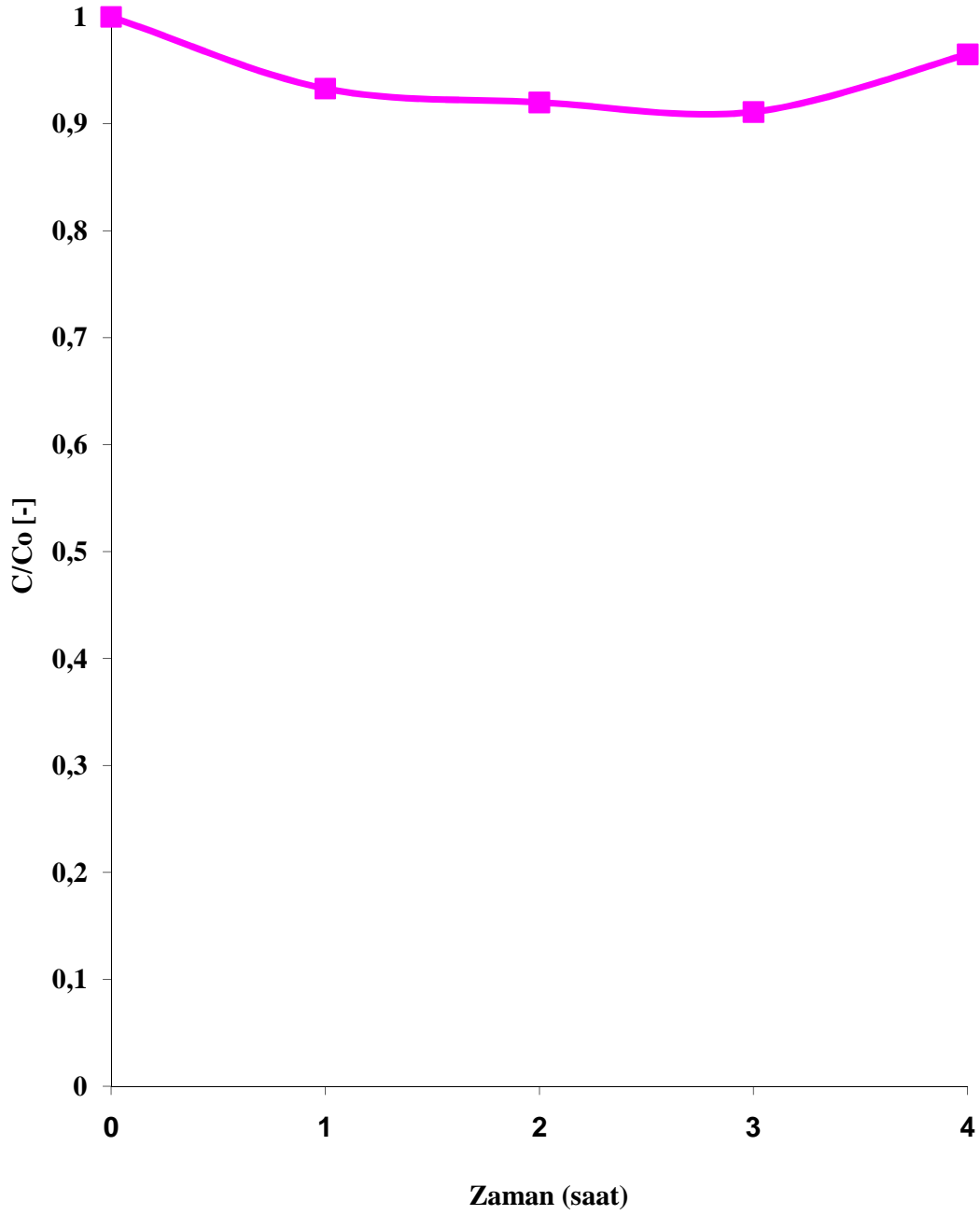
Şekil 8.8. Membran kompozisyonunun toplam kütlesinin etkisi

(Çözücü: Kloroform % 80 (4gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 20 (1gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 4 saat 1000 dev/dak).



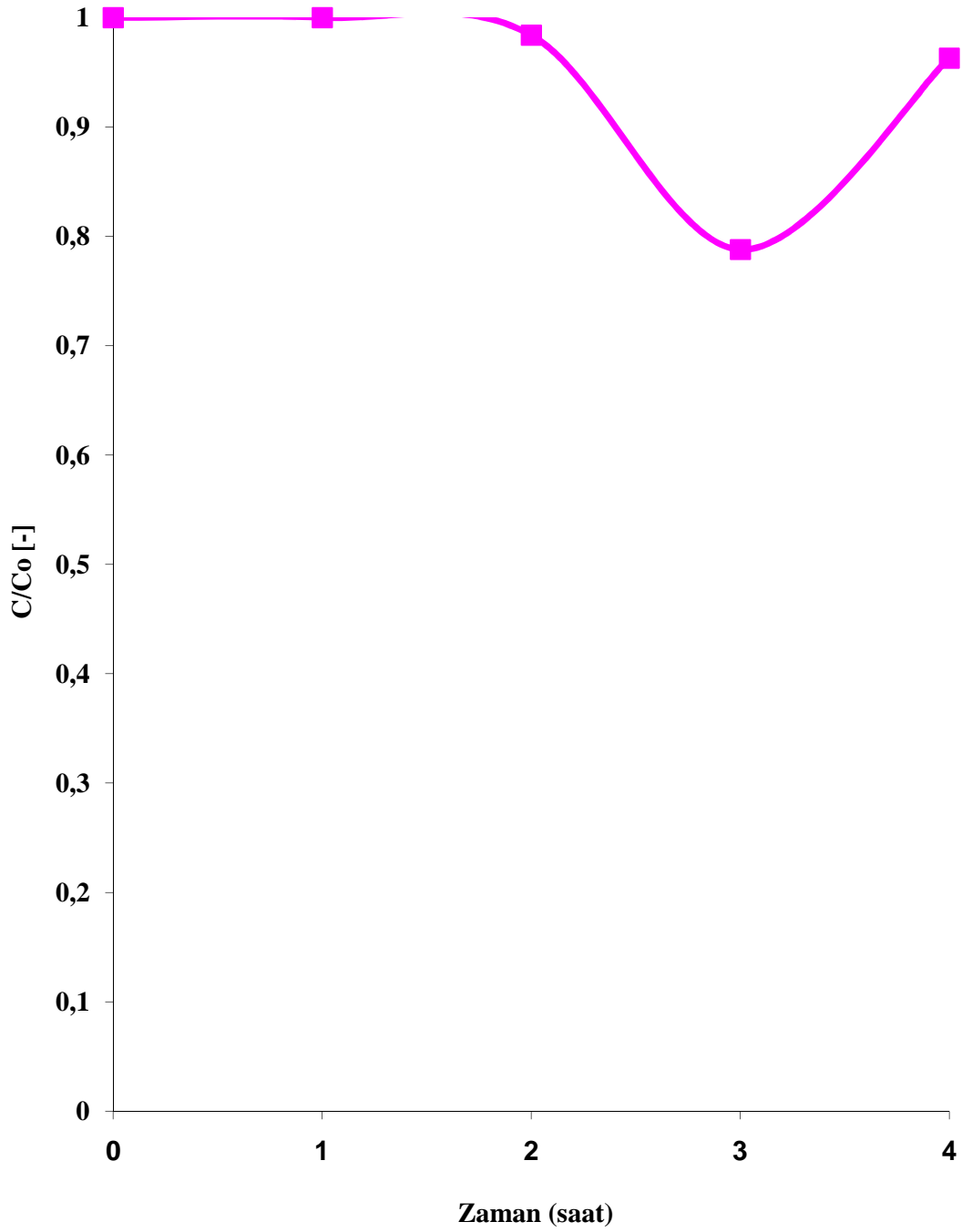
Şekil 8.9. Membran kompozisyonunun toplam kütlesinin etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (4,5gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (0,5gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak).



Şekil 8.10. Ekstraktant tipinin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Ksilen, % 90 (9gr); Taşıyıcı: Alamine 300 % 10 (1gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 1000 dev/dak).



Şekil 8.11. Membran kompozisyonunun toplam kütesinin etkisi

(Çözücü: Kloroform, % 90 (9gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (1gr); Besleme çözeltisi

konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 1000 dev/dak

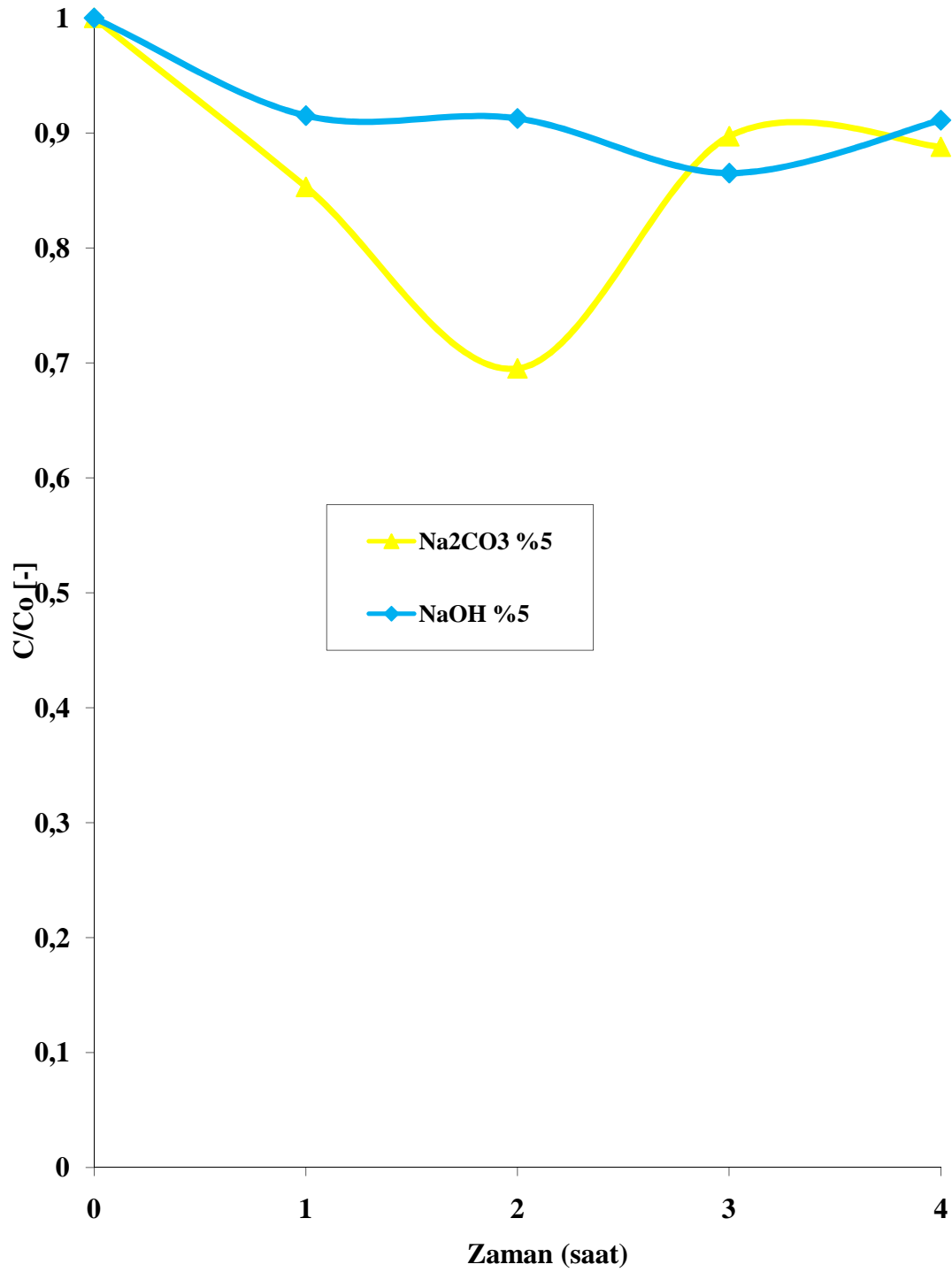
8.7.1. Sıyırma çözeltilisi cinsinin ekstraksiyona etkisi

Bu deneysel çalışmada, sıyırma çözeltilisinin cinsi NaOH ve Na₂CO₃ arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 8.7 ve Şekil 8.14' de verilmiştir. Şekil 8.14' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi Na₂CO₃ olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.7. Sıyırma çözeltilisi cinsinin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (9gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (1gr); Besleme çözeltilisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltilisi % 5 NaOH, % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 1000 dev/dak).

Süre / Saat	Sıyırma Çözeltilisi Cinsinin Ekstraksiyona Etkisi	
	%5 NaOH	%5 Na ₂ CO ₃
	Süksinik asit konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000
1	0,915	0,853
2	0,912	0,695
3	0,869	0,897
4	0,911	0,888



Şekil 8.12. Sıyırma çözeltisi cinsinin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (9gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (1gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: %2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 NaOH, % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 1000 dev/dak).

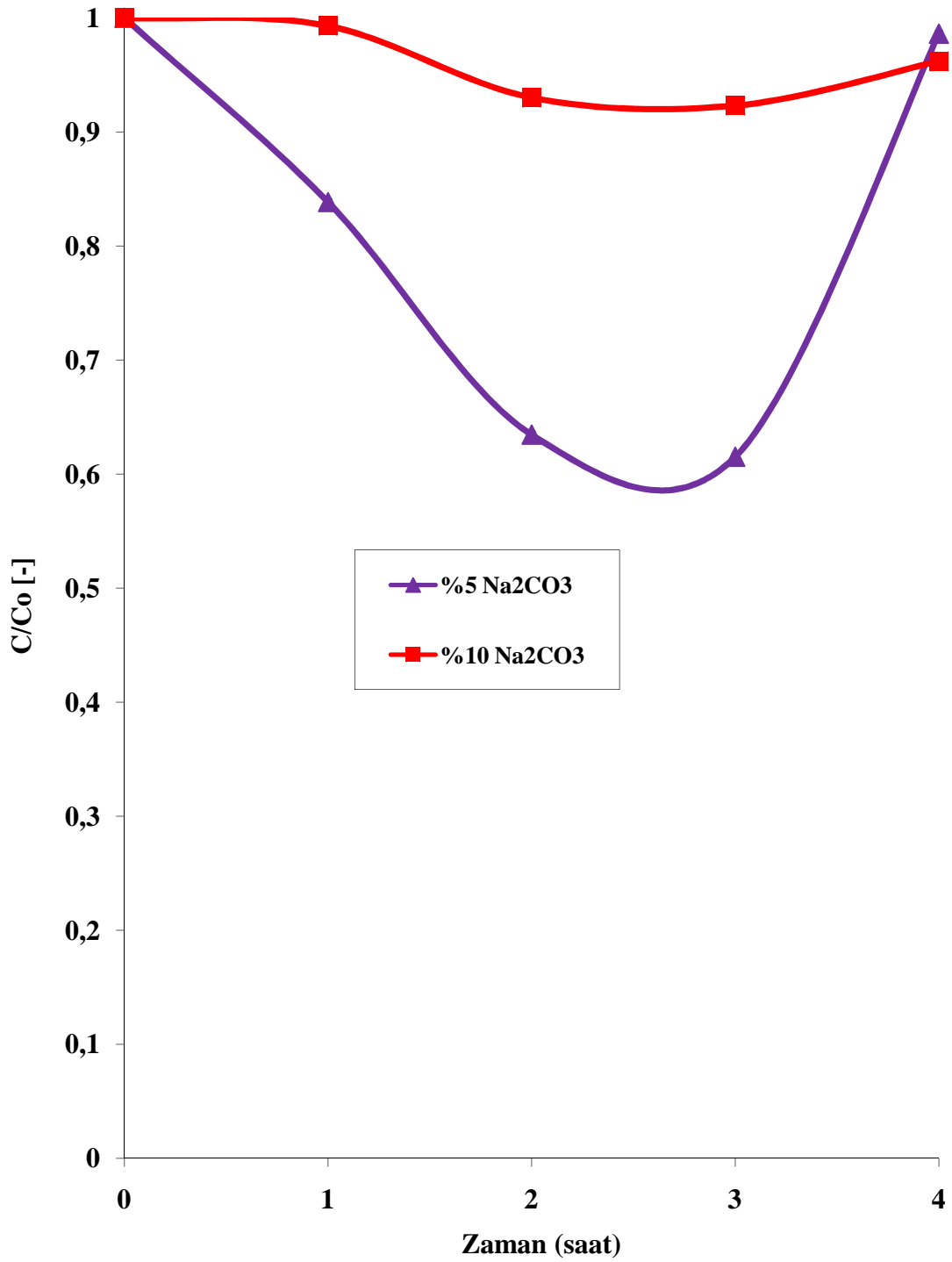
8.7.2. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

Bu deneysel çalışmada, Na_2CO_3 sıyırma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu % 5 ve % 10 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 8.8 ve Şekil 8.15' de verilmiştir. Şekil 8.15' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi %5' lik konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.8. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (4,5gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (0,5gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na_2CO_3 , % 10 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 1000 dev/dak).

Süre / Saat	Sıyırma Çözeltisi Ekstraksiyona Etkisi	
	%5 Na_2CO_3	%10 Na_2CO_3
	Süksinik asit konsantrasyonu	
	C/C_0 (-)	C/C_0 (-)
0	1,000	1,000
1	0,838	0,993
2	0,634	0,930
3	0,615	0,920
4	0,962	0,962



Şekil 8.13. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (4,5gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (0,5gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5, % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 4 saat 300 dev/dak).

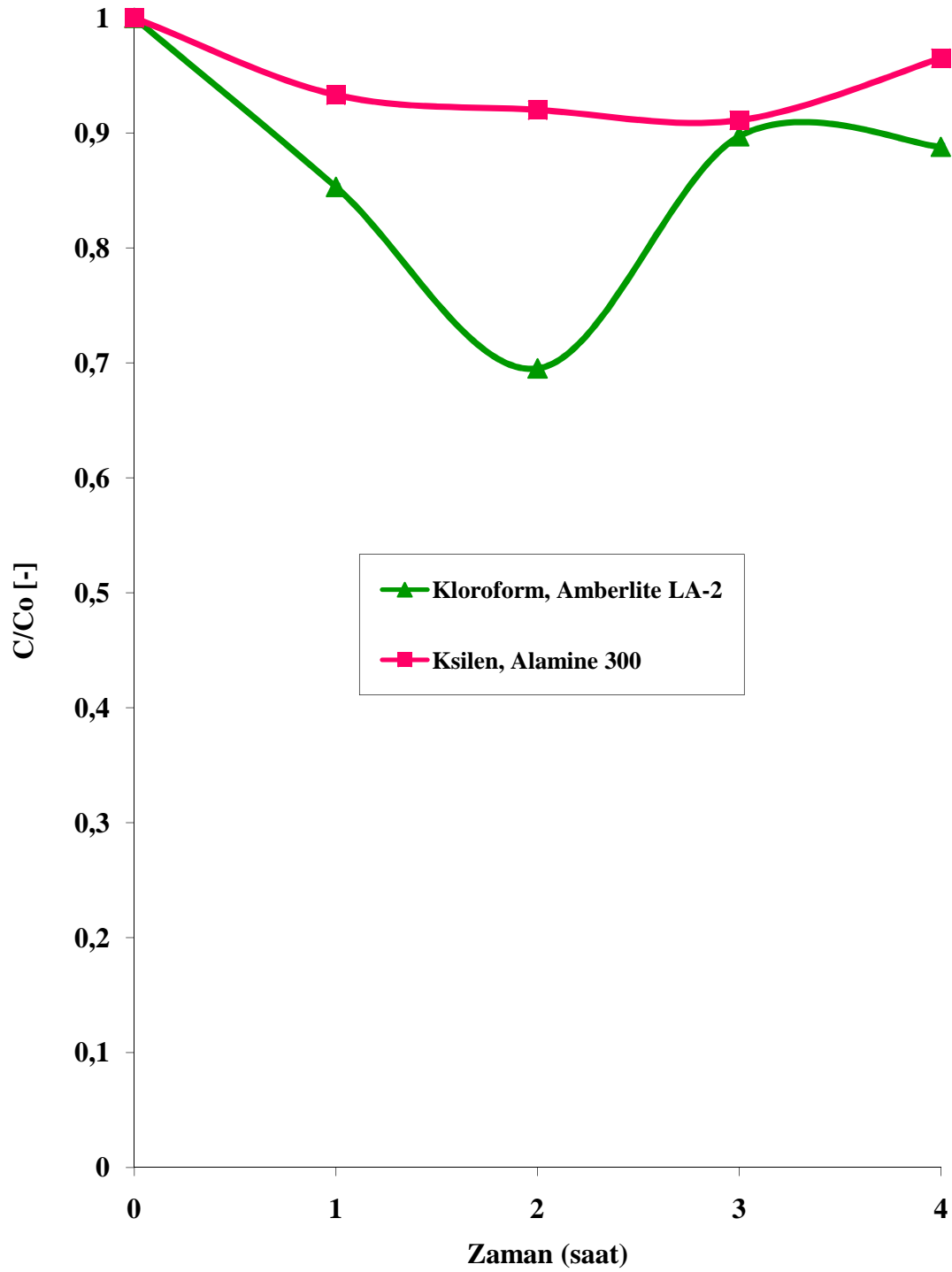
8.7.3. Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi

Bu deneysel çalışmada, çözücü olarak Kloroform ve Ksilen; taşıyıcı olarak da Amberlite LA-2 ve Alamine 300 kullanılmıştır. Çözücü ve taşıyıcının cinsi değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 8.9 ve Şekil 8.16' da verilmiştir. Şekil 8.15' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi hazırlanan membranda çözücünün %90' lık 9 gr Kloroform ve taşıyıcının %10' luk 1 gr Amberlite LA-2 olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 8.9. Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90(9gr), Ksilen % 90 (9gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (1gr), Alamine 300 % 10 (1gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı:4 saat 1000 dev/dak).

Süre Saat	Çözücü ve Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyona Etkisi	
	Çözücü: Kloroform Taşıyıcı: Amberlite LA-2	Çözücü: Ksilen Taşıyıcı: Alamine 300
	Süksinik asit konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,000	1,000
1	0,853	0,933
2	0,695	0,920
3	0,897	0,911
4	0,888	0,965



Şekil 8.14. Çözücü ve taşıyıcı cinsinin ekstraksiyona etkisi

(Çözücü: Kloroform % 90 (9gr), Ksilen % 90 (9gr); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 % 10 (1gr), Alamine 300 % 10 (1gr); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 süksinik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 4 saat 1000 dev/dak).

BÖLÜM 9. SONUÇLAR

9.1. Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlar

Süksinik asidin sulu çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltilisinin karıştırma hızı, besleme çözeltilisinin pH' sı, sıyırma çözeltilisinin konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, ekstraktant konsantrasyonları gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Span 80 ile farklı çözücülerden (Kerosen, Toluen) oluşan membran karışımı hazırlanmıştır. En iyi ekstraksiyon verimi Kerosen ile sağlanmıştır. İlk 5 dakikada Toluen ve Kerosen'in yaklaşık aynı miktarda ekstraksiyon yaptığı tespit edilmiştir. 5. dakikadan sonra Toluen ile hazırlanan karışımda ekstraksiyon azalmış, kerosende ise ekstraksiyon devam ederek %62 verime ulaşmıştır.

2. Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, yüzey aktif madde konsantrasyonu Span 80 % 5, % 7, % 8 ve % 9 arasında değiştirilmiştir. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi en iyi verim % 8 Span 80 ile gerçekleştirilmiştir.

3. Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı madde olarak Amberlite LA-2 miktarı %1, %3, %4 ve %5 arası değiştirilmiş olup elde edilen sonuçlara göre en iyi verim %4 Amberlite LA-2 de sağlanmıştır.

4. Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada,

sıyırma çözeltilisinin (Na_2CO_3) konsantrasyonu %5, %7, %10, %15 olarak değiştirilmiştir ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi verim % 7 Na_2CO_3 'tan elde edildiği tespit edilmiştir.

5. Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nın çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltilisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltilisinin pH' sı 1 ve 2.5 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin süksinik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi verim pH 2.5 ' da sağlanmıştır.

6. Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nın çözücü (kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltilisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltilisi 250, 300, 400 ve 500 dev/dak' da karıştırmak suretiyle karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en iyi verim karıştırma hızı 300 dev/dak' da elde edilmiştir.

9.2. Destekli Sıvı Membranlar

1. Membran karışımı 5 gr ve 10 gr üzerinden denenmiş, en iyi verim 5gr üzerinden hazırlanan membran karışımından elde edilmiştir.

2. Çözücü olarak ksilen ve kloroformun etkisi incelenmiştir. Kloroformda hazırlanan membran karışımında daha fazla ekstraksiyon gözlenmiştir.

3. Sıyırma çözeltilisi NaOH ve Na_2CO_3 ile yapılan çalışmalarda, Na_2CO_3 ' ın daha iyi ekstraksiyon sağladığı görülmüştür.

4. Sıyırma çözeltilisi konsantrasyonu %5 ve %10 arasında değiştirilmiştir. %5' lik Na_2CO_3 ekstraksiyonunda verim daha yüksektir.

5. Taşıyıcı tipi olarak Amberlite LA-2 ve Alamine 300 ile ayrı ayrı deneyler gerçekleştirilmiştir. Amberlite LA-2 ile yapılan çalışmalarda daha yüksek ekstraksiyon verimi sağlanmıştır.

9.3. Optimum Şartlar

Optimum şartlar olan yüzey aktif madde %8 Span 80, çözücü %88 Kerosen, taşıyıcı %4 Amberlite LA-2, sıyırma çözeltisi %7 Na₂CO₃, karıştırma hızı 300 dev/dak, pH 2,5 ile hazırlanan membran karışımıyla %2 konsantrasyonunda besleme çözeltisiyle yapılan çalışmada 15 dak.'da %77 ekstraksiyon verimi gerçekleştirilmiştir.

Süksinik asidin sulu çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran ve destekli sıvı membran prosesi ile Amberlite LA-2 kullanarak ekstraksiyonuna etki eden çeşitli parametreler incelenmiştir. Emülsiyon tipi sıvı membranlarla %77'lik ekstraksiyon verimi sağlanırken, destekli sıvı membranlarla %38' lik bir ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

9.4. Tartışma ve Öneriler

Emülsiyon tipi sıvı membranlarla süksinik asidin ekstraksiyonu başarıyla gerçekleştirilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara ek olarak sekonder amin (Amberlite LA-2) ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Destekli sıvı membranlarla yaptığımız çalışmada polimer desteğin porozitesi düşük olduğundan ekstraksiyon verimi düşük elde edilmiştir. Daha yüksek poroziteli membran kullanılarak ekstraksiyon verimi arttırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] SONMEZOĞLU, M., Sulu Çözeltilerden Emilsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesiyle Asetik Asidin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 2008
- [2] LYND, L.R., WYMAN, C.E. and GERNGROSS T.U, Biocommodity engineering, *Biotechnol. Prog.* **15**, pp. 777–793, (1999).
- [3] GOTTSCHALK, G., Bacterial Metabolism, Spriger-Verlag, New York (1986).
- [4] PODKOVYROV, S.M., ZEIKUS, J.G., Purification and characterization of phosphoenolpyruvate carboxykinase, a catabolic CO₂-fixing enzyme, from *Anaerobiospirillum succiniciproducens*. *J. Gen. Microbiol.*, **139**, 223–228, 1993
- [5] SAMUELOV, N.S., DATTA, R., JAIN, M. K., ZEIKUS, J.G., Whey Fermentation by *Anaerobiospirillum succiniciproducens* for production of a succinate-based animal feed additive. *Appl. Environ. Microbiol.*, **65**, 2260–2263, 1999.
- [6] GUETTLER, M.V., RUMLER, D., JAIN, M.K., *Actinobacillus succinogenes* sp. nov., a novel succinic-acid-producing strain from the bovine rumen. *Int. J. Syst. Bacteriol*, **49**, 207–216, 1999.
- [7] URBANCE, S.E., POMETTO, A.L., DISPIRITO, A.A., DENLÍ, Y., Evaluation of succinic acid continuous and repeat-batch biofilm fermentation by *Actinobacillus succinogenes* using plastic composite support bioreactors. *Appl. Environ. Microbiol*, **65**, 664–670, 2004
- [8] ASCI, Y.S., and INCI I., Extraction Equilibria of Succinic Acid from Aqueous Solutions by Amberlite LA-2 in Various Diluents, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 847-851, 2010.
- [9] SEO, Y., and HONG, W.H., Kinetics of esterification of lactic acid with methanol in the presence of cation exchange resin using a pseudo-homogeneous model, *J. Chem. Eng. Jpn.* **33**, 128–133, (2000).

- [10] ZEIKUS, J.G., ELENKOVAN, P., and GRETHLEIN A., Utilizing fermentation as a processing alternative: succinic acid from renewable resources, *Chem. Process.* 58. 71–73, (1995).
- [11] TUNG, L.A., and KING, C.J., Sorption and extraction of lactic and succinic acids at $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}1}$. I. Factors governing equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, pp. 3217–3223, (1994).
- [12] TAMADA, J.A., KERTES, A.S., and KING, C.J., Extraction of carboxylic acids with amine extractions. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 pp. 1319–1326, (1990).
- [13] DATTA, R., Process for the production of succinic acid by anaerobic fermentation, US patent 5,143,833 (1992).
- [14] BERGLUND, K.A., ELANKOVAN, P., GLASSNER D.A., Carboxylic acid purification and crystallization process, US patent 5,034,105 (1991).
- [15] HONG, Y.K., and HONG, W.H., Extraction of succinic acid with 1-octanol/*n*-heptane of mixed tertiary amine, *Bioprocess. Eng.* 23, 535–538, 2000.
- [16] KING, C.J., Amine-based systems for carboxylic acids recovery, *Chem. Tech.* 22, pp. 285–291, 1992.
- [17] POPOSKA, F.A., PROCHAZKA, J., TOMOVSKA, R., NIKOLOVSKI, K., and GRIZO, A., Extraction of tartaric acid from aqueous solutions with tri-*iso*-octylamine (HOSTAREX A 324). Equilibrium and kinetics, *Chem. Eng. Sci.* 55, 1591–1604, 2000.
- [18] HUH, Y.S., HONG, Y.K., HONG, W.H. and CHANG, H.N., Selective extraction of acetic acid from the fermentation broth produced by *Mannheimia succiniciproducens*, *Biotechnol. Lett.* 26, 1581–1584, 2004.
- [19] SAN-MARTÍN, M., PAZOS, C. and COCA, J., Reactive extraction of lactic acid with alamine 336 in the presence of salts and lactose, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 54, 1–6, 1992.
- [20] EYAL, A.M. and CANARI, R., pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine-based extractants: effects of $\text{p}K_{\text{a}}$, amine basicity, and diluent properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1789–1798, 1995.
- [21] HONG, Y.K., HONG, W.H. and CHANG, H.N., Selective extraction of succinic acid from binary mixture of succinic acid and acetic acid, *Biotechnol. Lett.* 22, 871–874, 2000..

- [22] KESHAV, A., WASEVAR, K.L., CHAND, S., Extraction of propionic acid with tri-n octyl amine in different diluents. *Sep. Purif. Technol.*, 63, 179–183, 2008.
- [23] KESHAV, A., WASEWAR, K.L., CHAND, S., Extraction of acrylic, propionic, and butyric acid using Aliquat 336 in oleyl alcohol: Equilibria and effect of temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2), 888–893, 2009.
- [24] KESHAV, A., WASEWAR, K. L., CHAND, S., Extraction of propionic acid using different extractants (Tri-n-butylphosphate, Tri-n-octylamine, and Aliquat 336). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (16), 6192–6196, 2008.
- [25] WASEWAR, K.L., PANGARKAR, V.G., Intensification of propionic acid production by reactive extraction: Effect of diluents on. *Equilib. Chem. Biochem. Eng. Q.*, 20 (3), 325–331, 2006 .
- [26] KUMAR, S., WASEWAR, K.L., BABU, B.V., Intensification of nicotinic acid separation using organophosphorous solvating extractants: Reactive extraction. *Chem. Eng. Technol.*, 31 (11), 1584–1590, 2008 .
- [27] KUMAR, S., BABU, B.V., Extraction of pyridine-3-carboxylic acid using 1 dioctylphosphoryloctane (TOPO) with different diluents: Equilibrium studies. *J. Chem. Eng. Data*, DOI: 10.1021/je900205h, 2009.
- [28] KUMAR, S., BABU, B.V., Propionic acid production via fermentation route using renewable sources. *Chem. Ind. Dig.* 9, 76–81, 2008.
- [29] HONG, Y.K., HONG, W.H., Equilibrium studies on reactive extraction of succinic acid from aqueous solutions with tertiary amines. *Bioprocess Eng.*, 22, 477–481, 2000.
- [30] HONG, Y.K., HONG, W.H., Reactive extraction of succinic acid with tripropylamine (TPA) in various diluents. *Bioprocess Eng.*, 22, 281–284, 2000.
- [31] MANZAK, A., Sulu Çözeltilerden Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesiyle Sitrik Asidin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 1999.
- [32] TUNG, L.A., KING, C.J., Sorption and extraction of Lactic and succinic Acids at $\text{pH} > \text{pKa}$. Factors governing Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 3217–3223, 1994.
- [33] HAGG, M.B., *Membranes in Chemical Processing A Review of Applications and Novel Developments, Separation and Purification Methods*, 27, 1998.

- [34] MARR, R., KOPP, A., Liquid Membrane Technology-a Survey of Phenomena Mechanisms, and Models, *Inter. Chem. Eng.*, 22(1), Austria, 1982.
- [35] AROUS, O., GHERROU, A., KERDJOU DJ, H., DE GYVES, J., DE SAN MIGUEL, E., Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) Ions with a Supported Liquid Membrane Containing Cryptands as Carriers, *Desalination*, 16, 7] 295, 2004.
- [36] DE GYVES, J., DE SAN MIGUEL, E.R., Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 6, 2182, 1999.
- [37] CORREIA, P.F.M.M., DE CARVALHO, J.M.R., Recovery of phenol from phenolic resin plant effluents by emulsion liquid membranes, *J. Memb. Sci.*, ;, 225 (1-2): 41-49, 2003.
- [38] OXFORD, C., CROOKSTON, D., BEITLE, R.R., COLEMAN, M.R., Facilitated Transport Membranes Incorporating Metal Affinity for Recovery of Amino acids, *Acs Symposium Series*, 744, 238, 2000.
- [39] BARTSCH, R.A., WAY, J.D., Chemical Separations with Liquid Membranes: An Overview, *ACS Symposium Series*, 642, 1996
- [40] FERRAZ, H.C., Separação de Oxigênio Utilizando Membranas de Transporte Facilitado Contendo Biotransportadores, Ph.D. diss., Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, 2003.
- [41] FIGOLI, A., SAGER, W.F.C., MULDER, M.H.V., Facilitated Oxygen Transport in Liquid Membranes: Review and New Concepts, *J. Memb. Sci.* 181, 97, 2001.
- [42] ZHANG, Y., WANG, Z., WANG, S.C., Selective permeation of CO₂ through New Facilitated Transport Membranes, *Desalination* 145, 385, 2002.
- [43] KIM, J.H., WON, J., KANG, Y.S., Silver Polymer Electrolytes by Pi-complexation of Silver Ions with Polymer Containing C=C Bond and Their Application to Facilitated Olefin Transport Membranes, *Journal Of Membrane Science*, 237, 199, 2004.
- [44] DUARTE, L.T., Ph.D. diss., Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2004.
- [45] NEPLENBROEK, T., Stability of Supported Liquid Membranes, Ph.D. diss., University of Twente The Netherlands, 1989.
- [46] WORD, W.J., ROBB, W.L., Carbon Dioksida –Oxygen Separation:Facilitated Transport of Carbon Dioksida Across a Liquid Film, *Science*, 156, 1481, 1967.

- [47] LI, N.N., Membran Separation Proces, US Patent 3, 410, 794, November, 1968.
- [48] <http://www.kimya.us/aldehit/asetik-asit-2.html>, Nisan 2008
- [49] <http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=18236.0> (Aralık 2010)
- [50] SKOOG, D., HOLLER, F.J., Nieman, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998. 299-347, 674-766.
- [51] DEMİRKAYA, F., Karbemazepinin UV-Visible spektrofotometri ve HPLC yöntemleriyle miktar analizi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı.Yüksek Lisans tezi Erzurum. 2003.
- [52] MEYER, V.R. Practical High Performance Liquid Chromatography (V. Cottrell, Cev.): John Wiley and Sons. (1988).
- [53] KRSTULOVIC, A.M., BROWN, P.R., Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. New York: John Wiley and Sons. (1982).
- [54] KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F., Analitik Kimya Temelleri, 7. Baskı, 2. Cilt, Bilim Yayıncılık, Ankara. 1999
- [55] SKOOG, D.A., LEARY J.J., Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition. Harcourt Brace College Publishers, New York, 150,629, 1992.
- [56] GÜNDÜZ, T., İnrümental Analiz, Altıncı Baskı. Gazi Kitapevi, Ankara, 1357, 2002.
- [57] <http://www.baktabul.net/kimya/192722-ekstraksiyon-nedir.html> (Aralık 2010)
- [58] KERTES, A.S., KING, C.J., Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, Biotechnol. Bioeng. 269–282, 28 (1986)
- [59] EYAL, A.M., BRESSLER, E., Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes; applicability, process consideration and potential advantages, Biotechnol. Bioeng. 287–295, 41 (1993).
- [60] FAHIM, M.A., QUADER, A., Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents, Sep. Sci. Technol. 1809–1821, 27 (1992).

- [61] SOLICHEN, M.S., O'BRIEN, D.O., HAMMOND, E.G., GLATZ, C.E., Membrane-based extractive fermentation to produce propionic and acetic acids: toxicity and mass transfer considerations, *Enzyme Microb. Technol.* 23–31, 17 (1995).
- [62] MARTAK, J., SABOLOVA, E., SCHLOSSER, S., M. ROSENBERG, KRISTOFIKOVA, L., Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnol. Tech.* 11 71–75, (1997).
- [63] MARTAK, J., SABOLOVA, E., SCHLOSSER, S., ROSENBERG, M., KRISTOFIKOVA, L., Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnol. Tech.* 11 71–75, (1997).
- [64] CRESPO, J.P.S.G., MOURA, M.J., CARRANDO, M.J.T., Ultrafiltration membrane and cell recycle for continuous culture of *Propionibacterium*, *J. Membr. Sci.* 61 303–314, (1991).
- [65] COLOMBAN, A., ROGER, L., BOYAVAL, P., Production of propionic acid from whey permeate by sequential fermentation, ultrafiltration, and cell recycling, *Biotechnol. Bioeng.* 1091–1098, 42 (1993).
- [66] SCHLICHER, L.R., CHERYAN, M., Reverse osmosis of lactic acid fermentation broth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 129–140, 49 (1990).
- [67] SMITH, B.R., MACBEAN, R.D., COX, G.C., Separation of lactic acid from lactose fermentation liquors by reverse osmosis, *Austr. J. Dairy Technol.* 23–26, 32 (1977).
- [68] TIMMER, J.M.K., VAN DER HORST, H.C., ROBBERTSEN, T., Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 205–216, 85 (1993).
- [69] TIMMER, J.M.K., KROMKAMP, J., ROBBERTSEN, T., Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 185–197, 92 (1994).
- [70] SATA, T., Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions, *Rev. Appl. Electrochem.* 283–294, 21 (1991).
- [71] HONGO, M., NOMURA, Y., IWAHARA, M., Novel method of lactic acid production by electrodialysis fermentation, *Appl. Environ. Microbiol.* 52 (1986) 314–319.
- [72] NOMURA, Y., IWAHARA, M., HONGO, M., Acetic acid production by an electrodialysis fermentation method with a computerized control system, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 137–172.

- [73] DE RAUCOURT, A., GIRARD, D., PRIGENT, Y., BOYAVAL, P., Lactose continuous fermentation with cell recycled by ultrafiltration and lactate separation by electrodialysis: modelling and simulation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 521–527, 30 (1989).
- [74] CHUM, H.L., HAUSER, A.K., SOPHER, D., New uses of Nafion membranes in electroorganic synthesis and in organic acids separations, *J. Electrochem. Soc.* 2507–2509, 130 (1983).
- [75] SIKDAR, S.K., Saturation kinetics of acetic acid transport through perfluorosulfonated ion Exchange membranes, *Sep. Sci. Technol.* 21 941-951, (1986).
- [76] SIKDAR, S.K., Transport of organic acids through perfluorosulfonate polymeric membranes, *J. Membr. Sci.* 23, 83-92, (1985).
- [77] WÓDZKI, R., NOWACZYK, J., Membrane transport of organics. I. Sorption and permeation of carboxylic acids in perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic polymer membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 355–362, 63 (1997).
- [78] NAREBSKA, A., STANISZEWSKI, M., Separation of fermentation products by membrane techniques. I. Separation of lactic acid/lactates by diffusion dialysis, *Sep. Sci. Technol.* 32, 1669-1682 (1997).
- [79] ZHELEZNOV, A., WINDMOLLER, D., KORNER, S., BODDEKER K.W., Dialytic transport of carboxylic acids through an anion Exchange membrane, *J. Membr. Sci.* 139, 137-143, (1998).
- [80] WÓDZKI, R., NOWACZYK, J., Membrane transport of organics. II. Permeation of some carboxylic acids through strongly basic polymer membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 71, 2179-2190, (1999).
- [81] WÓDZKI, R., NOWACZYK, J., Membrane transport of organics. III. Permeation of some carboxylic acids through bipolar polymer membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 80, 2705-2717, (2001).
- [82] PRASAD, R., SIRKAR, K.K., Membrane based solvent extraction, in: M.C. Porter (Ed.), *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publ, Park Ridge, NJ, pp. 727-763, (1990).
- [83] KIANI, A., BHAVE, R., SIRKAR, K.K., Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous membrane, *J. Membr. Sci.* 20, 125-145, (1984)

- [84] OZADALI, F., GLATZ, B.A., GLATZ, C.E., Fed-batch fermentation with and without on-line extraction for propionic and acetic production by *Propionibacterium acidipropionici*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 710–716, 44 (1996).
- [85] SCHLOSSER, S., SABOLOVA, E., Pertraction of butyric acid through bulk layered liquid membranes, *Chem. Papers* 53, 403–411, (1999).
- [86] LAZAROVA, Z., PEEVA, L., Facilitated transport of lactic acid in a stirred cell, *Biotechnol. Bioeng.* 907–912, 43 (1994).
- [87] WIENCEK, J.M., QUTUBUDDIN, S., Microemulsion liquid membranes. I. Application to acetic acid removal from water, *Sep. Sci. Technol.* 1211–1228, 27 (1992).
- [88] REISINGER, H., MARR, R.M., Comparison of the separation of lactic acid and L-leucine by liquid emulsion membranes, *J. Membr. Sci.* 80, 85–97, (1993)
- [89] SCHOLLER, C., CHAUDHURI J.B., PYLE, L.L., Emulsion liquid membrane extraction of lactic acid from aqueous solution and fermentation broth, *Biotechnol. Bioeng.* 50–58, 42 (1993).
- [90] ZIHAO, W., YANLI, J., YUFU, F., The entrainment swelling of emulsion during lactic acid extraction by LSMs, *J. Membr. Sci.* 109, 25–34, (1996).
- [91] FRIESEN, D.T., BABCOCK, W.C., BROSE, D.J., CHAMBERS, A.R., Recovery of citric acid from fermentation beer using supported-liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 127–142, 56 (1991).
- [92] JU, L.K., VERMA, A., Characteristics of lactic acid transport in supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 29, 2299–2315, (1994).
- [93] JUANG, R.-S., HUANG, R.-H., WU, R.-T., Separation of citric acid and lactic acids in aqueous solutions by solvent extraction and liquid membrane processes, *J. Membr. Sci.* 136, 89–99, (1997)
- [94] JUANG, R.-S., LEE, S.-H., SHIAU, R.-C., Mass-transfer modelling of permeation of lactic acid across amine—mediated supported liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 231–239, 137 (1997).
- [95] QIN, R., ZANDER, A.K., SEMMENS, M.J., CUSSLER, E.L., Separating acetic acid from liquids, *J. Membr. Sci.* 51–55, 50 (1990).
- [96] ROBESON, L.M., Correlation of Separation Factor Versus Permeability for Polymeric Membranes, *J. Membr. Sci.*, 165 (1991).

- [97] WAY, J.D., NOBLE, R.D., Facilitated Transport in: Membrane Handbook, New York (1992).
- [98] DAUGULIS, A.J., Integrated reaction and product recovery in bioreactor systems, *Biotechnol. Prog.* 113, 4 (1988).
- [99] MATTIASSON, B., HOLST, O., Extractive Bioconversions, M. Dekker., p.328, 1991.
- [100] ROFFLER, S.R., RANDOLPH, T.W., MILLER, D.A., BLANCH, H.W., PRAUSNITZ, J.M., Extractive bioconversions with nonaqueous solvents, in: B. Mattiansson, O. Holst (Eds.), Extractive Bioconversions, Lund, p.133, 1991.
- [101] SCHUGERL, K., Solvent Extraction in Biotechnology, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [102] SCHLOSSER, S., Membrane based processes with immobilized interface, in: K. Bako, L. Gubicza, M. Mulder (Eds.), Integration of Membrane Processes into Bioconversions, Kluwer Academic, p.55, 2000.
- [103] SCHLOSSER, S., BAKO, K., GUBICZA, L., MULDER(EDS), Pertraction through liquid and polymeric membranes, in: M., Integration of Membrane Processes into Bioconversion, Kluwer Academic, p.73, 2000
- [104] SCHUGERL, K., Integrated processing of biotechnology products, *Biotechnol. Adv.* 18, 581, (2000).
- [105] MALINOWSKI, J.J., Two-phase partitioning bioreactors in fermentation technology, *Biotechnol. Adv.* 525, 19 (2001).
- [106] KEDEM, O., BROMBERG, L., Ion exchange membranes in extraction processes, *J. Membr. Sci.* 255, 78 (1993).
- [107] ISONO, Y., FUKUSHIMA, K., KAWAKATSU, T., NAKAJIMA, M., New selective perstraction system with charged membrane, *J. Membr. Sci.* 105 (1995).
- [108] ISONO, Y., FUKUSHIMA, K., KAWAKATSU, T., NAKAJIMA, M., Integration of charged membrane into perstraction system for separation of amino-acid derivatives, *Biotechnol. Bioeng.* 56, 162, (1997).
- [109] SCHLOSSER, S., SABOLOVÁ, E., KERTESZ, R., KUBIŠOVÁ, Ľ., Factors influencing transport through liquid membranes and membrane-based solvent-extraction, *J. Sep. Sci.* 24 509, (2001).
- [110] SCHLOSSER, S., KOSSACZKY, E., Pertraction through liquid membranes, *J. Radioanalyt Nuclear Chem.* 101, 115, (1986).

- [111] HO, W.S.W., SIRKAR, K.K. (EDS.), Membran Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, p. 954, 1992.
- [112] BOYADZHIEV, L., LAZAROVA, Z., Liquid membranes (liquid pertraction), in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds), Membrane Separation Technology, Principles and Applications, Elsevier Science, Amsterdam, p. 718, (1995).
- [113] SATRE, A.M., KUMAR, A., SHUKLA, J.P., SINGH, R.K., Improved techniques in liquid membrane separations an overview, Separat. Purif. Methods, 27,213,1998.
- [114] MAJUMDAR, S., SIRKAR, K.K., Hollowfiber contained liquid membrane, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, s764, 1992.
- [115] SIRKAR, K.K., BARTSCH R.A., Way (Eds.), J.D., Hollow fiber-contained liquid membrane, for separations-an overview in: Chemical Separation with Liquid Membranes, ACS, p.222, 1996.
- [116] SCHLOSSER, S., SABOLOVA, E., Three phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow fibers for pertraction, J. Membr. Sci. 210, 331, (2002).
- [117] SCHOLLER, C., CHAUDHURI, J.B., PYLE, D.L., Emulsion liquid membrane extraction of lactic acid from aqueous solution and fermentation broth, Biotechnol. Bioeng. 50, 42 (1993).
- [118] DEMIRCI, A., COTTON, J.C., POMETTO, A.L., HARKINS, K.R., HINZ, P.N., Resistance of Lactobacillus casei in plastic-composite-support biofilm reactor during liquid membrane extraction membrane extraction and optimization of the lactic acid extraction system, Biotechnol. Bioeng 1883.
- [119] TERAMOTO, M., YAMASHIRO, T., INOUE, A., YAMAMOTO, A., MATSUYAMA, H., MIYAKE, Y., Extraction of amino acids by emulsion liquid membranes containing di(2-ethylhexyl)phosphoric acid as a carrier biotechnology-coupled, facilitated transport-diffusion, J.Membr. Sci.58,11, 1991.
- [120] CHAN, C.C., YANG, J.F., Separation and concentration of phenylalanine by emulsion liquid membrane in a CSTR extraction process, Separat. Sci. Technol. 30, 3001, 1995.
- [121] HARTL, J., MARR, R., Extraction processes for bioproduct separations, Separ. Sci. Technol. 28 805 (1993)

- [122] ROYCHOUDHURY, P.K., SRIVASTAVA, A., SAHAI, V., Extractive bioconversion of lactic acid in: A. Fiechter (Ed.), *Downstream Processing Biosurfactans/Carotenoids*, Springer, Berlin, s61, 1995.
- [123] JONSSON, J.A. MATHIASSEN, L., Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. I Principles, *Trends Analyt. Chem.* 18, 318, 1999.
- [124] JONSSON, J.A. MATHIASSEN, L., Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. II Applications, *Trends Analyt. Chem.* 18, 325, 1999.
- [125] JONSSON, J.A., MATHIASSEN, L., Membrane extraction in analytical chemistry, *J. Separat. Sci.* 24 495, (2001).
- [126] JONSSON, J.A. MATHIASSEN, L., Membrane extraction techniques for sample preparation, *Adv. Chromatogr.* 41, 53, (2001).
- [127] PEDERSEN-BJERGAARD, S., RASMUSSEN, K.E., T.G. HALVORSEN, Liquid-liquid-extraction procedures for sample enrichment in capillary-zone-electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 91.
- [128] JONSSON, J.A., MATHIASSEN, Membrane extraction for sample preparation-a practical guide, *Chromatographia.* 57, s 317, (2003).
- [129] RASMUSSEN, K.E., PEDERSEN-BIERGAARD, S.E., Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction, *Trends Analyt. Chem.* 23 1, 2004.
- [130] SHEN, Y., GRONBERG, L., JONSSON, J.A., Experimental studies on the enrichment of carboxylic-acids with tri-N-octylphosphine oxide as extractant in a supported liquid membrane, *Analyt. Chim. Acta* 292, 31 (1994).
- [131] SHEN, Y., STROM, L., JONSON, J.A., TYLER, G., Low-molecular organicacids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus-Sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique, *Soil Biol. Biochem.* 28 1163, 1996.
- [132] SHEN, Y., OBUSENG, V., GRONBERG, L., JONSON, J.A., Liquid membrne enrichment fort he ion-choromatograhic determnation of carboxylic-acids in soil samples, *J. Choromatogr. A* 725, 189 (1996).
- [133] NILVE, G., AUDUNSSON, G., JONSSON, J.A., Sample preparation by means of a supported liquid membrane for the determination of chlorophenoxyalkanoic acids, *J. Chromatogr.* 471, 151 (1989).

- [134] WODZKI, R., NOWACZYK, J., Propionic and acetic acid pertraction through a multimembrane hybrid system containing TOPO or TBP, *Separat. Purif. Technol.* 26, 207 (2002).
- [135] LI, N. N., US Patent No. 3416194, Nov. 12, 1968
- [136] GEFVERT, D.L., Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8, 1989.
- [137] PUVVADA, G.V.K., Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, *Hydrometallurgy*, 52, 9-19, 1999.
- [138] GREENWOOD, N.N., The Chemistry of Gallium in *Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry* (Ed. Emeleus, H.J. and Sharpe, A.G.), Vol. 5, 91-134, Academic Press, New York, 1963
- [139] BAL, M., Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 2006.
- [140] WILDER, J., LORETH, M.J., KATRAK, F.E. AGAWAL, J.C., Gallium, in *Encyclopedia of Chemical Processing and Design* (Ed. McKetta), Vol. 24, 1986, 79-92, pp.
- [141] KLEIN, D.H., et al., Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina Power-Plants *Environ. Sci. Technol.* 9(10), 973-979, 1975.
- [142] Ahımına Process Feasibility Study and Preliminary Plant Design; Task 2 Report: Comparison of Two Processes, Kaiser Engineers, Prepared for U.S. Bureau of Mines, Contact, No. J 0265048, 1979.
- [144] KOLTHOFF, I.M., ELWING, P.J., *Treatise on Analytical Chemistry*, Part II, 13-17, Interscience Publishers, New York-London, 1961.
- [145] HILDEBRAND, W.F., LANDELL, G.E.F., BRIGHT, H.A., HOFFMAN, J.I., *Gallium in Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed., Chap. 28, Wiley, New York, 1953
- [146] GASTINGER, E., Z., *Anal. Chem.*, 140, 244, 1953
- [147] NACHTRIEB, N.H., FRYXELL, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 4035, 1949
- [148] SITTING, M., *Electroplating and Related Metal Finishing: Pollutant and Toxic Materials Control*, Noyes Data Corporation, U.S., (1978).

- [149] CALBRANDSON, R.A., Minor Elements in Phosphorates of the Phosphoria Formation, *Geochem. Cosmechem. Acta*, 30, 1966.
- [150] PUVVADA, G.V.K., CHANDRASEKHAR, P.R., Solvent Extraction of Gallium From an Indian Bayer Process Liquor Using Kelex 100, *Minerals Eng.*, 9, 1049-1058, 1996.
- [151] SATO, M., TSUKADA, T. and HOZAWA, M., Effect of Coexisting Aluminum on Solvent Extraction of Gallium From Mixed Aqueous Solutions with 2-Bromodecanoic Acid, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 30(2), 210-214, 1997.
- [152] COTTON, F. A. WILKINSON, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th, Ed., Wiley, New York, 1980, pp 326-351.
- [153] SHONO, A., AKIBA, I., IMAISHI, N., FUJINAWA, K., HOZAWA, M.S., Application of Liquid Surfactant Membrane to a Hydrometallurgical Process of Gallium and Indium Extraction From Black Ore, *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15, 526-532, 1989.
- [154] SHEICA, I. A., CLANS, I. S. MITYUREVA, T.T., *The Chemistry of Gallium*, Elsevier, Amsterdam, 1966.
- [155] KIRGIOS, L, SCHÜGERL, K., DEGENER, W., Process for Separating and Concentrating Gallium From an Aqueous Solutions Containing Gallium, Together with Aluminum, Zinc and Copper, US Patent No. 5, 326-441, July 5 1994.
- [156] ATO, S., *Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo)*, 24,162, 1934
- [157] ATO, S., *Sci. Papers Inst. Chem. Research (Tokyo)*, 29, 71, 1936
- [158] KLEMENT, R., SANDMANN, H., *Z. Anal. Chem.*, 145, 325,1955
- [159] BLASIUS, E., NEGWER, M., *Z. Anal. Chem.*, 143, 257,1954
- [160] KRAUS, K.A., NELSON, F., SMITH G.W., *J. PHYS. Chem.*, 58, 11, 1954

ÖZGEÇMİŞ

Hilal DURMAZ, 04.05.1982 yılında SAKARYA Adapazarı'nda doğdu. İlkokul, ortaokul, lise öğrenimini Sakaryada tamamladı. 2006 yılında Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa kabul edildi.