

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

**ASETİK ASİDİN SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE
EKSTRAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek SÖNMEZOĞLU

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

Eylül 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


ASETİK ASİDİN SIVI MEMBRAN PROSESİ İLE
EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Melek SÖNMEZOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 12 / 09 /2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç.Dr.
Aynur MANZAK
Jüri Başkanı



Prof.Dr.
Osman TUTKUN
Üye



Yrd. Doç.Dr.
Nurtaç ÖGLENİ
Üye

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin gelişim sürecinde, fikrin doğuşundan çalışmaların sonuçlanmasına kadar her aşamada emeğini esirgemeyen, sürekli önerileri ile yönlendiren danışman hocam Sn. Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince, bilgi birikimlerini bizlerle paylaşan, bizlere emeği geçen Sn. Prof. Dr. Osman TUTKUN, Sn. Prof. Dr. Murat TEKER, HPLC analizlerimizde her türlü kolaylığı sağlayan Gıda Mühendisliği öğretim üyesi Sn. Yrd. Doç. Dr. Osman KOLA'ya, bölüm başkanımız Sn. Prof. Dr. Ali Osman AYDIN ve tüm öğretim görevlilerine,

Yüksek lisansımın tez döneminde birlikte kaldığım, üzerimden manevi desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Nevra AKBİLEK'e ve hayatım boyunca benim için her türlü özveride bulunan, her zaman yanımda olan, bana her türlü maddi ve manevi desteği sağlayan sevgili AİLEME sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ORGANİK ASİTLER.....	6
2.1. Asetik Asit.....	7
2.2. Asetik Asidin Özellikleri.....	7
2.3. Asetik Asidin Elde Edilişi ve Tarihçesi.....	8
2.4. Asetik Asit Fermantasyonu.....	9
2.5. Asetik Asit Biyosentezi.....	11
2.6. Sirke Bakterilerinin Çalışmasını Etkileyen Faktörler.....	11
2.7. Asetik Asidin Sanayide Kullanımı.....	12
BÖLÜM 3.	
ORGANİK ASİTLERLE İLGİLİ EKSTRAKSİYON ÇALIŞMALARI.....	14
3.1. Organik Asitlerin Geri Kazanım ve Ayırma Yöntemleri.....	20
3.2. Ekstraktant ve Çözücünün Ekstraksiyona Etkisi.....	21

BÖLÜM 4	
SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	40
4.1. Sıvı Membran Teknikleri.....	42
4.1.1. Bulk tipi sıvı membranlar.....	42
4.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membran.....	43
4.1.3. Destekli sıvı membranlar.....	45
4.2. Sıvı Membran Sistemlerinde Kullanılan Organik Çözücünün Seçimi.....	48
4.3. Sıvı Membran Proseslerinde Kullanılan Taşıyıcının Seçimi.....	49
4.4. Sıvı Membran Uygulamaları.....	49
4.4.1. Endüstriyel uygulamalar.....	49
4.4.1.1 Atık su arıtımı.....	50
BÖLÜM 5	
ORGANİK ASİTLERİN SIVI MEMBRANLARLA EKSTRAKSİYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ.....	52
5.1. Organik Asitlerin Tersiyer Aminlerle Ekstraksiyonu.....	52
5.1.1. Alamine 300 ile asetik asidin ekstraksiyon mekanizması.....	53
5.1.2. Asetik asidin ekstraksiyon mekanizması.....	54
BÖLÜM 6	
MATERYAL VE METOD.....	55
6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	55
6.2. Deneysel Metod.....	56
BÖLÜM 7	
DENEYSEL BULGULAR.....	58
7.1. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 300 Kullanılarak).....	58
7.2. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 336 Kullanılarak).....	60
7.3. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyona Etkisi.....	62

7.4. Besleme Çözeltisi pH'sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	64
7.5. Sıyırma Çözeltisi Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	66
7.6. Yüzey Aktif Madde (Span 80) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	68
7.7. Ekstraktant (Taşıyıcı Madde) Alamine 300 Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	70
7.8. Ekstraktant TBP(Tribütilfosfat) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	72
7.9. Modifiyer (TBP – tribütilfosfat) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	74
7.10. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi	76
BÖLÜM 8	
SONUÇLAR.....	78
KAYNAKLAR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	94

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AA	: Asetik asit
PA	: Propiyonik asit
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	: Solvent ekstraksiyonu
PT	: Pertraksiyon
ILM	: Sabitlenmiş (hareketsizleştirilmiş) sıvı membran
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TBP	: Tri butyl fosfat
TOA	: Tri oktil amin
TOPO	: Tri oktil fosfin oksit
TOMAC	: Tri oktil metil amonyum klorit
PAA	: Fenil asetik asit
6-APA	: 6-aminofenisillanik asit
PM	: L-fenilalanin metilester
ZA	: N-Benziloksikarbonil-L-aspartik asit
ZAMP	: N-Benziloksikarbonil-L-aspartil-L-fenilalanin
MIBK	: Metilizobütilketon

PET	: Poli etilen tereftalik
ATP	: Adenozin trifosfat
yam	: 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 _o	: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)
C	: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C _o	: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit 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
°C	: Santigrad derece
nm	: Nanometre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Asetik asit molekül modeli ve buzlu asetik asit.....	7
Şekil 2.2.	Asetik asit fermantasyonunu gerçekleştiren bakteriler.....	11
Şekil 3.1.	L/L arayüzeyinde sabitlenmiş prosesler (a) Membran esaslı çözücü ekstraksiyonu (MBSE) (b) Destekli sıvı membran (SLM) aracılığıyla pertraksiyon (c) HF kondaktör içinde iki sabitlenmiş L/L arayüzeyiyle bulk sıvı membran (BLM) aracılığıyla pertraksiyon. B: Besleme fazı, HF: Hallow Fiber (mikrogözenekli, hidrofobik), M: Membran fazı, SÇ: Sıyırma çözeltisi, Ç: Çözücü(solvent).....	15
Şekil 3.2.	Membran esaslı çözücü ekstraksiyonunda iki-fazlı sistemin detaylı görünümü.....	16
Şekil 3.3.	HF iletkenlerinde MBSS aracılığıyla çözücünün eşzamanlı rejenerasyonu ile MBSE'nin şematik gösterilişi.....	16
Şekil 3.4.	Üç-fazlı HF iletkeninde BLM aracılığıyla karboksilik asidin enzim yardımıyla naklinin şeması.....	19
Şekil 3.5.	Fermantasyon suyundan asitlerin ayrıştırılması için birleştirilmiş MBSE ve MBSS devresiyle fermantasyon ünitesinin şematik diyagramı	20
Şekil 3.6.	Reaktan'ın enzimatik transferi için ekstraktif hibrid membran reaktöründe üç-faz sisteminin şeması.....	20
Şekil 4.1.	Bulk tipi sıvı membran.....	42
Şekil 4.2	Sıvı membranlar için basit konfigurasyon (a) U-tüpü (b) Eşmerkezli halka.....	43
Şekil 4.3.	Emülsiyon tipi sıvı membran.....	44
Şekil 4.4.	Çapraz faz akışlı hallow fiber iletkeni.....	46
Şekil 4.5.	Destekli sıvı membran.....	47

Şekil 4.6.	Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri.....	47
Şekil 4.7.	İçerikli sıvı membran.....	48
Şekil 6.1.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları.....	57
Şekil 7.1.	Alamine 300 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	59
Şekil 7.2.	Alamine 336 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	61
Şekil 7.3.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi....	63
Şekil 7.4.	Besleme çözeltisi pH'sının ekstraksiyon hızına etkisi.....	65
Şekil 7.5.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi...	67
Şekil 7.6.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi	69
Şekil 7.7.	Taşıyıcı maddenin ekstraksiyon hızına etkisi.....	71
Şekil 7.8.	Ekstraktant olarak tribütilfosfat(TBP) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	73
Şekil 7.9.	Modifiyer (Tribütil fosfat-TBP) konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi.....	75
Şekil 7.10.	Besleme çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	77

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Karboksilik asitlerin farklı proseslerle yapılmış çalışmaları.....	23
Tablo 3.2.	Hidroksikarboksilik asitlerin farklı proseslerle yapılmış çalışmaları.....	24
Tablo 3.3.	Aminoasitlerin ve antibiyotiklerin farklı proseslerle yapılmış çalışmaları.....	25
Tablo 3.4.	Diğer organik asitlerle yapılan çalışmalar.....	27
Tablo 3.5.	L / L arayüzeylerinde enzimatik reaksiyonlarla desteklenmiş sıvı membranlar aracılığıyla organik asitlerin pertraksiyonu üzerine çalışmalar.....	28
Tablo 3.6.	Organik asitler ve türevlerinin karışımlarının ayrılması.....	29
Tablo 3.7.	Enantiomerlerin, yapısal izomerlerin ve stereo-izomerlerin ayrılması.....	30
Tablo 3.8.	Enantiomerlerin ya da esterlerinin enzimatik kararlılığıyla ilgili hibrid süreçler.....	31
Tablo 3.9.	Asidin ekstraktif fermantasyonlarla eldesi.....	32
Tablo 3.10.	Organik asitlerin biyodönüşümlerle elde edildiği prosesler	33
Tablo 3.11.	MBSE de L/L dengelerinde kullanılan çözücü ve ekstraktantlar...	35
Tablo 3.12.	Çözücülerin ya da bileşenlerinin mikroorganizmalara zehirliliğine ya da enzimlerle uyumluluğuyla ilişkili çalışmalar...	36
Tablo 3.13	Asetik asidin ELM ve SE ile yapılmış çalışmaları.....	37
Tablo 6.1.	Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri.....	55
Tablo 7.1.	Alamine 300 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	58
Tablo 7.2.	Alamine 336 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi.....	60
Tablo 7.3.	Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi....	62

Tablo 7.4.	Besleme çözeltisi pH'sının ekstraksiyon hızına etkisi.....	64
Tablo 7.5.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi...	66
Tablo 7.6.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi	68
Tablo 7.7.	Taşıyıcı maddenin ekstraksiyon hızına etkisi.....	70
Tablo 7.8.	Ekstraktant olarak TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	72
Tablo 7.9.	Modifiyer olarak TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	74
Tablo 7.10.	Besleme çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi..	76

ÖZET

Anahtar kelimeler: Sıvı membran, emülsiyon tipi sıvı membran, destekli sıvı membran, ekstraktant, Alamine 300, Alamine 336, yüzey aktif madde, asetik asit ekstraksiyonu

Sıvı membranlar bazı potansiyel avantajlara sahiptir. Mevcut ayırma metotlarına göre daha yüksek selektivite, ayrılmış ürünlerin son olarak konsantre hale getirilmesinde enerji tasarrufu, yüksek kütle akısı, düşük sermaye ve işletme maliyetleri sayılabilir.

% 3–8 Alamine 300 taşıyıcı, % 3–6 Span 80 yüzey aktif madde, % 5–20 Na₂CO₃ sıyırma çözeltisi kullanarak, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile % 2–10 (w/v) asetik asit içeren sulu çözeltilerden asetik asidin ekstraksiyonu deneysel olarak incelenmiştir.

Karıştırma hızı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, çözücü tipi, taşıyıcı tipi (Alamine 300, Alamine 336, TBP) ve konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi Na₂CO₃ konsantrasyonu, besleme çözeltisi pH ve konsantrasyonu ekstraksiyon hızına etkisi deneysel olarak araştırılmıştır.

Asetik asit, emülsiyon tipi sıvı membran prosesi kullanarak başarılı bir şekilde sulu çözeltilerden ekstrakte edilmiştir. Sulu çözeltilerdeki asetik asidin 10 dak. içinde bir karıştırma kabında yaklaşık % 86'sının ekstraksiyonu başarılmıştır.

THE EXTRACTION OF ACETIC ACID BY LIQUID MEMBRANE PROCESS

SUMMARY

Key Words: Liquid membrane, emulsion liquid membrane, supported liquid membrane, extractant, Alamine 300, Alamine 336, surfactant, acetic acid extraction

Liquid membranes have potential of several advantages, some of which are of particular interest for the recovery of carboxylic acid and amino acids: selectivities higher than those attainable by current separation methods, saving on energy cost for final concentration of separated products, high massfluxes, and low capital and operation costs.

The extraction of acetic acid from aqueous solutions by emulsion type liquid membrane process has been experimentally investigated using 2–10% (w/v) acetic acid solution, 3–8% Alamine 300 as carrier, 3–6% Span 80 as surfactant, and 5–20% Na_2CO_3 as stripping solutions.

Such important parameters as mixing speed, surfactant concentration, solvent type, the carrier type (Alamine 300, Alamine 336, TBP) and concentration, stripping agent Na_2CO_3 concentration, feed solution pH and concentration, and affecting the rate of extraction and efficiency, have been experimentally examined.

Acetic acid has been successfully extracted and concentrated from aqueous solutions using the emulsion liquid membrane process. About 86% extraction of acetic acid in the solution has been achieved in about 10 minutes in a stirred vessel.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sitrik, glutamik, laktik, aspartik, malik, tartarik, fumarik, adipik, asetik ve diğer asitler dâhil bazı karboksilik ve aminoasitler 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 faydalanılmaktadır [1].

Asetik asit (AA) ve propiyonik asit (PA) fermantasyon metodu ile üretilen tarımsal uygulamalarda (koruyucu E280), yiyecek ve ilaç endüstrilerinde kullanılan en basit ve en yaygın olarak kullanılan karboksilik asitlerden biridir. AA'ın dünyadaki toplam üretimi yaklaşık 6,6 milyon tondur. Yaklaşık 5 milyon tonunu bakteri fermantasyonuyla ve metanol karbonizasyon prosesi ile ve arta kalan 1,5 milyon tonu da geri kazanımla elde edilir [2,3]. Fakat geri kazanım yüksek maliyetler içermektedir. Metanol karbonizasyon prosesi, yenilenebilir bir kaynak olmayan doğal gazla bağlı olduğu için öteden beri AA endüstrisini çok az destekleyebilir. Çoğunlukla yiyecek endüstrisinde kullanılan kısmı dünya üretiminin %10'unu içerir. Günümüzde faaliyette bulunan endüstriyel tesislerin çoğunun atık suları önemli miktarlarda uçucu organik bileşen içermektedir. Asetik asidin çözücü ya da ham madde olarak kullanıldığı pek çok süreçte büyük niceliklerde atık madde olarak asetik asit-su karışımları ortaya çıkmaktadır. Geleneksel damıtma teknikleri kullanılarak bu atık karışımından suyu üst ürün olarak, asetik asidi ise alt ürün olarak almak çok plakalı bir kolon ve yüksek geri akış oranı gerektirdiğinden yüksek enerji giderine neden olur [153]. Bu yüzden AA'ın geri kazanım endüstrisini desteklemek için bazı alternatif kaynakları acilen geliştirmek gerekir [4].

Karboksilik asitlerin uzaklaştırılmasına ilave olarak petrokimyadaki atık sularda kâğıt ve kimya sektörlerinde de önemlidir [5]. Düşük buharlaşan karboksilik asitlerin geri kazanımında klasik metot, çözünmeyen kalsiyum karboksilat tuzlarının oluşumudur [6].

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 [4].

Farklı ülkelerde çoğu araştırma grupları bu alanda çalışmakta ve farklı atık kaynaklarında AA' in geri kazanımı ve ayrılması için çeşitli çalışmalar önermişlerdir [7–15]. Bu işlemlerin çoğu inorganik asitlerin yüksek konsantrasyonlarda olmadığı sulu çözeltilerdedir. Distilasyon gibi geleneksel fiziksel ayırma metotları endüstrilerde tercih edilmektedir. Fakat distilasyon yüksek enerji maliyetleri içermesi dolayısıyla ekonomik değildir. Membran ayırma ve iyon değişim metotları sistemde çoklu anyonlar olduğunda uygun değildir [16].

Solvent ekstraksiyon metodu asetik asidin geri kazanımı için var olan distilasyon işleminin yerini almıştır. Solvent ekstraksiyon metodu sürekli olan kapalı bir sistemde ve ekipman maliyetlerinin ucuz olması sebebiyle avantajlıdır. Son zamanlarda atık asit karışımlarından asetik asidi ayırmak için çeşitli çalışmalar önerilmiştir [16–20].

Hidroflorik asit, nitrik asit, asetik asit ve silikon içeren atık asit karışımlarından asetik asidin solvent ekstraksiyonu ile geri kazanılması için çalışma yapılmıştır [4].

Membran ayırma prosesleri, membranların düşük enerji tüketimi, basit ve etkili çalışmasından dolayı kimya endüstrisinde pek çok uygulamalarda kullanılmaktadır [21].

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

- Teknik olarak basittirler.
- Ufak ekipmanda yüksek etkinliklerle karakterize edilirler.
- Katı membran durumunda kısmen ayrıştırılacak bileşenler termal etkilerde kimyasal değişime uğramazlar [22].

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 [23,24] endüstriyel atık sularından bazı bileşenlerin geri kazanımında [25] kullanılmaktadır. Amino asit ve proteinlerin ayrılması [26] şeker karışımlarının ayrılması [27,28] diğer ayırmalar [29] biyoteknolojik uygulamaları içerir.

Gaz ayırmalarda da bu membran sistemleri birkaç karışımın ayrılmasını mümkün kılar. Aksi takdirde O_2/N_2 [30,31], CO_2/CH_4 [32] ve parafin/olefin [33,34] ayrılması çok güçtür.

Sıvı membran ayrılma 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 [29]. 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 gradientlerine bağlı olarak bir bileşğin geçirilmesi mümkün olur. Bu sistem aynı toplam yüklü iki iyonun karşı yöne transferi durumunda meydana gelir [35].

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 içerisinde, sıvı membran boyunca ve diğer film içerisinde difüzenerek iç faza transfer olur. Destekli sıvı membran vasıtasıyla CO₂-O₂ ayrılması için kütle akısında ve seçicilikte önemli artışlar elde etmiştir [36].

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 [37].

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 [29].

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.

Sitrik asit, organik faz içinde Shellsol kullanılarak ekstrakte edilmiştir. Şişme ve sızma problemleri meydana gelmiştir [38,39]. Laktik asidin ekstraksiyonu için ELM kullanılmış ve membran fazda %10'luk bir Span 80 kullanılarak emülsiyonun dengesi sağlanmıştır [40]. Sitrik asit aynı zamanda iç sıyırma fazı olarak sulu NaOH çözeltisi kullanılarak ekstrakte edilmiştir [41].

Çözücü olarak; ksilen, creslox, y.a.m. olarak iyonik olmayan bir surfaktant, Indian glikol ve sıvı parafinin kullanıldığı ELM ile asetik asidin ekstraksiyonu sağlanmıştır [42].

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, propiyonik, bütirik, fumarik, sorbik, sitrik ve malik asit gibi asitler ve bunların tuzları başlıca organik asitlerdir. Bunların çoğu zararsızdır; meyveler ve diğer yiyeceklere tat verir [43].

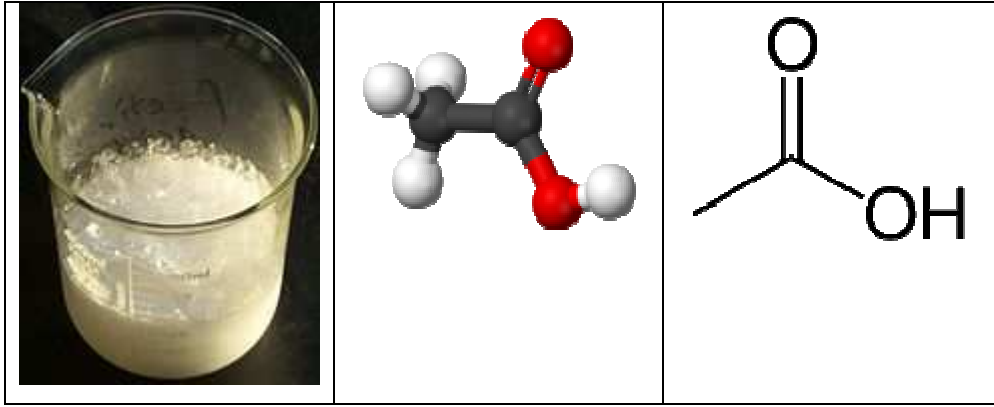
Doğada saf olarak bitkisel ve hayvansal organizmada bulunabilirler. Hayvan vücudunda kullanılıp, metabolize olduktan sonra karbondioksit ve suya okside olurlar. Dolayısıyla canlı organizma için herhangi bir sağlık sorunu ya da bir risk oluşturabilecek hiçbir kalıntı bırakmazlar. Bu özellikleri nedeniyle organik asitler, kâr büyütme faktörlerinin hayvan beslemede kullanımının yasaklanmasından sonra antibiyotiklerin yerini alabilecek çok güçlü bir alternatif olması nedeniyle günümüzde büyük bir popülerite kazanmıştır [43].

Bazı organik asitler ve buldukları yerler;

- Formik Asit: Karıncada
- Asetik Asit: Sirkede
- Malik Asit: Elmada
- Laktik Asit: Yoğurтта
- Sitrik Asit: Limonda
- Tartarik Asit: Üzümde
- Bütirik Asit: Tereyağında
- Karbonik Asit: Gazozda
- Oleik Asit: Zeytinyağında bulunur [43].

2.1. Asetik Asit

Asetik asit veya etanoik asit CH_3COOH formüllü bir organik asittir, sirkeye ekşi tadını ve keskin kokusunu vermesiyle bilinir. Karboksilik asitlerin en küçüklerindedir (en küçük olan formik asittir). Doğada karbonhidratların yükseltgenmesi ile oluşur. Sirke asidi olarak bilinir. Asetik asidin %5-8'lik çözeltisi sirke olarak kullanılır, sirkenin tesirli kısmını meydana getirir. Keskin, ekşi ve tahriş edici kokuya sahip bir sıvıdır. Saf asetik asit saydam renksiz bir sıvıdır. Kristalleri buza çok benzer ve bu nedenle buzlu asetik asitte denir. Su ile her oranda karışır.



Şekil 2.1. Asetik asit molekül modeli ve buzlu asetik asit

2.2. Asetik Asidin Özellikleri

Kimyasal Adı	Sirke asidi, Etanoik asit
Kimyasal Formülü	CH_3COOH
Molekül Ağırlığı	60.05 g/mol
Yoğunluğu	1.05 g/cm ³
Ergime Noktası	16.5 °C (289,6 ± 0,5 K) (61,6 °F)
Kaynama Noktası	118.1 °C (391,2 ± 0,6 K) (244,5 °F)

Yoğun asetik asit cildi yakar, göze kalıcı zarar verir ve ciltte kabarcıklar oluşmasına neden olur. Etkileri birkaç saat sonra hissedilir. Bu etkilerden korunmak için nitril koruma eldivenleri giyilir (lâteks eldivenler koruma sağlamaz). Asetik asit 39 °C üzerinde tutuşabilir, havayla patlayıcı karışımlar oluşturabilir.

% 25'den daha yoğun asetik asit, keskin kokusu ve yakıcı buharlarından dolayı laboratuarlarda kullanılması zordur, çeker ocak altında kullanılmalıdır. Seyreltik asetik asit (sirke gibi) zararsızdır, ama daha kuvvetli çözeltileri insan ve hayvanlar için zararlıdır. Sindirim sistemine ciddi hasar verebilir ve kan asitliğini ölümcül oranda değiştirebilir.

2.3. Asetik Asidin Elde Edilişi ve Tarihçesi

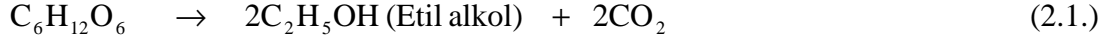
Asetik asit, üzüm suyunun mayalanmasıyla elde edilir. Oluşan etil alkol havanın oksijeni ve aseto bakteri enzimleri yardımıyla asetik aside dönüşür. Ya da sirke ruhunun (*Micoderma aceti bakterileri*) katalitik etkisiyle şaraptan elde eldir. Açıkta bırakılan şarabın ekşimesinin nedeni içindeki alkolün bakteriler tarafından asetik aside yükseltgenmesinden ileri gelir.

Ana hammaddesinin üzüm olduğu düşünüldüğünde şarapla birlikte üretimine başlandığı tahmin edilen sirkenin geçmişinin MÖ 10.000 yıllarına dayandığı sanılmaktadır. İlk olarak Babilliler tarafından keşfedilen sirkenin uzun yıllar önce Romalı askerlerin tek içkisi olduğu rivayet edilmektedir. Romalıların sirkeyi su ile seyrelterek çorba gibi tükettikleri de söylenmektedir. Sirke milattan yaklaşık 400 yıl kadar önce Hipokrat tarafından ilaç olarak kullanılmasının yanı sıra Amerikan iç savaşlarında iskorpit hastalığı ve Birinci Dünya Savaşında yaraları iyileştirmek için kullanılmıştır. Orta Çağda üreticileri tarafından formüllerinin gizli tutulduğu sirke, Rönesans döneminde de soyluların sofrasını süsleyen bir lezzet verici olmuştur. Sirkenin meydana gelme süreci iki aşamalı olarak gerçekleşmektedir.

Oluşumun birinci aşamasında, etkin olan mayalar *Saccharomyces* cinsi mayalar olup, bu mayalardan başlıcaları üzüm ve elma olmak üzere çeşitli yaş ve kuru meyvelerde (incir, armut vb.) ve maltta (çimlenmiş arpa) bulunan şekerleri etil alkole (etanola)

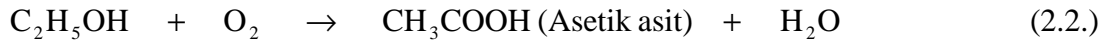
dönüştürürler ki, bu dönüşüm mutlak oksijensiz (anerobik) bir ortam gerektirmektedir [44].

Bu reaksiyon kimyasal olarak aşağıdaki şekilde özetlenebilir;



İkinci aşamada ise çeşitli *Acetobacter spp.* türleri, kendileri için en uygun sıcaklık derecesinde (28–30 °C civarlarında) ve oksijen varlığında (hava ile temas eden bir ortamda) etil alkolü, asetik aside parçalarlar. Bu işleme de 'ikinci fermantasyon' veya 'asetik fermantasyonu' deniliyor [44].

Bu reaksiyonu da kimyasal olarak şu şekilde özetleyebiliriz:



2.4. Asetik 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 sınıfta 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

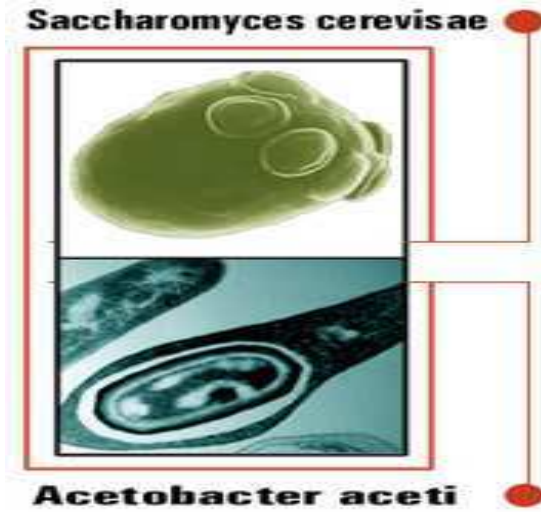
gerçekleşir. Ancak fermantasyonun daha uygun bir tanımı, karbonhidratların alkol ve asitlere dönüştürülmesidir [45].

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

Fermantasyon işlemi pek çok farklı besin maddesinin üretiminde kullanılmaktadır. Fermantasyon 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 (sirke fermantasyonu gibi).



Sirke bakterileri havanın oksijeni yardımıyla alkolü okside ederek asetik aside çevirir. Asetik asit fermantasyonu başlamadan alkol fermantasyonu bitmiş olmalıdır. Kimyasal bakımdan asetik asit fermantasyonu bir oksidasyon (dehidrogenasyon) olayıdır. Asetik asit üretimi birçok fermentatif bakteri tarafından yapılmakla beraber ticari olarak üretimde özel bir grup bakteri "asetik asit bakterileri" kullanılmaktadır. Asetik asit bakterileri iki grup altında toplanır. *Gluconobacter* ve *Acetobacterler*. Asetik asit bakterileri genelde çomak şeklinde fakat değişen morfolojiye sahip, aside toleranslı bakterilerdir. *A. pasteurianus*, *A. aceti* ve *A. peroxidans* sirke yapımında kullanılan türlerdir. Optimum üreme sıcaklıkları, 25–30 °C ve optimum üreme pH aralığı ise 5,4–6,3'tür. Etanolün dışında gliserol ve laktatı da karbon kaynağı olarak kullanabilirler [46,47].



Şekil 2.2. Asetik asit fermantasyonunu gerçekleştiren bakteriler [44]

2.5. Asetik Asit Biyosentezi

İlk oksidasyon aşamasında etanol, alkol dehidrogenaz enzimi ile asetaldehite oksitlenir. İkinci oksidasyon ise asetaldehit dehidrogenaz enziminin faaliyeti ile asetaldehit hidratin asetik aside oksidasyonudur. Sonuçta 1 mol etanolden 1 mol asetik asit oluşur. *Glukonobakterler* etanolü sadece asetik aside oksitlerken (tamamlanmamış oksidasyon) *Acetobakterler* etanolü önce asetik aside daha sonra da oksijen varlığında CO_2 ve H_2O indirgerler. Sirke üretiminde bu durum asit niceliğini azaltacağından pratikte önem taşır. *Glukonobakterler* ayrıca glukozu glukonik asite de oksitleyebilirler. Glukonik asit ilaç endüstrisinde kullanılan kalsiyum glukonatın yapımında kullanılır. Doğal sulara sodyum glukonat ilavesi ile de tuz çökmesi önlenmektedir [46,47].

2.6. Sirke Bakterilerinin Çalışmasını Etkileyen Faktörler

Alkol: Asetik asit bakterileri % 10 ile % 14 alkol içeren ortamlarda rahat çalışırlar. Eğer alkol oranı % 14'ün üzerinde olursa alkolün asetik aside dönüşmesi tam gerçekleşmez. Diğer taraftan alkol konsantrasyonu çok düşük olursa, üretilen asetik asit sirke bakterileri tarafından karbon kaynağı olarak kullanılarak karbon dioksit ve suya dönüştürülür (aşırı oksidasyon).

% 6–7 alkol konsantrasyonuna dayananlar: *A. oxydans*, *A. xylinum*

% 9–11 alkol konsantrasyonuna dayananlar: *A. aceti*, *A. pasteurianum*

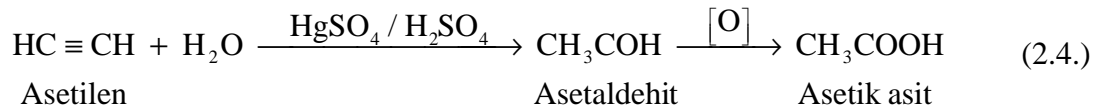
% 11–13 alkol konsantrasyonuna dayananlar: *A. curum*, *A. schutzenbach*

Oksijen: Etil alkolün asetik aside dönüşmesi aslında bir oksidasyon olayıdır. Sirkeleşmenin meydana gelmesi için ortamda bol ve taze oksijen bulunmalıdır. Her 1 g alkolün oksidasyonu için yaklaşık 12 L hava gerekir.

Sıcaklık: Sirke bakterilerinin çalışması 15°C'nin altında yavaşlar. 5–10°C aralığında ise çalışamazlar. Sirke bakterilerinin optimum çalışma sıcaklığı 28–34°C'dir. Diğer taraftan asetik asit bakterilerinin fermantasyonu ekzotermik bir olay olduğundan sıcaklık yükselmesi olur.

Asit: Asetik asit bakterileri türden türe değişmekle birlikte % 3–18 arasında asetik asit konsantrasyonuna kadar dayanıklılık gösterir. Ör: *A. aceti* ve *A. pasteurianum* % 6 aside kadar, *A. rances* ise % 8–9 aside kadar dayanır.

Genel elde ediliş yöntemleri dışında asetik asit asetilenden elde edilir. Asetilene su katılırsa aldehit oluşur. Aldehitin yükseltgenmesi ile asetik asit oluşur [46,47].



2.7. Asetik Asidin Sanayide Kullanımı

Sanayide asetik asit hem biyolojik yolla hem de sentetik yolla imal edilir. Sanayide asetik asidin geniş bir kullanım alanı vardır, çoğu kimyasalın üretiminde hammadde olarak kullanılır. En önemli kullanımı vinil asetat üretimidir ve bundan elde edilen polivinil asetat tahta tutkalı olarak kullanılır. Bunu asetik anhidrit ve asetik ester üretimi izler. Sirke üretiminde kullanımı nispeten önemsizdir.

Asetik asidin bir diğer önemli kullanımı çözücü olmasıdır. PET plastiklerin üretiminin de kullanılan tereftalik asit üretiminde asetik asit çözücü olarak kullanılır,

bu kullanım asetik asidin tüm kullanımının % 5–10'unu oluşturur. Asetik asit gıda sanayisinde tampon özelliğinden dolayı E260 adıyla bir katkı maddesi olarak kullanılır.

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

Asetik asidin zayıf bir asit olması onun özellikle ev içinde temizleme amacıyla kullanılmasının nedenidir. Seyreltik asetik asit (sirke), çaydanlıkların kireçten arındırılmasında, cam ve diğer parlak yüzeylerdeki madenî birikmeleri temizlemekte kullanılabilir [45].

BÖLÜM 3. 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 [48–50]. Bu metot çok etkili olarak tanımlanmaktadır fakat diğer çalışılan maddeler ve çözücülerin toksikliğinden dolayı pek çok dezavantajları mevcuttur [51–53].

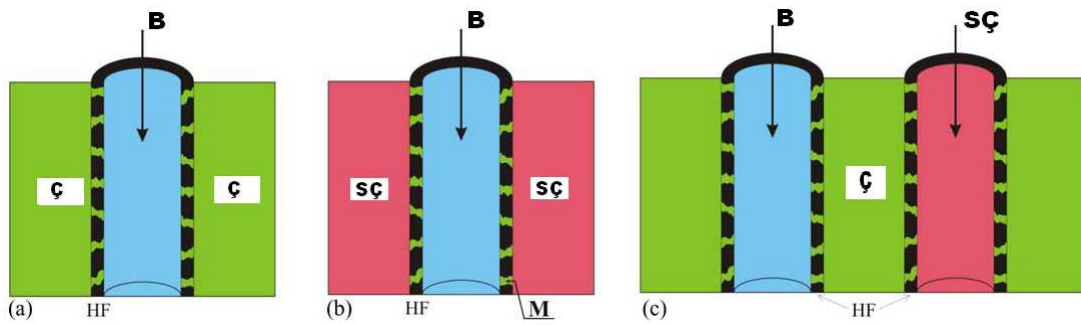
Ultrafiltrasyon [54,55], ters osmoz [56,57], ters osmoz ve nanofiltrasyon [58,59], membran elektrodializi [60–63], diyaliz [64–71], membran ekstraksiyonu [49,72–74], bulk sıvı membran (BLM) [75,76], emülsiyon sıvı membranlar (ELM) [77–80], destekli sıvı membranlar (SLM) [81–84] ve hallow fiber gaz membranlar [85] 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 [21]. Bununla birlikte bazı durumlarda membran kullanımı geçirgenlik ve seçicilik arasındaki karşıt ilişkiyle sınırlandırılır. Bir başka deyişle yüksek geçirgenlikli membranlar, düşük seçiciliğe sahiptir [86]. 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, taşınımı kolaylaştırıcılar 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 [87].

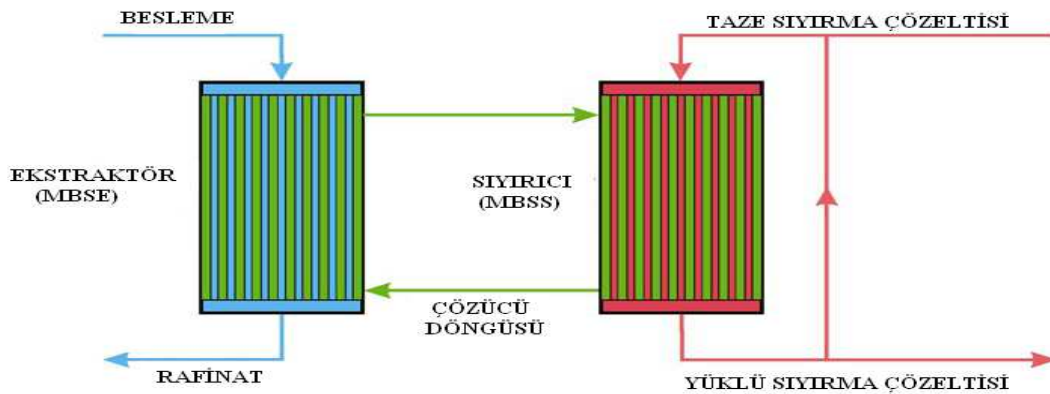
Membran esaslı solvent ekstraksiyonu, mikro gözenekli bir duvarın gözenekleri ağzında, sabitlenmiş L/L ara yüzeyinden oluşan, karışmayan sıvılar arasındaki kütle transferinin olduğu klasik solvent ekstraksiyonuna yeni bir alternatiftir (Şekil 3.1a ve Şekil 3.2). Membran esaslı solvent ekstraksiyonu (MBSE), solvent ekstraksiyonu ve ekstraktif fermantasyon ya da biyodönüşümler üzerine birçok araştırmalar mevcuttur [88–95]. Çözücü, çözünenin sıyırma çözeltisine 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 3.3’ de gösterilmektedir. Böylelikle çözücünün geri kazanımı ve çözünenin konsantre edilmesi sağlanmaktadır. MBSE ve MBSS için tercih edilen kondaktörler hallow fiber olanlardır.



Şekil 3.1. 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 fazı, HF: Hallow Fiber (mikro gözenekli, hidrofobik), M: Membran fazı, SÇ: Sıyırma çözeltisi, Ç: Çözücü (solvent).



Şekil 3.2. Membran esaslı çözücü ekstraksiyonunda iki-fazlı sistemin detaylı görünümü



Şekil 3.3. HF iletkenlerinde MBSS aracılığıyla çözücünün eşzamanlı rejenerasyonu ile MBSE'nin şematik gösterilişi

Fermantasyon 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 [96–98].

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 [93,99–103]. Sıvı membranların üç tipi kullanılır; destekli, bulk ve emülsiyon sıvı membranlar. SLM'lar mikro gözenekli bir duvarın gözenekleri içine çözücünün emdirilmesi ile oluşturulur. Şekil 3.1b'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 (Şekil 3.1c) [93,104–106]. 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 [99]. 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 [107,108], sitrik asit [43], fenil alanin [109,110]) 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.

Karboksilik asitlerin ekstraksiyon için primer, sekonder ve tersiyer aminlerin kullanımı literatürde verilmiştir [6]. Amino asidin etkili bir ekstraksiyonu için alifatik aminlerin minimum çözünmesi temeldir. Bununla birlikte daha uzun C zincirler organik fazın viskozitesini arttırmaları. Her zinciri 6C atomundan daha az olan alifatik aminler, suda çözünürlüğünden dolayı zayıf ekstraktantlardır [111]. Kertes ve King [111] alifatik aminlerin ekstraksiyon gücünün aminin bazlığına bağlı olduğunu

göstermişlerdir. Tersiyer aminlerde bu oldukça fazladır. Alifatik aminlerde az, tersiyer aminlerde daha fazladır. Buna ilaveten primer ve sekonder aminler jel oluşturur. Primer, sekonder ve tersiyer aminlerden farklı olarak kuaterner aminlerin kapasitesi asetik asitin pK_a (4,76)'sına yaklaşan pH değerlerinde azalmaz. Alamine 336 ve Aliquate 336 düşük su çözünürlüğü ve organik faz viskozitesi arasında iyi bir ilişki kurmaktadır.

İdeal bir organik faz seyreltici suyla karışmamalı ve düşük bir viskoziteye sahip olmalıdır. Buna iyi bir örnek de oktanoldür. Ayrıca oktanol H bağlarıyla asit-amin kompleksini dengede tutar. Eyal ve Canarı [112] amini temel alan ekstraksiyonla asit ekstraksiyonu için dört temel mekanizmayı tanımlamıştır.

Amin amonyum katyonu (Alamine 336 için) oluşturmak için bir proton bağlamada (asitte yeterince güçlüyse) yeterli olduğunda iyon çifti oluşumu meydana gelir. Sülfürik asit gibi güçlü asitler aşağıdaki mekanizmaya göre uzaklaştırılırlar.



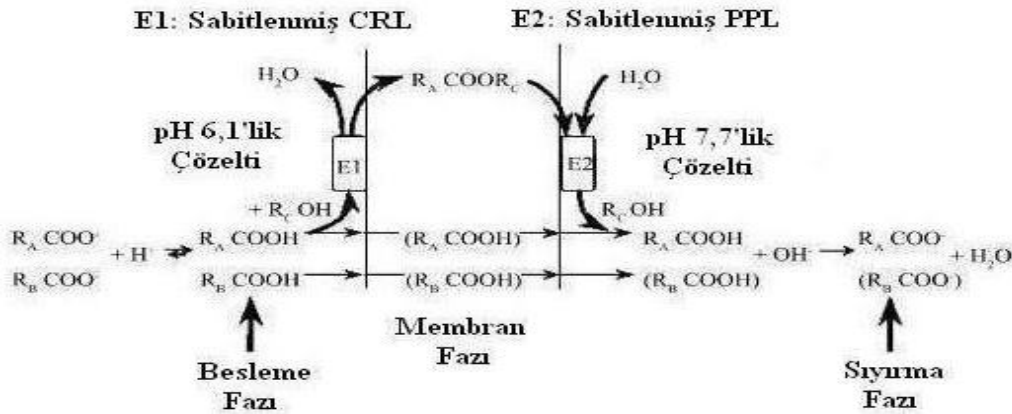
Protonlanan asetik asidin pK_a değerinin altındaki pH değerlerinde AA ekstrakte edilebilir. Barrou ve Yenger [113] bir iyon çifti oluşturmak için aminlerle asetik asit moleküllerinin reaksiyona girdiğini göstermiştir. Ayrıca aminin aşırı yüklenmesi ilk asit molekülünün karbonil oksijenine ikinci asit molekülünün H bağlanmasıyla mümkün olur. Oktanол aktif bir seyreltici ve asit-amin kompleksindeki hidrojen bağlamaya yardımcı olur.

Kuaterner bir amin olan Aliquate 336 ile sülfürik asidin ekstraksiyonu iyon değişimiyle meydana gelecektir. Asetik asidin pK_a 'sının altındaki pH değerlerinde amino asit ekstrakte edilebilir. Alamine 336'dan farklı olarak, pH asetik asidin pK_a 'sından daha büyük ve ona yaklaştıkça asetat anyonları iyon değişimiyle ayrılabilir.

12'nin üzerindeki pH değerlerinde Aliquate 336 ile asetik asidin ekstrakte edilebildiğini Reisenger ve King [114] göstermiştir.

MBSE ve MBSS içinde sıyırma ve reaktif ekstraksiyonunun kimyası, klasik solvent ekstraksiyonu ile aynıdır [91,115,116].

Son zamanlarda L/L ara yüzeyinde enzimatik reaksiyonlarda ayırmaları gerçekleştirmek mümkün olmuştur [117–122]. Bu sisteme bir örnek Şekil 3.4'te gösterilmiştir [120].



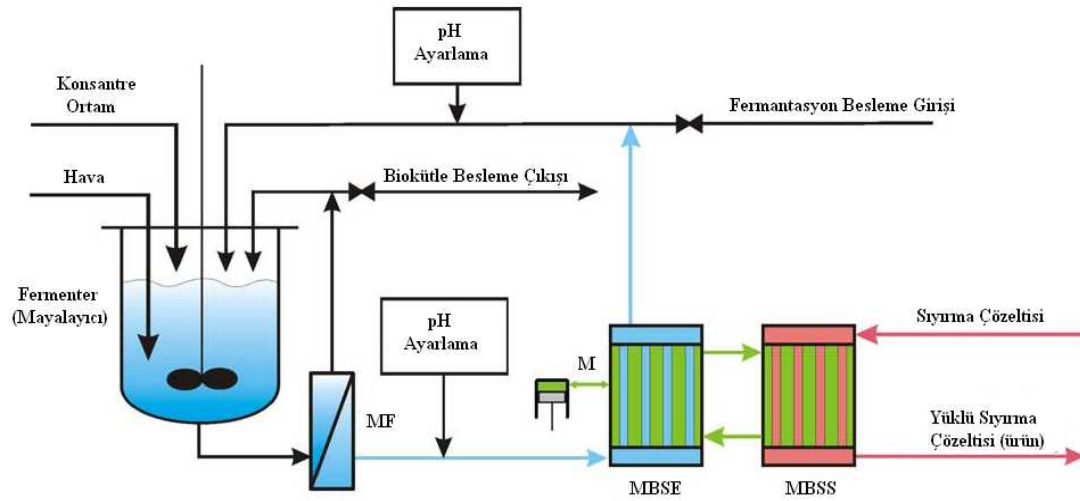
Şekil 3.4 Üç-fazlı HF iletkeninde BLM aracılığıyla karboksilik asidin enzim yardımıyla naklinin şeması CRL: *Candida rugosa* lipaz enzimi , PPL: *Porcine pankreas lipaz* enzimi (Dai ve diğer.) [120].

Sulu besleme fazını fenil asetik asit (PAA) ve 6-aminofenisilanik asidin (6-APA) bir karışımı içermektedir. Hidrofobik HF'lı mikro gözenekli duvarın boşluklarında sıyırma fazı akar. Fiberler sıvı membranı oluşturan karışmayan organik faz içine batırılmıştır. Karboksilik asit $R_A\text{COOH}$ (PAA, fenil asetik asit), alkolle (etanol beslemeye ilave edilmiştir) L/L ara yüzeyinde enzim E1'in katalitik etkisi altında reaksiyona girer. Oluşan ester membranda çözünür ve transferi sağlanır. L/L ara yüzeyindeki esterleşme reaksiyonunun bozunması ester E2 ile sağlanır ve fenil asetik asit (PAA) besleme içinden daha yüksek pH' larda sıyırma çözeltisi içerisine aktarılır. İkinci asit $R_B\text{COOH}$ (6-APA) bu mekanizma ile transfer edilemez, böylece asidin ayrılması sağlanmış olur. Membran içerisinde asidin fiziksel çözünürlüğü de membran içerisindeki transferinde etkili olabilir. Sıvı membranın biyokütlelerle direk temasını önlemek için multimembran hibrit sistemler (MHS) önerilmiştir [123,124].

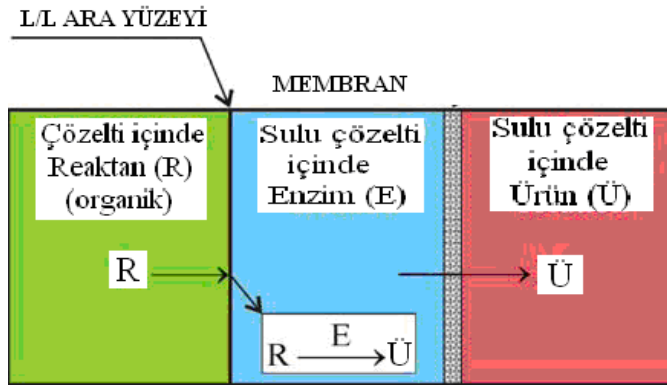
3.1. Organik Asitlerin Geri Kazanım ve Ayırma Yöntemleri

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 3.5.)
- 3) Reaksiyon ve ayrılmaların bir cihazda ardı arkasına gerçekleştiği hibrit sistemler (Şekil 3.6.)



Şekil 3.5. Fermantasyon suyundan asitlerin ayrıştırılması için birleştirilmiş MBSE ve MBSS devresiyle fermantasyon ünitesinin şematik diyagramı



Şekil 3.6. 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 [125]. Son zamanlarda fermantasyon ortamından organik asitlerin üretimi esnasında solvent ekstraksiyonu ile sürekli (ardı ardına) geri kazanım, yerinde ekstraktif fermantasyon prosesiyle sağlanmaktadır [126]. İlk olarak en yaygın çalışılan entegre proseslerden biri de etanol üretimi için ekstraktif fermantasyondur ki, küçük bir pilot tesiste başarılmıştır.

Destekli sıvı membran boyunca pertraksiyon işleminin analitik uygulamaları yaygındır [128–134]. Çeşitli organik asitlerin analizleri çalışılmıştır [135–138]. MBSE ve MBSS ile çeşitli organik asitlerin ayrılması üzerine çalışmalar Tablo–3.1 ve 3.4’te gösterilmiştir. Enzimatik reaksiyonlarla sıvı membranlar içinden organik asitlerin ayrılması Tablo 3.5’ de gösterilmiştir. Wodzki ve Nowaczyk [127] çoklu membran sistemleriyle propiyonik ve asetik asidin ayrılması üzerine çalışmıştır. TOPO ve TBP ekstraktantların hekzana ilavesi çoklu membran boyunca geçişi arttırmıştır. Fakat ayırma katsayısının değeri azalmıştır. Asetik ve propiyonik asidin ikili geçişlerindeki akış bireysel asitlerin akış toplamlarından daha büyüktür. MHS’deki taşınım hızı iyon değişim membranlardaki difüzyon direncinden dolayı basit bir membrandakinden daha düşüktür.

3.2. Ekstraktant ve Çözücünün Ekstraksiyona Etkisi

Organik asitlerin fermantasyon çözeltisinden solvent ekstraksiyonuyla geri kazanım işleminde TBP ve/veya TOA ile organik asitlerin ekstraksiyon davranışı incelenmiştir. Glikolik, laktik, süksinik ve fumarik asidin TOA ve TBP ile ekstraksiyonunda büyük bir sinerjik etki vardır. Asetik, propiyonik, malik ve itokonik asitte aynı etki gözlemlenmemiştir [139]. Niitsu ve Sekine [140] asidin hidrofobikliği ve dayanıklılığının, solvasyon ekstraktantlarıyla organik asitlerin ekstraksiyonuna katkıda bulunduğunu iddia etmiştir. Sinerjik etki ise hidrofobiklik veya sağlamlığıyla (pK_a) ilişkili değildir [139].

Karboksilik asitler sulu çözeltilerde dissosiyasyon olurlar. Polar olmayan çözücülerde dimerleşirler. Sulu çözeltinin pH' ı asidin pK_a ' sından daha küçük olduğunda asidin disosiyasyonunun etkisi ihmal edilebilecek kadar azdır. Organik çözeltilerde dimerin fraksiyonu ekstraktantla birleşmiş olan türlerinkinden ihmal edilebilir kadar azdır. Organik asitlerle TOPO' nun ekstraksiyonun büyüklüğünü asit molekülünün hidrofobikliği kontrol eder [141]. TBP veya TOA ile ekstraksiyonu da hidrofobiklikle kontrol edilir [139].

Organik asitlerin ekstraksiyonunda kullanılan çözücüler çoğunlukla tek komponentli değildir. Organik çözücüler içerisindeki hidrofilikliği daha fazla olan asitlerin fiziksel çözünürlükleri genellikle düşüktür. Organik asitlerin ekstraksiyonu, TOPO, TBP, yüksek molekül ağırlıklı alkil aminler ve kuaterner amonyum tuzları gibi ekstraktantlar kullanılarak çalışılmıştır [142]. Bu çalışmalarda laktik asit gibi hidrofilik organik asitlerin ekstrakte edilebilirliği bahsedilmiş olan ekstraktantların çoğunda düşüktür. AA, laktik asit ve fenil alanin gibi asitlerin hidrokarbon çözücüler veya eterler ve daha yüksek alkollerdeki dağılım katsayıları 1'in altındadır. Laktik asidin TBP ve TOA ile ekstraksiyonu üzerine yapılan çalışmalarda (TBP+TOA) ekstraktant karışımı daha yüksek ekstraksiyon sağlamıştır [141].

Solvatasyon veya kompleksleştirici ayırıcıların (taşıyıcı-ekstraktant) ilavesi organik faz içine asidin dağılımını artırır. Çeşitli asit ekstraktant kompleksleri n-alkan içinde TOA ile laktik asidin ekstraksiyonuna benzer olarak ikinci bir organik faz veya çökme oluşumuyla sonuçlanan çözücü içinde sınırlı bir çözünürlüğe sahiptir. Uygun seyreltici veya ilave çözücü yani bir modifiyerin seçimi bu problemi çözebilir. Laktik asidin TOA ekstraktantıyla ekstraksiyonun da izodekanolün kullanıldığı gibi daha yüksek alkoller modifiyer olarak kullanılabilir [143].

Organik asitlerin ekstraksiyonu için çözücülerin seçimi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [91,99,144–149]. Ekstraktif fermantasyonu için bilgisayar yardımıyla çözücü dizaynı Wang ve Achenie [150] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1' den Tablo 3.10'a kadar çözücü ve ekstraktantların seçimi gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Karboksilik asitlerin farklı proseslerde yapılmış çalışmalarını [154]

ASIT	PROSES	ÇÖZÜCÜ (Solvent/Ekstraktant/Seyreltici)	İLETKEN TIP
Asetik asit	MB SE	TOA/(MIBK; oktanol; n-alkan	HF
	PT	Amin /n-alkan	FSC
	MHS içinde PT	(TOA; TOPO; TBP)/hekzan	FSC
	EXT	(Aliquate 336; TBP; TOPO; Alamine 336)/ksilen	EC
EXT	Tersiyer amin/sevreltici		EC
Propiyonik asit	MB SE; PT(SLM)	Amin /n-alkan	PF HF FSC
	MB SE	TOA/ksilen	PF HF
	MHS içinde PT	(TOA; TOPO; TBP)/hekzan	FSC
Bütirik asit	MB SE, MBSS	TOA/n-alkan	CF HF
	MB SE, MBSS	Amin / (mısır yağı, oleil alkol)	CF HF
	PT (BLM)	TOA/n-alkan	PF HF
	PT (BLM tabaka)	TOA/n-alkan	DLC
Valerik asit	MB SE, MBSS	Amberlite LA-2/toluen	PF HF
	EXT	(Amin; Aliquat 336; TBP)/(kero sen; n-heptan; toluen)	EC
Dimetilsiklopropan-karboksilik asit(DMCCA)	MB SE	TOA/n-alkan	CF HF
	PT	TOA/n-alkan	PF HF
5-Metil-2-pirazinkarboksilik asit(MPCA)	MB SE, MBSS	TOA/ksilen	CF HF
	PT (BLM tabaka)	TOA/ksilen	DLC
Süksirik asit	MB SE	n-bütanol	FSC
Akonitik, oksalik, malik asitler	PR (SLM)	TBP/Shell sol 2046	FSC

Tablo 3.2. Hidroksikarboksilik asitlerin farklı proseslerde yapılınaş çalışmaları [154]

ASIT	PROSES	ÇÖZÜCÜ (Ekstraktant/Seyreltici)	İLETKEN TİP
Laktik asit	MB SE, MBSS PT MB SE, MBSS MB SE MB SE MB SE MB SE, MBSS MB SE, MBSS MB SE MB SE MB SS MB SE, MBSS MB SE (solventle kapsül içinde) PT PT (ELM) PT (ELM) PT (SLM) EXT EXT EXT	Tersiyer amin/(n-alkan, izodekanol, izotridekanol) Aliquate 336/Shellisol A TOPO/kerosen (TOA; TOPO)/(oleil alkol, n-hekzan) Alarmin 336/(kerosen, oleil alkol) Alarmin 336/2-oktanol (Alarmin; Aliquate 336)/(n-alkan; oleil alkol) TOA/ksilen TOMAC/oleil alkol TOMAC/oleil alkol TOMAC/1-dekanol TOPO, TOA, TBP Tersiyer amin/(n-alkan, izodekanol, izotridekanol) TBP (izo oktan, SPAN 80) Amin/n-alkan TOA/ksilen (Amin; TOA; TOPO; TOMAC; TBP)/(kerosen; hekzan; toluen; oleil alko) (Amin; trialkilfosfoksit)/(kerosen; oleil alko) Alarmin 336/oleil alkol	CF HF PF HF (PT) PF HF PF HF PF HF PF HF HF PF HF CF HF PF HF PF HF CF HF Dolgu kolon PT HF HF Kanşumalı kap FSC EC EC Kanşumalı kap
Sitrik asit	MB SE PT (BLM) PT (SLM) PT (ELM)	TOA/ksilen TOA/MBK Amin/(hidrokarbonlar, alkoller) Alarmin 336/(n-alkan ve kloroform)	CF HF PF HF FSC Kanşumalı kap

Tablo 3.3. Aminoasitlerin ve anti biyotiklerin farklı proseslerle yapılmış çalışmalar [154]

ASİT	PROSES	ÇÖZÜCÜ (ekstraktanı/sevreltilici)	İLETKEN TİP
Fenilalanin	MBSE	Aliquate 336/(kerosen, izodekanol)	PF HF
	MBSE, MBSS	TOMAC/(n-heptan, hekzanol)	PF HF
	MBSE, MBSS	Aliquate 336/ksilen	HF
	MBSE, MBSS	D2EHPA/n-alkan	CF HF
	MBSE	AOT/oleil alkol	PF HF
	PT (SLM)	D2EHPA/n-alkan	FSC
	PT (SLM)	D2EHPA/n-heptan	HF
	PT (ELM)	D2EHPA/dodekan	Kanşürmalı kap
	PT (ELM)	D2EHPA/n-alkan	Kanşürmalı kolon
	PT (BLM)	D2EHPA/kerosen	DLC
	PT (ELM)	D2EHPA/n-alkan	Kanşürmalı kap
PT (BLM)	D2EHPA/n-alkan	RFC	
L-izoleusin	PT (BLM)	D2EHPA/kerosen	DLC
Fenilalanin, L-izoleusin	EXT	Folyoalkil kopolimer ile ters misel(oktanol, ksilen)	EC
L-lisin	PT (BLM)	D2EHPA/n-alkan	RFC
Triptopan, dipeptit	MBSE PT (SLM)	AOT/oleil alkol	PF HF
Triptopan	MBSE	Aliquate 336/Shellsol A	PF HF
N-(B enziloksikarbomil)-L-aspartil-L-fenilalanin metil ester	MBSE	Ter- Arnilalkol	FSC

Antibiyotik: Penisilin G	MBSE, MBSS MBSE, MBSS MBSE, MBSS PT PT (ELM)	Amberlite LA2/(kerosen, izodekanol) Amberlite LA2/kerosen Amberlite LA2/(bütüla setat, dekanol) Amberlite LA2/kerosen	CF HF PF HF HF PF HF Kanşürmalı kolon
Sefalosporin	MBSE PT (ELM)	Aliquate 336/n-heptan Aliquate 336/(n-heptan, keosen)	PF HF Kanşürmalı kap
Sefaleksin Eritromisin	PT (SLM)	Dekanol	FSC
Tilosin	PT (BLM)	İzodekanol; oktanol	RFC
Bakteri cinsi(ni sin, variacin,camocin)	EXT	Alkan, toluen, dekanol, bütüla setat	EC

Tablo 3.4. Diğer organik asitlerde yapılan çalışmalar [154]

ASİT	PROSES	ÇÖZÜCÜ (Ekstraktant/Seyreltici)	İLETKEN TİP
Mevnolinik asit (MV-819)	MB SS, MB SE	İzopropil asetat	PF HF
4-Metilizole, 4-siyomatizole	MB SE	Toluen, benzen	PF HF
Diltiazem	PT (BLM)	Desilalkol	PF HF
7-Aminosefalosporanik asit	PT (BLM)	Aliquate 336/bütülasetat	DLC
p-Aminob ebezensül fomik asit	MB SE	TOA/(kerosen, oktanol)	PF HF
2-Aminoetansül fomik asit	EXT	iyonik sıvılar	EC
Nükleotit (adenosin türevi)	PT	Kuaterner amonyum tuzları/izo oktan	DLC
	MB SE, MBSS	Siklodekstirin türevleri	PF HF
Fenol	MB SE	Cyanex 923/kerosen	PF HF
	MB SE, MBSS	Cyanex 923/n-alkan	CF HF
	MB SE, MBSS	1-D ekanol ve diğer sol ventler	CF HF
	MB SE	N,N-di(1-metil-heptil) asitamid/kerosen	PF HF
	MB SE	Alifatik alkoller	PF HF
	MB SS	Aromatik hidrokarbonlar	CF HF
	MB SS	MB K	PF HF FSC
	PT	Cyanex 471X/n-alkan	PF HF
	PT (BLM)	Alkil sikloheksan	PF HF
	PT (ELM)	Shellsol T (para firik solvent)	PF HF
			Karıştırmalı kap
Nitro fenol	MB SE	1-Oktanol	PF HF
	MB SS	1-Oktanol	PF HF
	PT (ELM)	Kerosen	Karıştırmalı kap

Tablo 3.5. L / L ara yüzeylerinde enzimatik reaksiyonlarda desteklenmiş sıvı zarlar aracılığıyla organik asitlerin p etraksiyonu üzerine raporlar [154]

ASIT	ENZİM	SIVI MEMBRAN	İLETKEN TİP
2-fenoksipropiyonik asit ve mandelik asit	2-Lipaz	İzo oktan (B LM tabaka, katman)	DLC
Fenil asetik ve mandelik asit; fenil asetik asit ve 6-amino-fenilsilamik asit (asitlerin ayrılması)	2-Lipaz	n-heptan(B LM) içinde hacimce %20 oktanol	Üç faz PF HF
Aromatik karboksilik asit	2-Lipaz	İzo oktan ve diğer HC (SLM) İyonik sıvılar (SLM)	FSC FSC
S,R-ibuprofen (enantiyomerlerin ayrılması)	2-Lipaz	İyonik sıvılar (SLM)	FSC

Tablo 3.6. Organik asitler ve türevlerinin karışımlarının ayırımı [154]

ASİT	AYIRMA PROSESİ	ÇÖZÜCÜ (Ekstraktant/seyreltici)	İLETKEN TIP
Oleik, linoleik asit	MBSE	Asetonitril ve n-heptan(iki organik çözücü arasında dağılım)	HF (tek tüp)
N-(benziloksikarbonyl)-L-aspartik asit, L-fenilalanin metil ester, N-(benziloksikarbonyl)-L-aspartil-L-fenil alanin metil ester	Yükü membran dan MBSE	ter-Amil alkol	FSC
Asetik asit ve propiyonik asit	PT (BLM ile MHS)	Taşıyıcısız(C6-C10 alkan, toluen, sikloheksan, oktanol, MIBK)	FSC
Penisilin G, fenil asetik asit	PT (SLM)	(TBP, TOPO, TOA)/n-heksan	FSC
Laktik ve sitrik asit	PT (SLM)	Amberlite LA-2/1-doksanol	FSC
Amino asitler	EXT	TOA	FSC
Süksinik ve asetik asit	EXT	(D2EHPA; DNNSA)/toluen	EC
Laktik, propiyonik, dikloroasetik, trikloroasetik ve hidroklonik asitlerin ikili karışımları	EXT	ter-Amin/(oktanol; n-heptan)	EC
Laktik, glutarik, malik ve maleik asitlerin ikili karışımları	EXT	(Primene JMT, tri(2-etilhekzil)amin, TOA)/seyreltme değerleri	EC
Laktik, glutarik, malik ve maleik asitlerin ikili karışımları	EXT	Primene JMT/seyreltme değerleri	EC

Tablo 3.7. Enantiomerlerin, yapısal izomerlerin ve stereo-izomerlerin ayrımı [154]

İZOMERLER	SEÇİCİ (ekstraktant) / SEYREL TİCİ	AYIRMA PROSESİ	İLETKEN TİP
Lökin (Leucine)	N-n-dodesil-hidroksiprolin/oktanol	MB SE	PF HF
N-(3,5)-dinitrobenzöl-leusin	(S)-N(1-naftil)leusin ester veya amir/dheksan	MB SE, MB SS	PF HF ^a
Norefedrin, etc.	R,R- ve S,S- tartarik asit/heptan	MB SE	PF HF
Propanol	(S,S)-di-n-dodesil tartarik/kloroform	MB SE	PF HF
o-, p-Nitroanilin veya cis-, trans-stüben	Sulu BLM içinde sikloekstrin türevleri	PT (BLM)	PF HF
Fenil alanin	Cu(II) N-n-desil-L-hidroksiprolin/Paranox 100, heksanol, dekan	PT (ELM)	Kesikli karıştırma
Amino asit	Taç etepleri/(2,2,4-trimetilpentan veya kloroform)	PT (BLM tabakası)	DLC
Amino asitin hidroklorik serisi	Nopol veya (2S)-(-) metil-1-bütanol	PT (SLM)	FSC
Triptofan, β-feniletilamin	Fosforik kiral ve fosforik asit esterleri/dihekzileter	PT (SLM)	FSC
Mandelik asit	Kinkomit/(dodekan, dekanol 1:1)	PT (BLM)	DLC

Tablo 3.8. Enantiomerlerin ya da esterlerinin enzimatik kararlılığıyla ilgili hibrid süreçler [154]

ENANTIOMER VEYA ONLARIN ESTERLERİ	TERCİHE BAĞLI OLARAK TRANSFER EDİLEN BİLEŞENLER	ENZİM	ÇÖZÜCÜ (MEMBRAN)	AYIRMA PROSESİ	İLETKEN TİP
(±)-trans-metil-metoksifenil glisidik asit	(2S,3R)-metoksifenil glisidik asit	Lipaz	Tampon çözelti	MB SS	PF HF
Fenilalanin metilester	D-fenilalanin metilester	α-kimotripsin	(D)2EHPA, TOMAC, AO(T)üzo oktan	MB SE	PF HF
1-fenil-1,2-etandiol	2-Hidroksi-aseto fenon	Gliserol Dehidrogenaz	Hekzan	MB SE	PF HF
Fenilalanin metilester	L-Fenilalanin	Emülsiyon içinde α-kimotripsin çözeltisi	n-Alkan, sikloheksan, kerosen	PT (ELM)	Kesikli karıştırma
Fenilalanin izopropilester hidroklorid	R-Fenilalanin	Esteraz Subtilisin	N,N-Dietil dodekanamin/dodekan	PT (SLM)	PF HF
Ibuprofen	(S)-Ibuprofen	2-Lipaz	iyonik sıvılar	PT (SLM)	FSC
1-(2-Naftil)-etanol ester	(S)-1-(2-Naftil)-etanol	Lipaz	Perflorohekzan	PT (BLM tabakası)	U-Tüptü

Tablo 3.9. Asitlerin ekstraktif fermentasyonlarla eldesi [154]

ÜRÜN	ASIDIN AYRILMASI İÇİN PROSES	ÇÖZÜCÜ (ekstraktant/seyreltici)	İLETKEN TIP
Asetik veya bütirik asit	PT (SLM) EXT	TOPO/kerosen (oleil alkol, izodekanol)/kerosen	FSC EC
Asetik asit	MBSE	Amin/(MBK, kloroform)	HF
Propiyonik asit	MBSE EXT MBSE MBSE, MBSS	TOPO/kerosen Triaunilamin/(oktanol, dodekanol, oleil alkol)	PF HF EC HF PF HF
Bütirik asit	MBSE, MBSS EXT	Amin/(mısır yağı, oleil alkol) Hostarex A327/oleil alkol	CF HF Karıştırılmalı kap
Laktik asit	MBSE MBSE MBSE PT (ELM) EXT EXT EXT ve elektrodializ MBSE	Amin 336/oleil alkol TOMAC/oleil alkol TOA, Amberlite LA2 TBP/izo oktan, çeşitli diğer çözücülerin testleri Alamine 336/oleil alkol Alamine 336/oleil alkol (alamin, Cyanex 923)/(kerosen, bütilasetat, oleil alkol) TOPO; TOA + TBP	Mayalayıcı içinde HF PF HF PF HF PF HF EC, Karıştırılmalı kap Karıştırılmalı kap EC Kapsüllede dolgu kolon
Gibberellik asit	EXT	Polialkoksilat	Karıştırıcı/durulma havuzu
L-fenilalanin	MBSE, MBSS	%10-20 vol. D2EHPA/kerosen	CF HF
Penisilin G	MBSE, MBSS veya elektrodializ	Amberlite LA2/(kerosen, izodekanol)	PF HF
Sefalosporin	MBSE, MBSS	Aliquate 336/n-heptan	PF HF
Linkormisin	EXT	Oktanol, dekanol	EC

Tablo 3.10. Organik asitlerin biyodönüşümlerle elde edildiği prosesler [154]

ÜRÜN	REAKTANT VE YA KARBON KAYNAĞI (Biyokatalist veya mikro organizma)	ÜRÜNÜN AYRILMASI İÇİN PROSES	ÇÖZÜCÜ	İLETKEN TİP
İtaconik asit	Sitrik asit (<i>Aspergillus terreus</i>)	İki SLM ile biyoreaktör hibrit	(D)2EHPA, TOA)(oktanol; diklorometan)	FSC
Furanik asit	L-Malik asit (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)		D 2EHPA/diklorometan	FSC
β -Hidroksi izobütirik asit	2-Metil-1,3-propaniol (<i>Acetobacter alci</i>)	EXT	TOPO/fizo oktanın solvenle gözlemlenmesi	EC
N-(β enziloksikarbonyl)-L-aspartil-L-fenilalanin metil ester	N-(β enziloksikarbonyl)-L-aspartik asit ve L-fenilalanin metil ester (ısılayınışma)	MB SE	TOPO/fizo oktan	PF HF
N-Formil-L-aspartil-L-fenilalanin metil ester	N-Formil-L-aspartik asit ve L-Fenilalanin metil ester (ısılayınışma)	MB SE	ter-Arnil alkol	PF HF
Dipeptit aspartam (ZalaPheOMe)	ZAlaOH ve PheOMe (ısılayınışma)	Dispersiyon (dağılma) içinde EXT + MF	Hekzanol, heptanol	FSC
		EXT	Bütilla setat	Karıştırmalı kap
		EXT	1-Bütanol	Karıştırmalı kap
		EXT	Etil asetat	Karıştırmalı kap
		MB SE		PF HF

2-Feniletanol	Fenilalanin (<i>Sacharomyces cerevisiae</i>)	EXT	Dibütil sebasat	Kapsüllerle akışkan yatak
		EXT	Oleik asit	Karışımah kap
3-Siyano benzoik asit	1,3-di siyanobenzen (<i>Rhodococcus</i> hidratiz)	EXT	iyonik sıvılar	Karışımah kap

Tablo 3.11. MB SE de L/L dengesinde kullanılan çözücü ve ekstraktantlar [154]

SİMGE	TİCARİ İSMİ	EKSTRAKTANT (Taşıyıcı)	ASİT TİPİ
Basit organik asit solventler (reaktif olmayan)			Karboksilik asit
			Fenol
			Karboksilik ve hidroksikarboksilik asit
Aminler ve onların tuzları	TOA	Trioktilamin	Karboksilik ve hidroksikarboksilik asit
	Alamine 336	C 8 ve C 10 n-alkiller ile trialkilaminler	Karboksilik ve hidroksikarboksilik asit
	Hostarex A327	C 8 C12 n-alkiller ile trialkilaminler	Karboksilik asit
	Amberlite LA2	Dallanmış C12-C15 alkillerde Di-alkilaminler	Karboksilik asit
TOMAC			Anti biyotikler
		Trioktilmetilamonyum klorid	Karboksilik asitler amino asitler
	Aliquate 336	Tri-alkilmetilamonyum klorid	Karboksilik ve hidroksikarboksilik asitler
D2EHPA		Di-2-etilhekzilfosfonik asit	Amino asitler
	TBP	Tri-n-bütül fosfat	Anti biyotikler
TOPO		Tri-n-oktilfosfin oksit	Amino asitler
	Cyanex 923	C 6 ve C 8 n-alkil ile tri-n-alkilfosfin oksit	Karboksilik ve hidroksikarboksilik asitler
			Karboksilik asitler
			Fenol

Tablo 3.12. Çözücülerin ya da bileşenlerinin mikroorganizmalara zehirliliğine ya da enzimlerde uyumluluğuna dair yapılan çalışmalar [154]

HEDEF ÜRÜN	MIKRO-ORGANİZMA VEYA ENZİM	ÇÖZÜCÜ VEYA ONUN BİLEŞENLERİ
Propiyonik veya asetik asit	<i>Propionibacterium acidipropionici</i>	Amin ekstraktantları, TOPO, kerosen solventleri
Propiyonik asit	<i>Propionibacterium acidipropionici</i>	Triamlinin/(oktanol, dodekanol, oleil alkol)
Bütirik asit	<i>Clostridium butyricum</i>	Di- <i>n</i> -desilamin/oleil alkol
Laktik ve itakonik asitler, biyokütle büyümeleri	Bakteri, mayalar ve mantar iki of them each	Oleil alkol içinde Hostarex A327; oleil alkol; triheksilfosfat; izoindekanol
Laktik asit	Çeşitli <i>Lactobacilli</i>	Alarane 336/oleil alkol
	<i>Lactobacillus delbreuckii</i>	5 ekstraktant ve tek seyreltici ve değiştirici(modifiyer)ile 11 organik çözücü
	<i>Rhizopus arrhizus</i>	(Aminler, Cyanex 923)/(kerosen, bütilasetat, oleil alkol)
	<i>Lactobacillus casei subsp. rhamnosus</i>	Tersiyer aminler
	<i>Lactobacillus rhamnosus</i>	Alarane 336/oleil alkol
β -Hidroksi-izobütirik asit	<i>Asetobacteri birasi</i>	5 ekstraktant ve tek seyreltici ve modifiyer ile 17 organik çözücü
2-feniletanol	<i>Sacharomyces cerevisiae</i>	Amin ekstraktantlar, TOPO, TBP, çeşitli seyreltici, Span 80 TOMAC/oleil alkol
Alkol(ketomon indirgenmesi)	Üç enzim	Aliquate 336/kerosen TOPO, TOA+TBP in capsulated solvents 3 iyonik sıvı, toluen, heksan (TOPO, TOA, Aliquate 336)/(heksan, dodekan, izo oktan, oleil alkol)
		Oleyik asit
		Organik çözücülerin yalnız 10 bileşeni

Tablo 3.13 Asetik asitle ELM ve SE ile yapılmış çalışmalar

AYR IŞTIRILAN ASİT	PROSES	KULLANILAN EKSTRAKTANT ÇÖZÜCÜ	LİTERATÜR
Asetik, propiyonik asit	ELM	S100N, LOPS, ECA 4360 Sıyırma NaOH	[155]
Organik asitler (asetik, laktik, malik, süksinik, fumarik, tartarik ve sitrik asit)	ELM	TOPO Span 80 Kerosene	[164]
Asetik asit	SE	Adogen 283, 2-heptanon Alamine 336, 2-etil-1-hekzanon Alamine 336, kloroform Alamine 336, nitrobenzen Alamine 336, diisobutylketon Amberlite LA-2, benzen Tridesilamin, benzen Triisooktilamin, benzen Triisooktilamin, ksilen Alamine 336, CHCl ₃ (n-hekzan içinde) Tridesilamin, CCl ₄	[165]

			Triaurilamin, o-ksilen Amberlite LA-2, hekzan Triaurilamin, n-heptan Trioktilamin, hekzan		
Asetik asit, akrilik asit, propiyonik asit kanşunndan akrilik asit ayrılmış	ELM		Trioktilamin, metil izobütirat, siklohekzanon, dekan, toluen, ksilen	[156]	
Fenol, metakreasol, benzoik asit, fenil asetik asit,asetik asit	ELM		Paranox 106 (y.a.m) Solvent 100 (neutral) LiOH _(aq)	[157]	
Laktik, asetik, propiyonik, bütirik asit	SE		Alamine 336, Aliquat 336 Kerosen, 2-oktanol	[166]	
Propiyonik ve asetik asit	SLM		TOPO+ dekan ve kerosen, C elgard X20	[51]	
Sitrik, asetik, okzalik asit	SE		Tri n-oktilamin, toluen, kloroform, metil izo bütül keton	[158]	
Asetik, formik, laktik, süksinik asidin kanşunlarının	Anyon değişim membran.		Katyon ve anyon değişim membran. Neosepta CMS Neosepta AM3 Neosepta ACS	[159]	

Asetik asit, glisolik, propiyonik, laktik, süksinik fumarik, L-malik ve itakonik	SE	TOA, TB P(hekzan içinde)	[139]
Asetik asit, propiyonik asit	Anyon değişim membran, bulk liquid membran	Hekzan, TOPO, TB P, Aliquat336	[127]
Halojenlenmiş asetik asit(mono, dikloroasetik asit gibi)	L/L SLM HF	Destek malzemesi Neosepta AFN-7 SLM için Celgard X20+ TOPO(dihexzil eter içinde) L/L için Celgard X10+MTBE'de	[160]
Formik asit, asetik asit propiyonik asit, butirik, valerik, kaproik, monokloroasetik, dikloroasetik, trikloroasetik, glisolik ve laktik asit	SE	(TOA-1-oktanol) (TOA-MIBK) (TOA-CCl ₄) (TRPO-1-oktanol) (TRPO-kerosen)	[161]
Tartarik asit, asetik, sitrik,laktik,oksalik asit(tek tek çalışırınış)	LM, Anyon değişim memb	Neosepta-AMH destek malzemesi	[162]
Asetik asit, Propiyonik asit, butirik asit, valerik asit	HF	TOPO(dihexzil eter içinde çözülmüş)	[163]

BÖLÜM 4. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ

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

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 birbirini 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. 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 içeresine 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. 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.

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).

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 [151].

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

- a) Yüksek ayırma faktörleri.
- b) Katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları.
- c) Çok yüksek selektivite.
- d) Düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme.
- e) Pahalı ekstraktanların kullanılması.
- f) Yüksek besleme/çözücü hacim oranları.
- g) Askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi.
- h) Ölçeklendirme kolaylığı.
- i) 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.

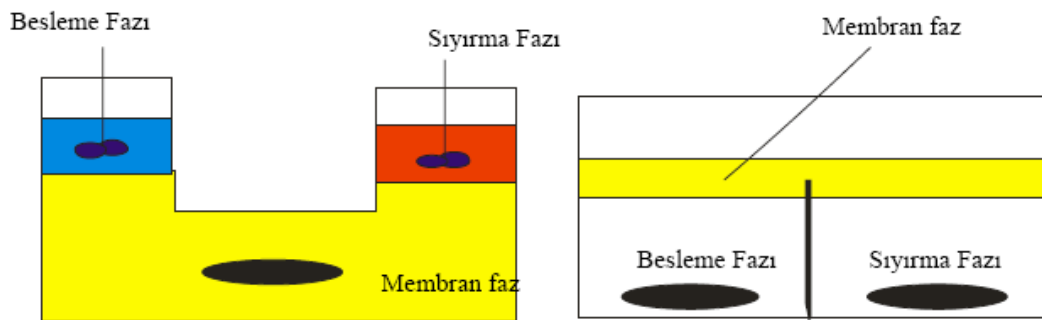
4.1. Sıvı Membran Teknikleri

Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar 3 kısma ayrılabilirler.

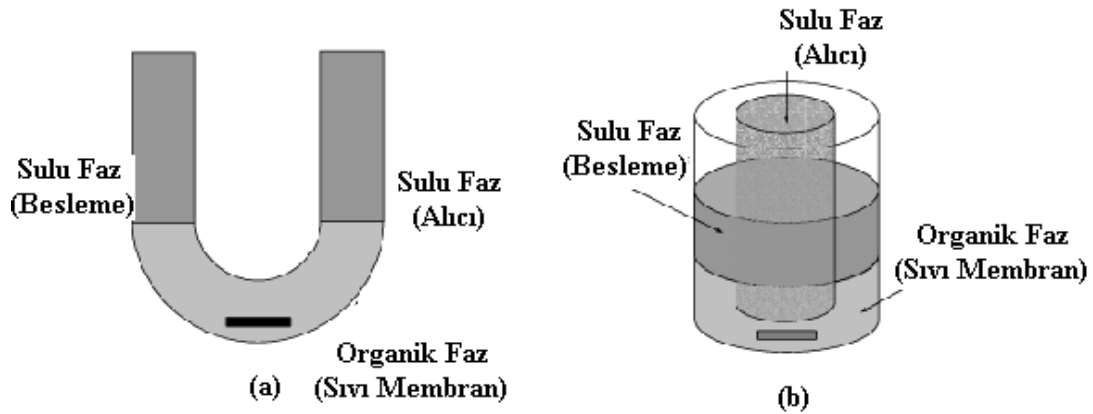
- 1) Bulk tipi sıvı membran
- 2) Emülsiyon tipi sıvı membran
- 3) Destekli sıvı membran

4.1.1. 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. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü” olarak adlandırılan membran şeklindedir. Bir diğer bulk tipi membran “u-tüpü” hücresidir. Diğer bir bulk tipi membranda “Eşmerkezli halka” olarak adlandırılır. Bunlar Şekil 4.2’ de gösterilmiştir. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir. Bulk sıvı membran tipleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir



Şekil 4.1 Bulk tipi sıvı membran

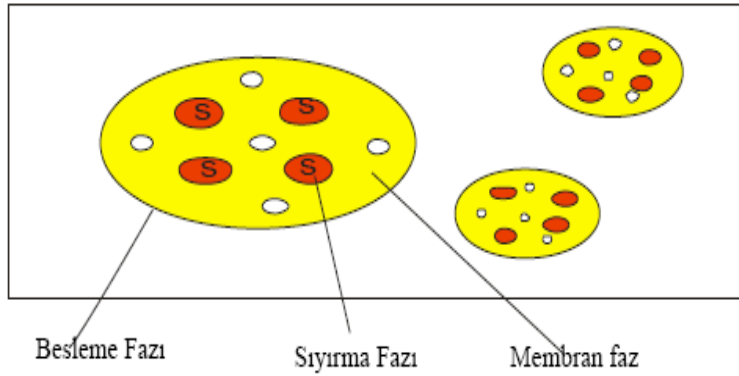


Şekil 4.2 Sıvı membranlar için basit konfigürasyon (a) U-tüpü (b) Eşmerkezli halka

4.1.2. Emülsiyon tipi sıvı membran

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

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 4.3' de emülsiyon tipi sıvı membran gösterilmiştir.



Şekil 4.3 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.

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi denklem (4.1) ile genel olarak ifade edilebilir.

$$\text{Membran} = \text{Çözücü} + \text{Yüzey aktif madde} + (X) + (Y) \quad (4.1.)$$

X = Taşıyıcı veya ekstraktant

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

Selektivite ve kütle akışı bir membran işleminde en önemli iki parametredir. Selektif bir ayırma için bir bileşenin membran içerisinde diğerlerinden daha hızlı hareket etmesi gerekir. Bileşenin kütle akışı bu suretle geçirgenliğine bağlıdır. Geçirgenlik (permeabilite) P_i denklem (4.2) ile verilir.

$$P_i = D_i \cdot C_i \quad (4.2.)$$

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 bileşenine göre selektivitesi $\alpha_{i,j}$ denklem (4.3) ile verilir.

$$\alpha_{i,j} = P_i / P_j \quad (4.3.)$$

Emülsiyon tipi bir sıvı membran prosesi üç adımdan ibarettir. İlk adımda, ekstraktant ve yüzey aktif madde ve çözücünden ibaret organik çözelti (membran faz) içerisine, 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.

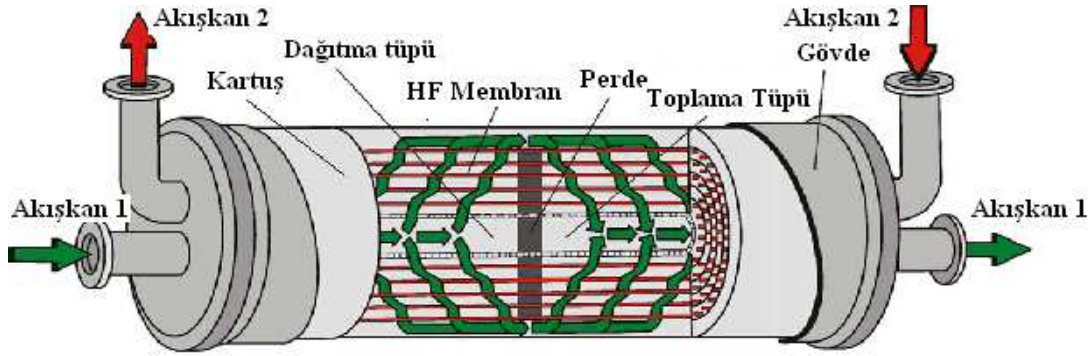
4.1.3. Destekli sıvı membranlar

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. Destek malzemesi olarak genellikle polietilen, propilen, polisülfon ve mikro gözenekli teflon kullanılır.

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. Şekil 4.4' de hallow fiber destekli sıvı membran modül gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Çapraz faz akışlı hallow fiber iletkeni

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

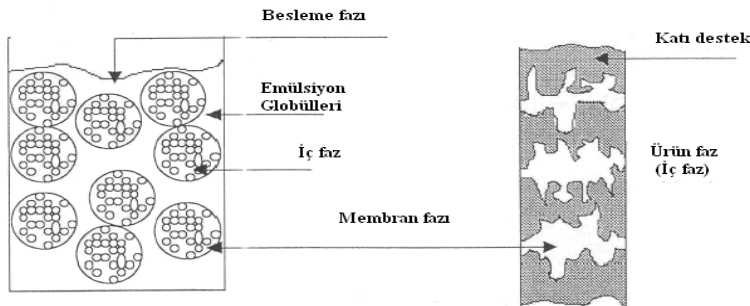
- Metil iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzenir.
- Taşıyıcı, besleme ara yüzeyindeki çözünen madde ile reaksiyona girer.
- Çözünen madde ile kompleks yapan taşıyıcı, membran boyunca difüzenir.
- Çözünen madde ve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

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. 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. Dezavantajları arasında çözücü (solvent) kaybı meydana gelebilmesi, basınç farkıyla desteğin boşluk yapısının bozulması, yine basınçtan dolayı taşıyıcının boşluklu yapıdan geçebilmesi, taşıyıcının kaybı olarak sayılabilir. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır. Destekli sıvı membran örneği Şekil 4.5’ de gösterilmektedir



Şekil 4.5 Destekli sıvı membran

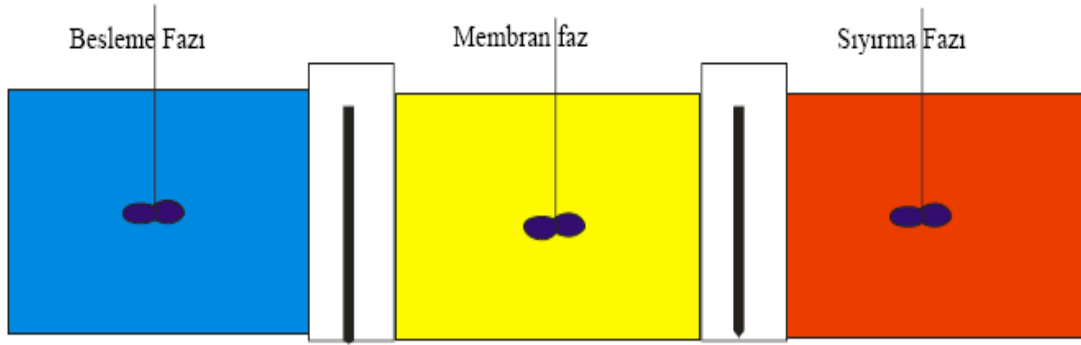
Emülsiyon tipi sıvı membran şematik olarak Şekil 4.6’ de ve destekli sıvı membran şematik olarak Şekil 4.7’ de gösterilmektedir.



(a) Emülsiyon tipi sıvı membran (ELM)

(b) Destekli sıvı membran (SLM)

Şekil 4.6 Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri



Şekil 4.7 İçerikli sıvı membran

4.2. 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. Diğer önemli faktör organik sıvının viskozitesidir. 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.

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 artımı 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.

4.3. 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.

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.

4.4. Sıvı Membran Uygulamaları

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

4.4.1. 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.

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

4.4.1.1 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 asitten 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.

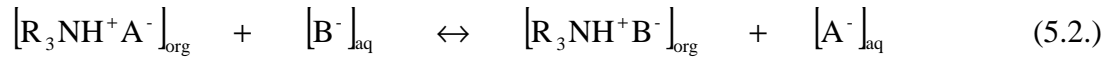
Sıvı membranlar potansiyel olarak atık sulardan alkali metal ve toprak alkali kationların giderilmesi için faydalıdır. Bu amaçla çok kullanılan taşıyıcılar çeşitli kationlar için oldukça selektif olan "taç eterleri" dir. Bu alandaki çalışmaların çoğu destekli sıvı membranlara aittir.

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 [151].

BÖLÜM 5. ORGANİK ASİTLERİN SIVI MEMBRANLARLA EKSTRAKSİYON MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

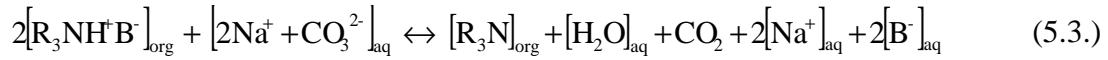
5.1. Organik Asitlerin Tersiyer Aminlerle Ekstraksiyonu

Alamine serisi reaktiflerin tümü, bazik bir azot içermekte olup, çok çeşitli inorganik ve organik asitler ile amin tuzları oluşturulabilir. Metallerin solvent ekstraksiyonu ile geri kazanımında geniş kullanım alanı bulabilen aminler, genel formülü R_3N olan tersiyer aminlerdir (R çeşitli hidrokarbon zincirlerini gösterir). Aşağıdaki denklemler Alamine serisi reaktiflerin ekstraksiyon kimyasını göstermektedir [152].



Denklem (5.1) amin tuz oluşumu olup, denklem (5.2) ise gerçek iyon değişmesini gösterir. B^- nin A^- ile yer değiştirme reaksiyonunun miktarı, sulu ortamdaki anyonların relatif stabilitesi ve iki anyonun organik katyona olan relatif afinitesinin bir fonksiyonudur. Tersiyer aminler, çok çeşitli asitlerle (HA gibi) tuz oluşturabildiklerinden, sıvı bir iyon değiştirme prosesi için reaktif seçeneği çok fazladır (Örneğin, Alamine reaktiflerinin herhangi birisinin bisülfat tuzu, klorür tuzu gibi).

Amin tipi ekstraktantlar, $NaCl$, Na_2CO_3 ve $(NH_4)_2SO_4$ gibi çok çeşitli inorganik tuz çözeltileriyle sıyrılabilir. Sıyırma reaktifinin seçimi toplam geri kazanma prosesine bağlıdır, fakat aminden proton gideren bazik sıyırma reaktifleri, en iyi sıyırmayı en az kademede verir. Denklem (5.3), amin tuzu üzerine Na_2CO_3 'ün sıyırma etkisini göstermektedir.

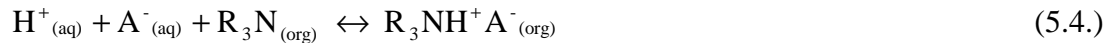


Alamine tipi reaktiflerin büyük ölçüde kabul görmesi uranyumun geri kazanma proseslerinde olmuştur. Bununla beraber, sulu çözeltilerde anyonik kompleksler oluşturabilen herhangi bir metal, amin tipi bir ekstrant ile ekstraksiyon için bir adaydır.

5.1.1. Alamine 300 ile asetik asidin ekstraksiyon mekanizması

Bu sistemde iki kimyasal reaksiyon bulunmaktadır: ekstraktant ve asetik asit arasındaki kompleks oluşumu ve sıyırma reaksiyonu.

Tersiyer aminlerin iyon değiştirme reaksiyonlarına katılmadan önce protonasyonu gereklidir; bunun Alamine 300 için doğru olduğu bulunmuştur. Bu suretle asetik asitle tersiyer aminlerin önerilen reaksiyonu (5.4) de verilmektedir [152].



Bu denklemde A^- ve R_3N , sırasıyla anyonu ve tersiyer amini göstermektedir. $\text{R}_3\text{NH}^+\text{A}^-$ kompleks reaksiyonunda oluşan bir kuarterner amonyum tuzudur. Organik ve sulu fazlar karışmayan fazlar olup, kuarterner tuzu sulu fazda çözünmemektedir. Organik asitlerin tersiyer aminlerle asit-baz reaksiyonu verdiği belirtilmiştir.

Kuarterner amin tuzu membran faz boyunca iç faza difüzenir ve sodyum karbonatla reaksiyona girdikten sonra asetik asit iç faza geçer. Proton alan tersiyer aminler iyon değiştirme reaksiyonlarına katılabilirler:



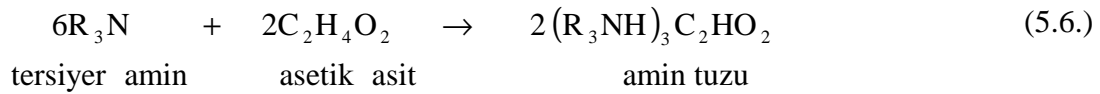
Son olarak, sıyırma reaksiyonunda oluşan amin karbonat, besleme - membran ara yüzeyine geri difüzenerek CO_2 ve H_2O ' ya parçalanarak tersiyer amin serbest hale gelir.

5.1.2. Asetik asidin ekstraksiyon mekanizması

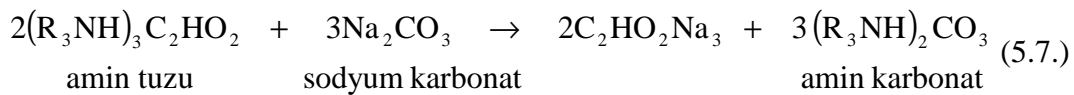
Tersiyer aminler, atık suların arıtımı için sıvı membran prosesindeki organik bileşenler için ekstraktant olarak, sıyırma reaktifi olarak sodyum hidroksit ile özellikle kromat iyonlarını gidermek için kullanılmıştır. Kitagawa ve diğerleri membran faz/iç faz ara yüzeyinde amin tuzunun sıyırması ile besleme fazı/membran faz ara yüzeyinde amin nötralizasyonun bir mekanizmasını önermiştir [1].

Sodyum karbonatın sıyırma reaktifi olarak kullanıldığı bu ve bundan önceki çalışmalarda ekstraksiyonun 1 – 5. dakikasında gaz çıkışı sonucu köpürme meydana gelmiştir. Alamine 336 imalatçıları hava ile temas ettiğinde amin karbonatın oluştuğuna dikkat çekmişlerdir. Bu gözlemler aşağıdaki mekanizmaların önerilmesine yol açmıştır.

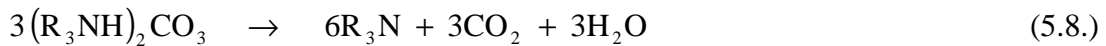
(a) Besleme ve membran fazlarının ara yüzeyinde amin tuzunun oluşumu.



(b) Membran ve iç fazların ara yüzeyinde sıyırmayı müteakip amin tuzunun transferi



(c) Membran besleme fazlarının ara yüzeyinde amin karbonatın karbondioksit parçalanması ve aminin oluşumuna neden olmak üzere transferi.



BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOD

6.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Membran çözücü olarak Kerosen, Toluen, Escaid 100, Escaid 110, Escaid 200, n-heptan; yüzey aktif madde olarak Span 80 (Fluka, Almanya); sıyırma çözeltisi olarak Na_2CO_3 (Merck, Almanya); taşıyıcı (ekstraktant) olarak Alamine 300, Alamine 336 ve TBP; besleme çözeltisi olarak Asetik asit kullanılmıştır. HPLC cihazındaki ölçümler de tampon çözelti için 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 6. 1. Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri

Madde	Formülü	İşlevi
Asetik asit	CH_3COOH	Besleme çözeltisi bileşeni
Kerosen (ticari)	-	Çözücü
Toluen	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$	Çözücü
n-Heptan	C_7H_{16}	Çözücü
Escaide 100 (ticari)	-	Çözücü
Escaide 110 (ticari)	-	Çözücü
Escaide 200 (ticari)	-	Çözücü
Span 80	Sorbiton monooleat	Yüzey aktif madde
Alamine 300	Tersiyer amin (Tri-n-oktil amin)	Ekstraktant (taşıyıcı)
Alamine 336	Tersiyer amin	Ekstraktant (taşıyıcı)
Tribütilfosfat (TBP)	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$	Ekstraktant (taşıyıcı)
Sodyum hidroksit	NaOH	pH ayarlayıcı madde
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlayıcı madde
Diamonyum hidrojen fosfat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Tampon çözelti bileşeni
Metanol	CH_3OH	Tampon çözelti bileşeni
Fosforik asit	H_3PO_4	Tampon çözelti bileşeni
Sodyum karbonat	Na_2CO_3	Sıyırma çözeltisi bileşeni

6.2. Deneysel Metod

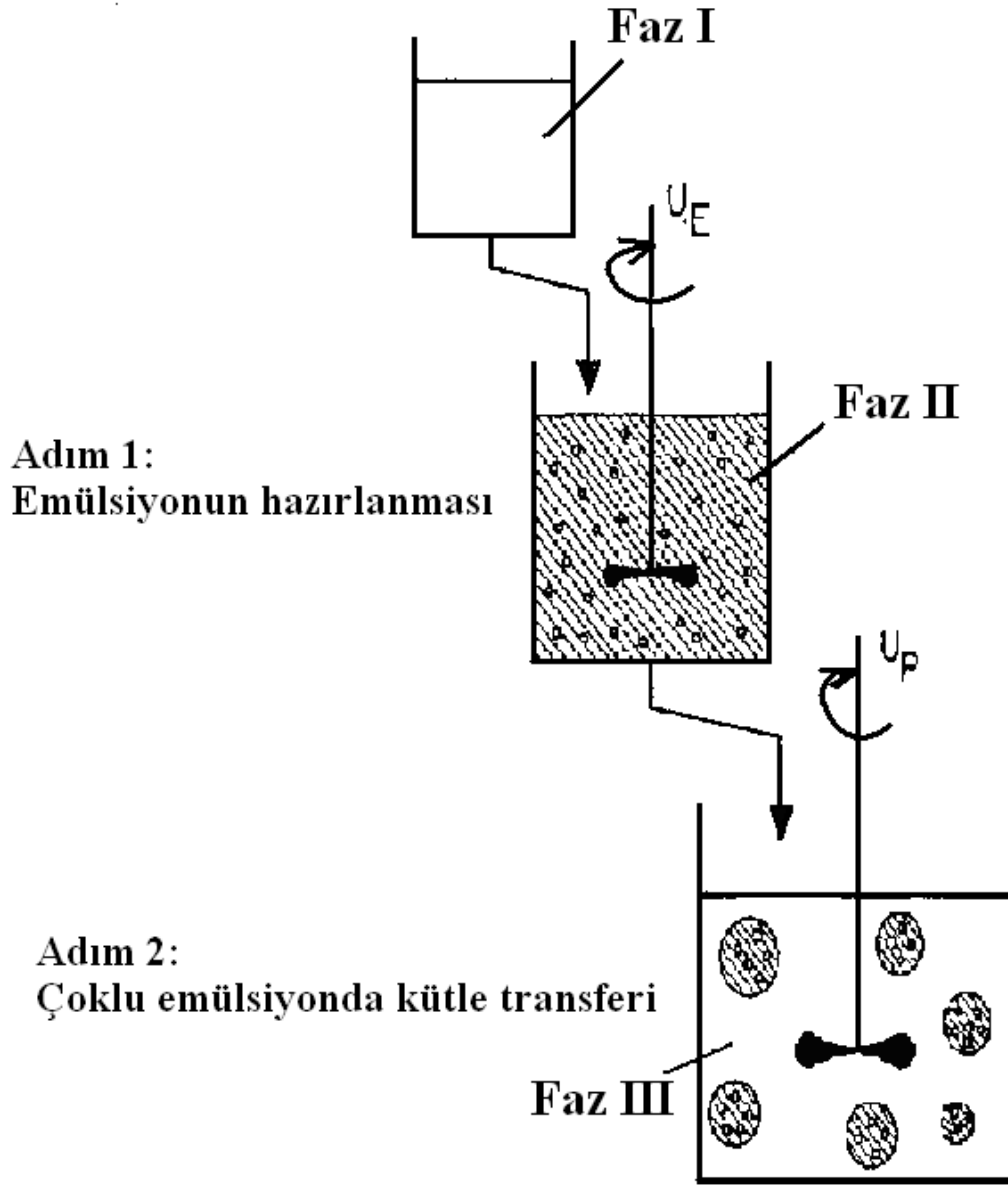
40 gram membran karışımına, 50 mL % 10 Na₂CO₃ (w/v) sıyırma çözeltisi 20 dakikada damla damla ilave edilerek 2000 dev/dakika hızla türbin uçlu bir mekanik karıştırıcı (IKA 20 D2M) ile 30 dak. W/O emülsiyonu elde edilmiştir. Membran faz aşağıdaki sistemden oluşur.

Membran faz = Çözücü + Yüzey Aktif Madde + Taşıyıcı

Elde ettiğimiz 100 mL hacimdeki W/O tipi emülsiyon belirli konsantrasyon da (% 2–10) asetik asit içeren 250 mL hacmindeki besleme çözeltisine birden ilave edilir. Burada karıştırma 250 dev/dakika, 300 dev/dakika, 400 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. Asetik asidin membran içerisindeki difüzyonunu izlemek için organik fazdaki orjinal bazik fazın sulu çözeltisinden iki fazın sulu çözeltiden iki faz teşkili ile ayrılması için karıştırıcı durdurulur. Faz ayrımı için 10 saniye bekleddikten sonra 5 mL' lik enjektörle 2–3 mL kadar örnekler belirli zaman aralıkları ile alınır. (0–2–5–10 ve 15. dakikalarda)

Alınan örnekler 1/100 mL oranında seyreltilerek Shimadzu marka Hpersil ODS kolon kullanılarak 210 nm dalga boyunda HPLC cihazı ile analiz edilip, sarfiyatlar bulundu. Ekstrakte olan asetik asit miktarı belirlendi. Deneyin şematik yürüyüşü Şekil 6.1' de gösterilmiştir.

210 nm dalga boyunda çalışılan HPLC cihazında ölçüm alınmasında kullanılan tampon çözeltinin hazırlanışı; 0,002 M diamonyum hidrojen fosfattan 2,64 g alınıp 800 mL distile su içerisinde karıştırıcı yardımıyla çözünmesi sağlanır. Fosforik asitle pH' sı 2,35' e ayarlanır ve üzerine 30 mL metanol ilave edilip toplam hacim distile su ile 1 L' ye tamamlanır. Bu şekilde hazırlanan tampon çözelti HPLC cihazında hareketli faz görevi görmeye hazırdır.



Şekil 6.1 Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

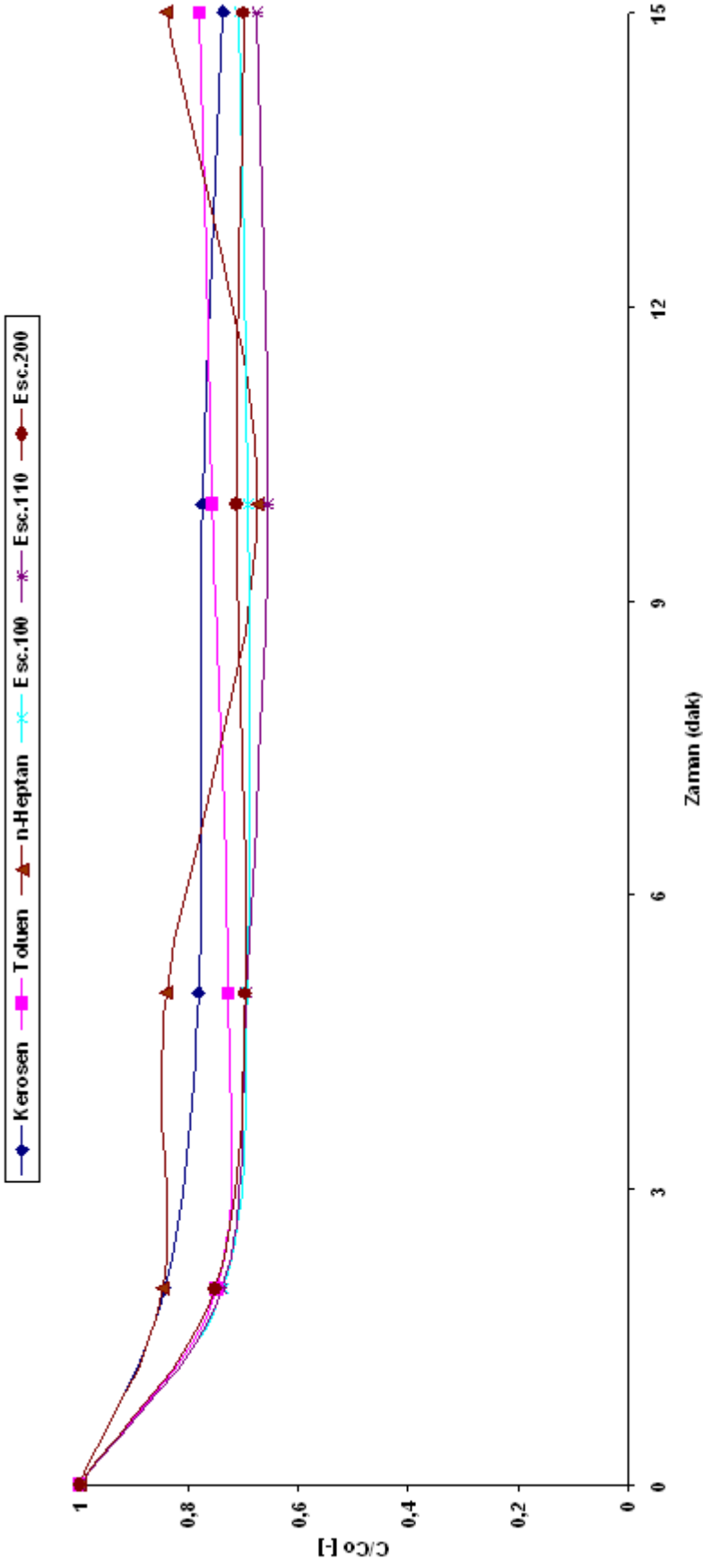
7.1. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 300 kullanılarak)

Yüzey aktif madde (Span 80), taşıyıcı Alamine 300 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 asetik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yam, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (kerosen, toluen, n-heptan, Escaide 100, Escaide 110, Escaide 200) asetik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.1 ve Şekil 7.1'deki verilmiştir.

Tablo 7. 1. Alamine 300 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Kerosen, Toluen, n-Heptan, Escaide 100, Escaide 110, Escaide 200; Yüzey aktif madde: Span 80: % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Çözücü Cinsi					
	Kerosen	Toluen	n-Heptan	Escaide 100	Escaide 110	Escaide 200
	Asetik Asit Konsantrasyonu					
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,84304	0,74861	0,84642	0,73774	0,73968	0,75301
5	0,78215	0,72674	0,84055	0,69456	0,69553	0,69840
10	0,77527	0,75703	0,67547	0,69267	0,65561	0,71195
15	0,73719	0,78053	0,84085	0,70829	0,67674	0,70093

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



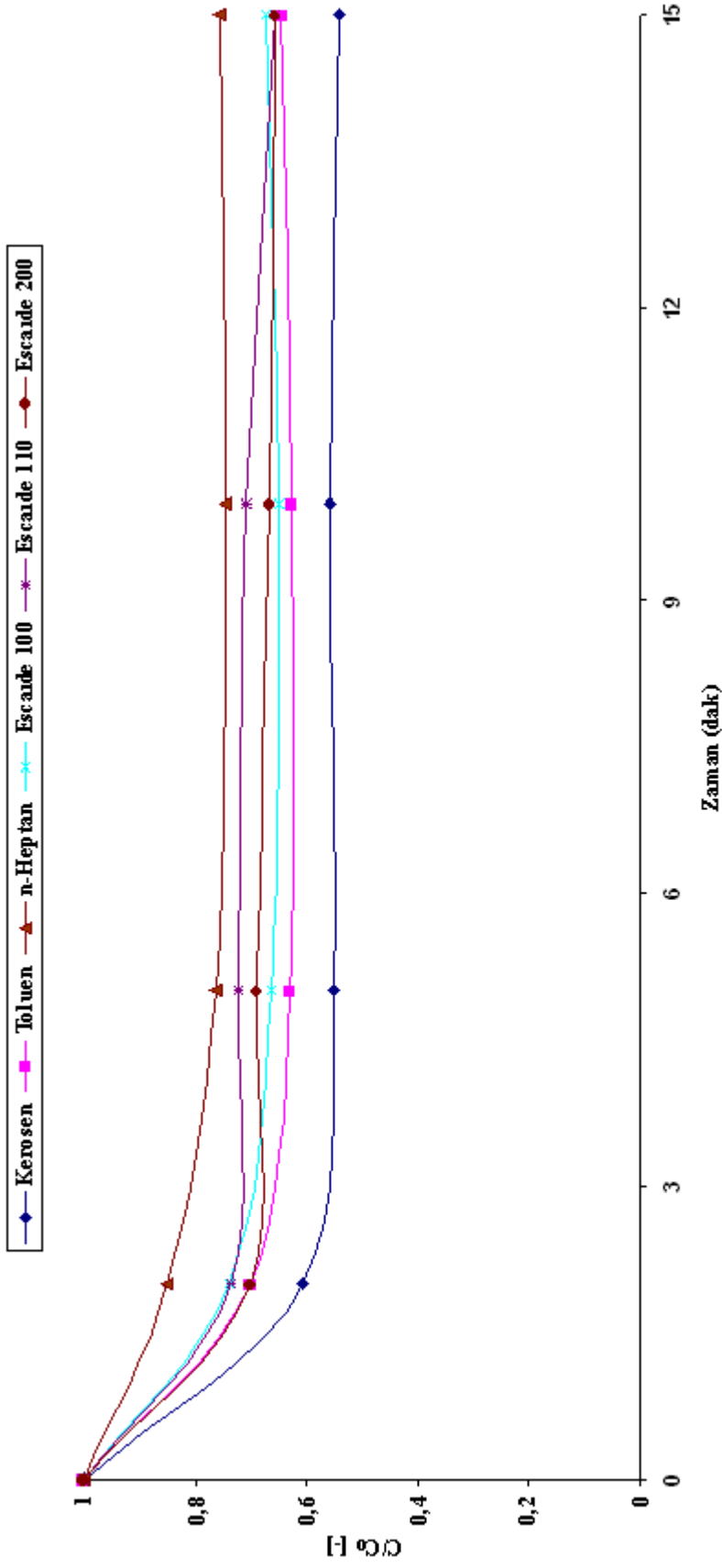
Şekil 7.1. Alamine 300 varlığına çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü: Kerosen, Toluen, n-Heptan, Escalde 100, Escalde 110, Escalde 200; Yüzeysel aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 % 5; B esleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Kanştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.2. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 336 Kullanılarak)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 336'nın çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte asetik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yam, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (kerosen, toluen, n-heptan, Escaide 100, Escaide 110, Escaide 200) asetik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.2 ve Şekil 7.2'deki verilmiştir.

Tablo 7. 2. Alamine 336 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaide 100, Escaide 110, Escaide 200; Yüzey aktif madde: Span 80: % 4; Taşıyıcı: Alamine 336 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi %10 Na₂CO₃ ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Çözücü cinsi					
	Kerosen	Toluen	n-heptan	Escaide 100	Escaide 110	Escaide 200
	Asetik Asit Konsantrasyonu					
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,60806	0,70308	0,85000	0,74108	0,73726	0,70308
5	0,55375	0,63153	0,76535	0,66342	0,72120	0,68969
10	0,55936	0,62978	0,74572	0,65021	0,70950	0,66739
15	0,54167	0,64722	0,75853	0,67414	0,65744	0,65696
C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu						
C ₀ : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu						
C/C ₀ : Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)						



Şekil 7.2. Alamine 336 varlığında çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi. (Çözücü: Kerosen, Toluene, Escaide 100, Escaide 110, Escaide 200; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 336 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Kanıtırma hızı: 300 dev/dak.)

7.3. Besleme Çözeltisi Karıştırma Hızının Ekstraksiyona Etkisi

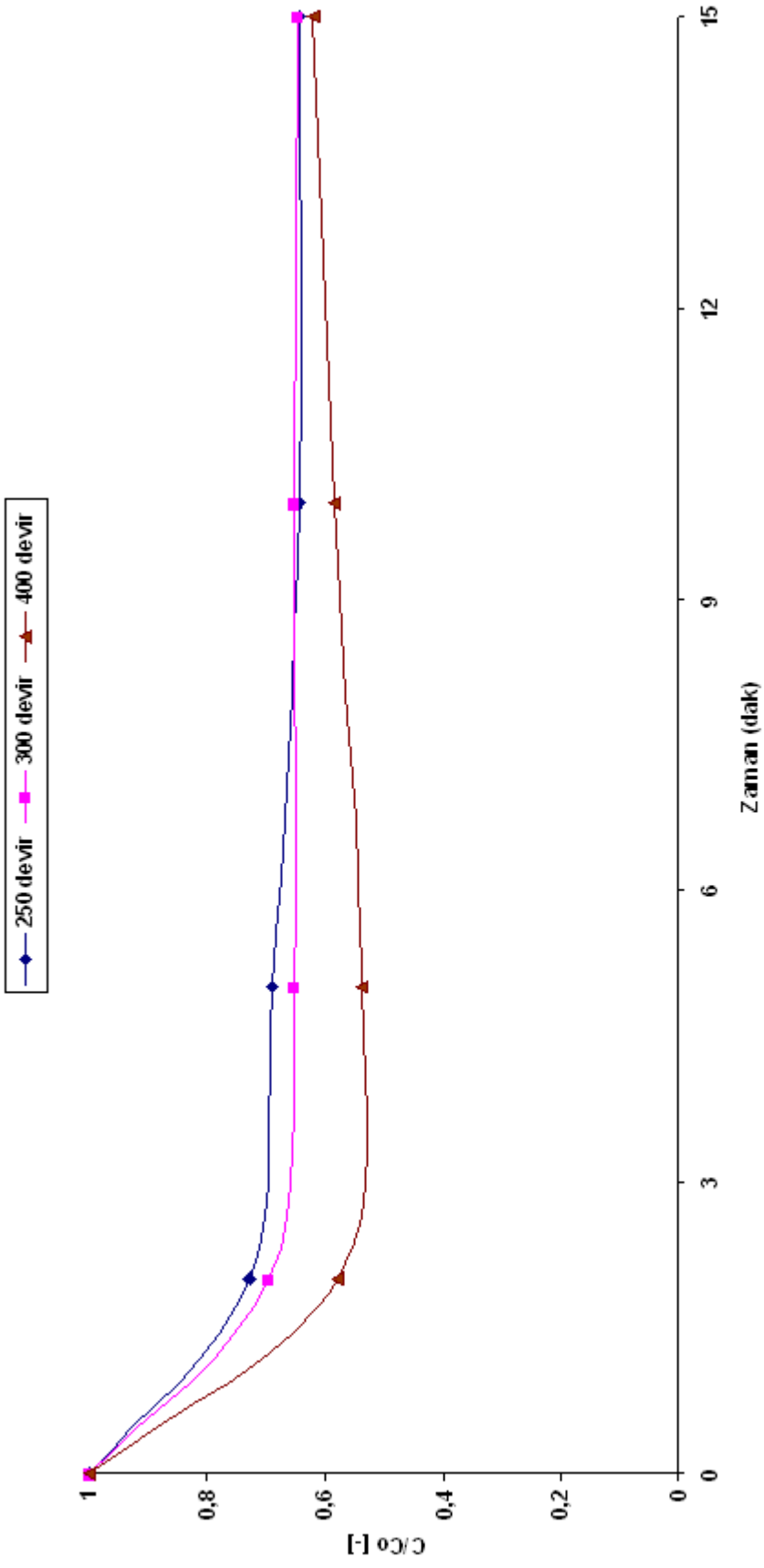
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300' ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisi 250 dev/dak, 300 dev/dak ve 400 dev/dak da karıştırmak suretiyle karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler ve sonuçlar Tablo 7.3 ve Şekil 7.3' te verilmiştir.

Şekil 7.3' de görüldüğü gibi en yüksek ekstraksiyon verimi 400 dev/dak'lık besleme çözeltisi karıştırma hızında elde edilmiştir. Ancak belli bir zamandan sonra oluşan emülsiyon globüllerinin parçalanması nedeniyle ekstraksiyon veriminde devamlı bir düşüş meydana gelmiştir. Bu yüzden de besleme çözeltisinin karıştırma hızı 300 dev/dak olarak tespit edilmiştir.

Tablo 7.3. Besleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 250 dev/dak, 300 dev/dak, 400 dev/dak)

Süre (dakika)	Karıştırma hızı		
	250 dev/dak	300 dev/dak	400 dev/dak
	Asetik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,72720	0,69510	0,58000
5	0,69090	0,65240	0,54000
10	0,64240	0,65240	0,58660
15	0,64240	0,64630	0,62000

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil 7.3. B esleme çözeltisi karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi.
 (Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 % 5; B esleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 250 dev/dak, 300 dev/dak, 400 dev/dak.)

7.4. Besleme Çözeltisi pH' sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

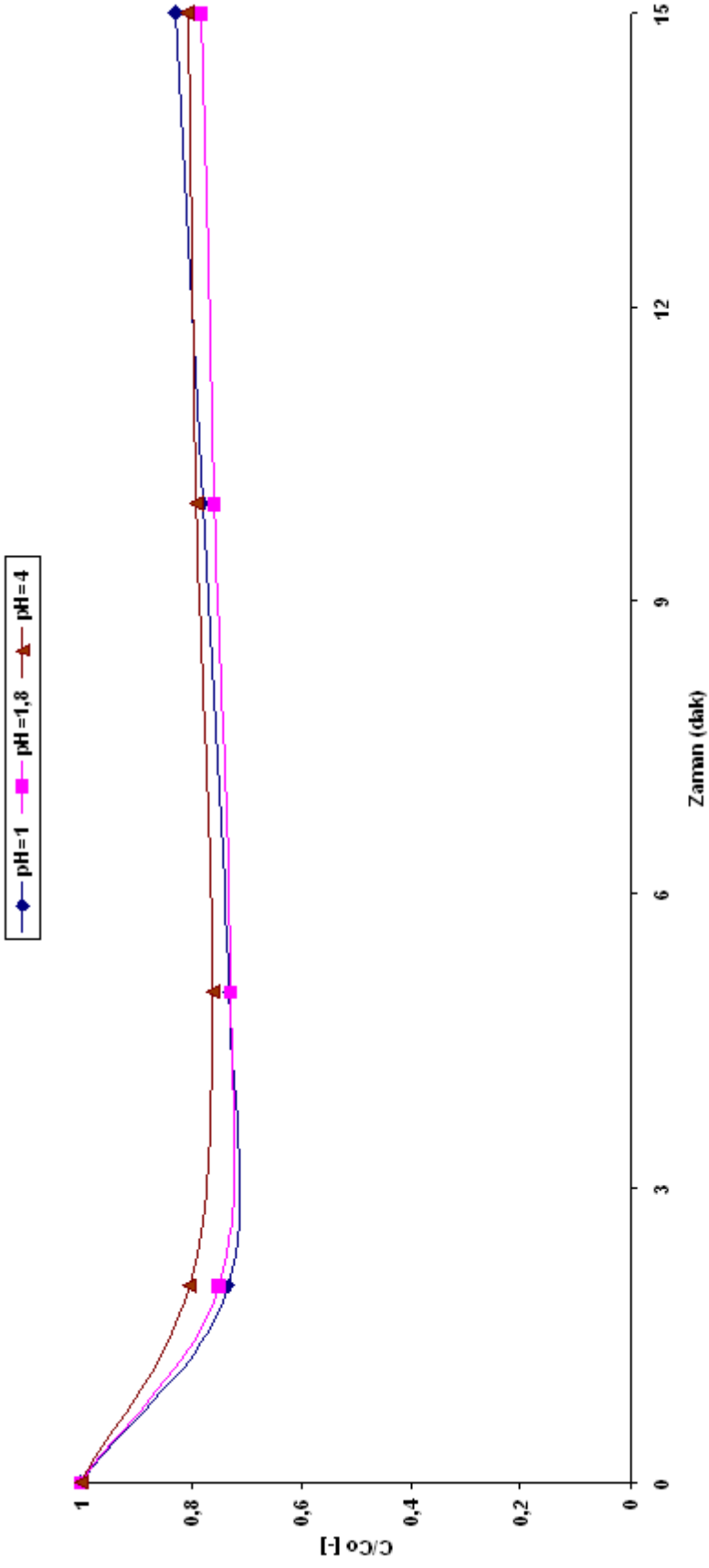
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300' ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisinin pH' sı 1 ile 4 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin asetik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.4 ve Şekil 7.4'de verilmiştir.

Şekil 7.4' de görüldüğü gibi pH=1,8'in altında ve üstündeki pH değerlerinde ekstraksiyon veriminde belli bir zamandan sonra düşme gözlenmiştir. Stabil durumu da göz önünde tutmak kaydıyla en iyi ekstraksiyon verimi pH=1,8 de elde edilmiştir.

Tablo 7.4. Besleme çözeltisi pH'sının ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 5); Besleme çözeltisi pH=1, pH=1,8, pH=4; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Besleme Çözeltisinin pH'sı		
	pH= 1	pH= 1,8	pH= 4
	Asetik asit konsantrasyonu		
	C/C _o (-)	C/C _o (-)	C/C _o (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,73246	0,74861	0,80260
5	0,73100	0,72674	0,76021
10	0,77981	0,75703	0,79151
15	0,82808	0,78053	0,80616

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C_o: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C_o: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil 7.4. Besleme çözeltisi pH'ının ekstraksiyon hızına etkisi.
 (Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alarmin 300 (% 5); Besleme çözeltisi pH=1,1.8, 4; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃;
 Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.5. Sıyırma Çözeltisi Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

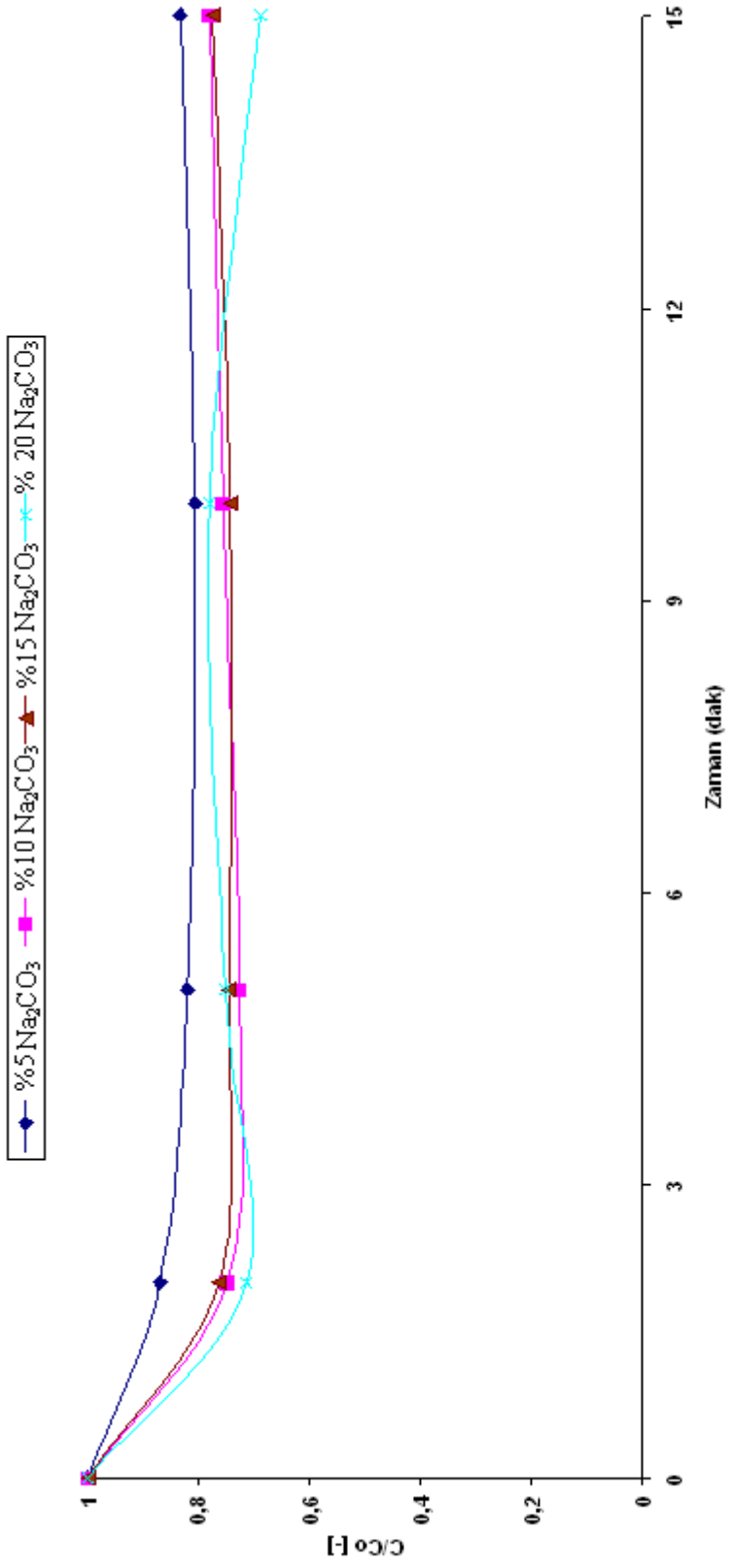
Yüzey aktif madde (SPAN 80) ile Alamine 300' ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu % 5 ile % 20 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin asetik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.5 ve Şekil 7.5' de verilmiştir.

Şekil 7.5' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi % 10 luk konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.5. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 Asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃ ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonu			
	% 5 Na ₂ CO ₃	% 10 Na ₂ CO ₃	% 15 Na ₂ CO ₃	% 20 Na ₂ CO ₃
	Asetik asit konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,86939	0,74861	0,76419	0,71356
5	0,82033	0,72674	0,74484	0,75306
10	0,80671	0,75703	0,74371	0,78164
15	0,83214	0,78053	0,77614	0,68920

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil: 7.5. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.
 (Çözücü: Toluen, yüzey aktif madde: Span 80 % 4, taşıyıcı: Alamine 300 (% 5); Besleme çözeltisi (% 10);
 Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu: %5, %10, %15, %20 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.6. Yüzey Aktif Madde (Span 80) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

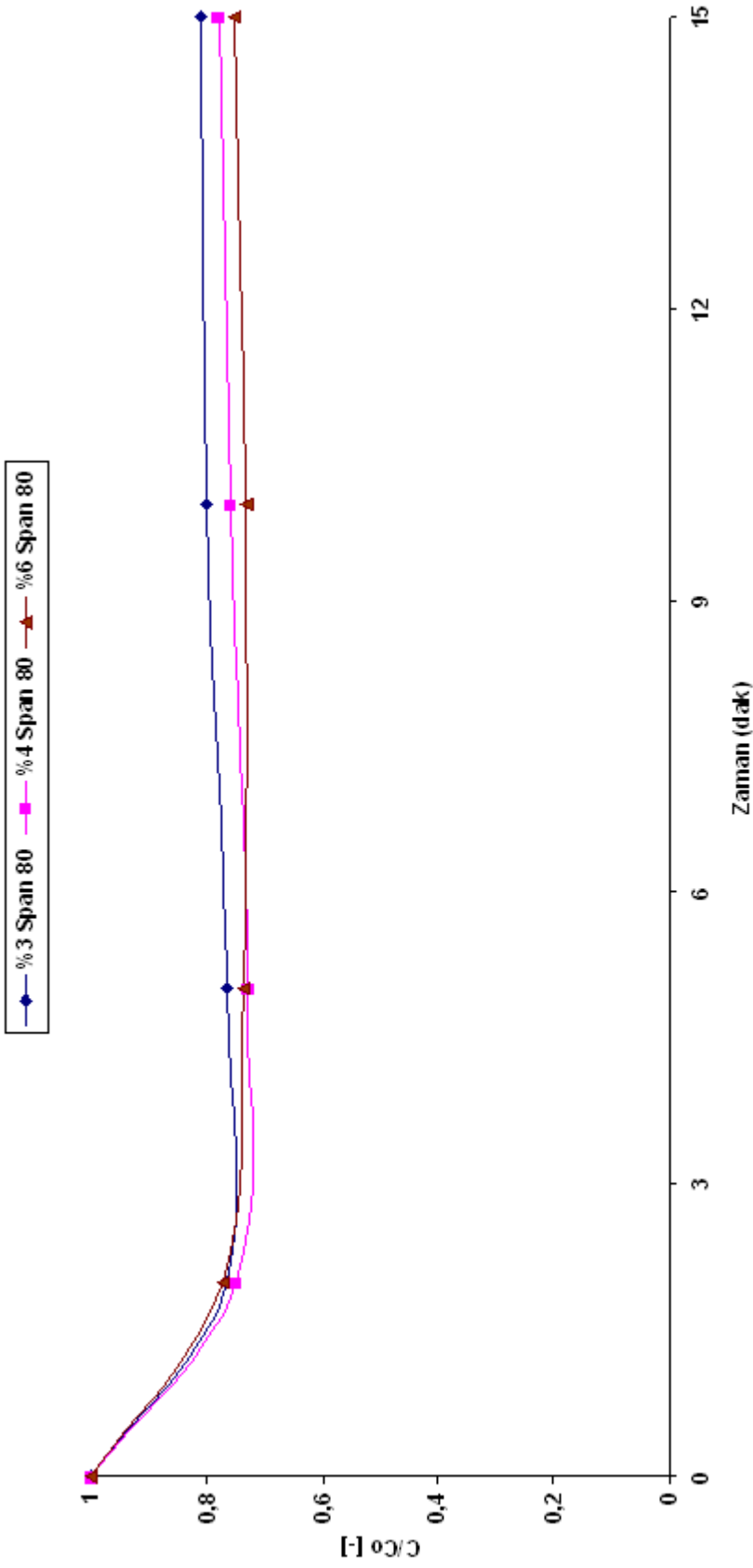
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300' ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, yüzey aktif madde konsantrasyonu Span 80 % 3, % 4 ve % 6 arasında değiştirilmiş olup, bunun asetik asit ekstraksiyon hızı ve verimine etkisi Şekil 7.6 ve Tablo 7.6' da verilmiştir.

Şekil 7.6' da görüldüğü gibi işlem süresince asetik asidin ekstraksiyon veriminin Span 80 konsantrasyonunun % 4 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.6. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Toluen, yüzey aktif madde: Span 80 % 3, % 4, % 6, taşıyıcı: Alamine 300 % 5, besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit, sıyırma çözeltisi 50 mL % 10 Na₂CO₃)

Süre (dakika)	Yüzey aktif madde (Span 80) konsantrasyonu		
	% 3	% 4	% 6
	Asetik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,76518	0,74861	0,77220
5	0,76658	0,72674	0,73487
10	0,80086	0,75703	0,73246
15	0,80934	0,78053	0,75110

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil 7.6. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi (Çözücü: Toluen, yüzey aktif madde: Span 80 % 3, % 4, % 6, taşıyıcı: Alamine 300 % 5, besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit, sıyrma çözeltisi; % 10 Ne_2CO_3)

7.7. Ekstraktant (Taşıyıcı Madde) Alamine 300 Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300'ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı madde olarak Alamine 300 miktarı % 3, % 5 ve % 8 arası değiştirilmiş olup elde edilen veriler Tablo 7.7 ve Şekil 7.7' deki gibidir.

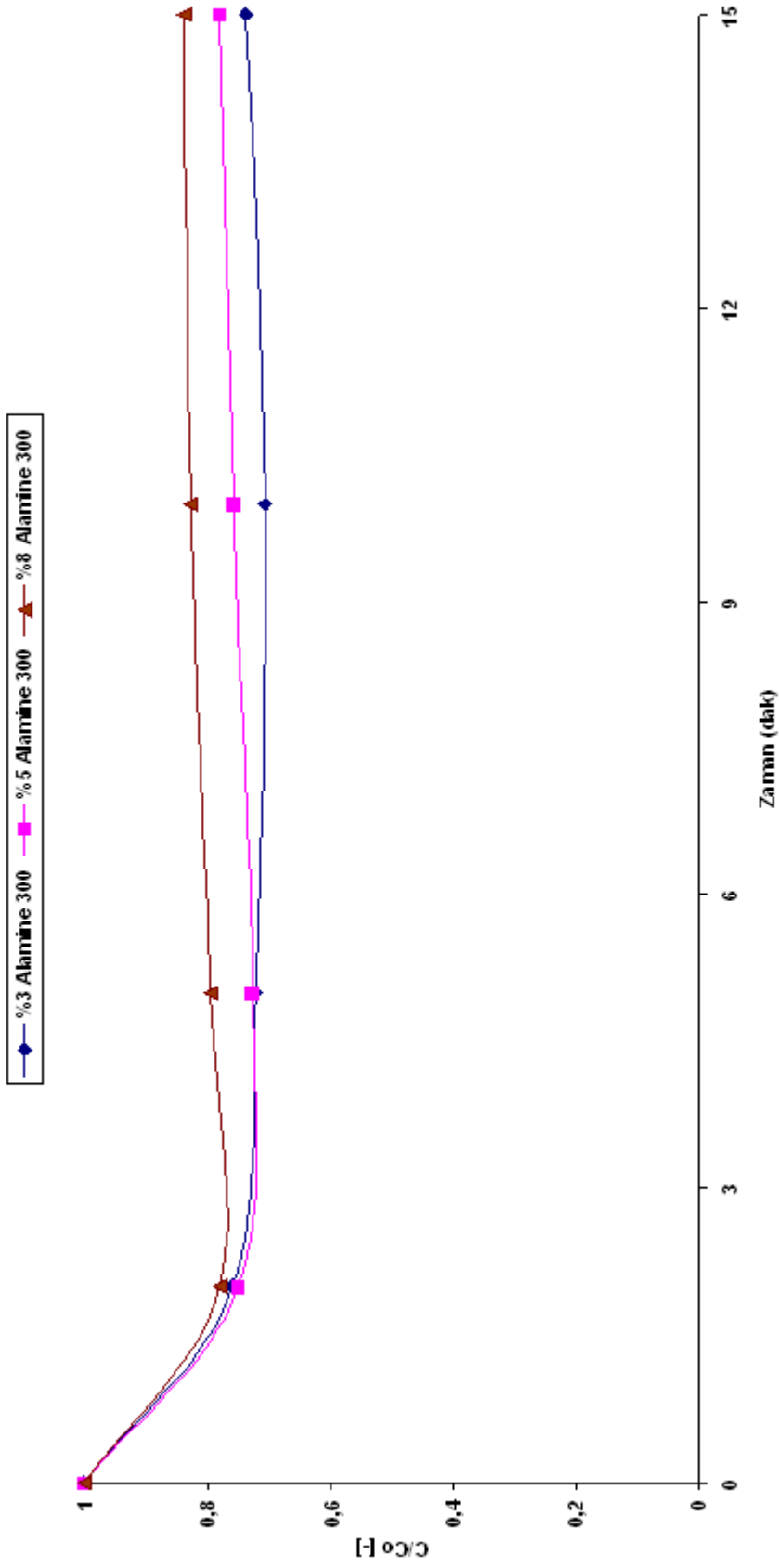
Şekil 7.7' de görüldüğü gibi işlem süresince asetik asidin ekstraksiyon veriminin Alamine 300 konsantrasyonunun % 3 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.7. Taşıyıcı maddenin ekstraksiyon hızına etkisi.

(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 3, % 5, % 8); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre Dakika	Taşıyıcı Madde Konsantrasyonu		
	% 3 Alamine300	% 5 Alamine300	% 8 Alamine 300
	Asetik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,75821	0,74861	0,77920
5	0,72143	0,72674	0,79574
10	0,70587	0,75703	0,82734
15	0,73670	0,78053	0,83735

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Tablo 7.7. Taşıyıcı maddenin ekstraksiyon hızına etkisi.
 (Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 3, % 5, % 8); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10;
 Sıyırma çözeltisi: % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.8. Ekstraktant TBP (Tribütilfosfat) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

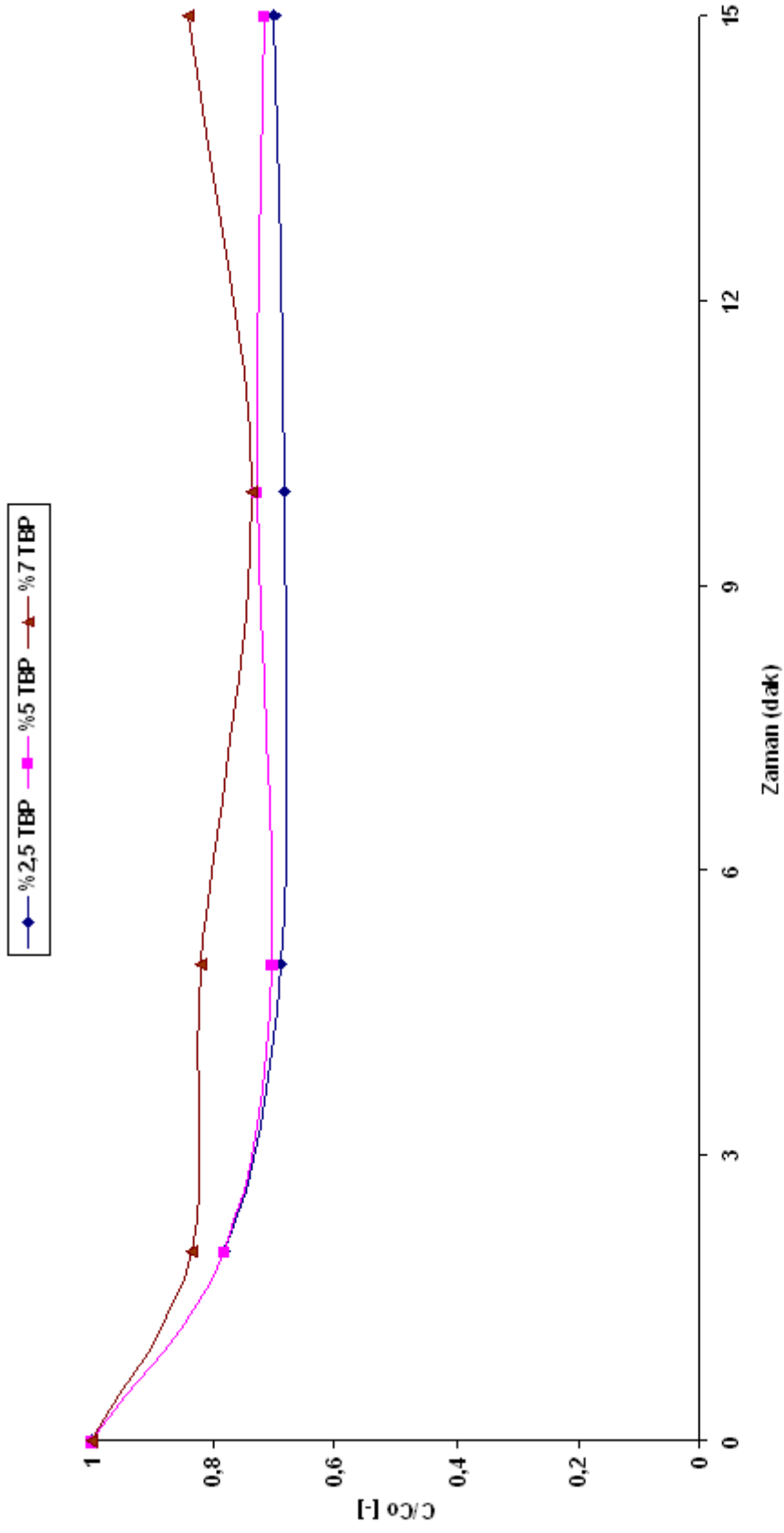
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300'ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı madde olarak TBP (Tribütilfosfat) miktarı % 3, %5 ve % 8 arası değiştirilmiş olup elde edilen veriler Tablo 7.8 ve Şekil 7.8' deki gibidir.

Şekil 7.8' de görüldüğü gibi işlem süresince asetik asidin ekstraksiyon veriminin TBP konsantrasyonunun % 2,5 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir

Tablo 7.8. Ekstraktant olarak TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 2,5, % 5, % 7); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre Dakika	Ekstraktant (Tribütilfosfat) konsantrasyonu		
	% 2,5 TBP	% 5 TBP	% 7 TBP
	Asetik asit konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,78143	0,78084	0,83513
5	0,69043	0,70277	0,81952
10	0,68320	0,72865	0,73725
15	0,70045	0,71514	0,84027

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil 7.8. Ekstraktant olarak tribütül fosfat (TBP) konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi. (Çözücü: Toluen, Yüzey aktif madde: Span 80 %4; Taşyıcı: Tribütül fosfat - TBP (% 2,5, %5, %7); B esleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi: % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

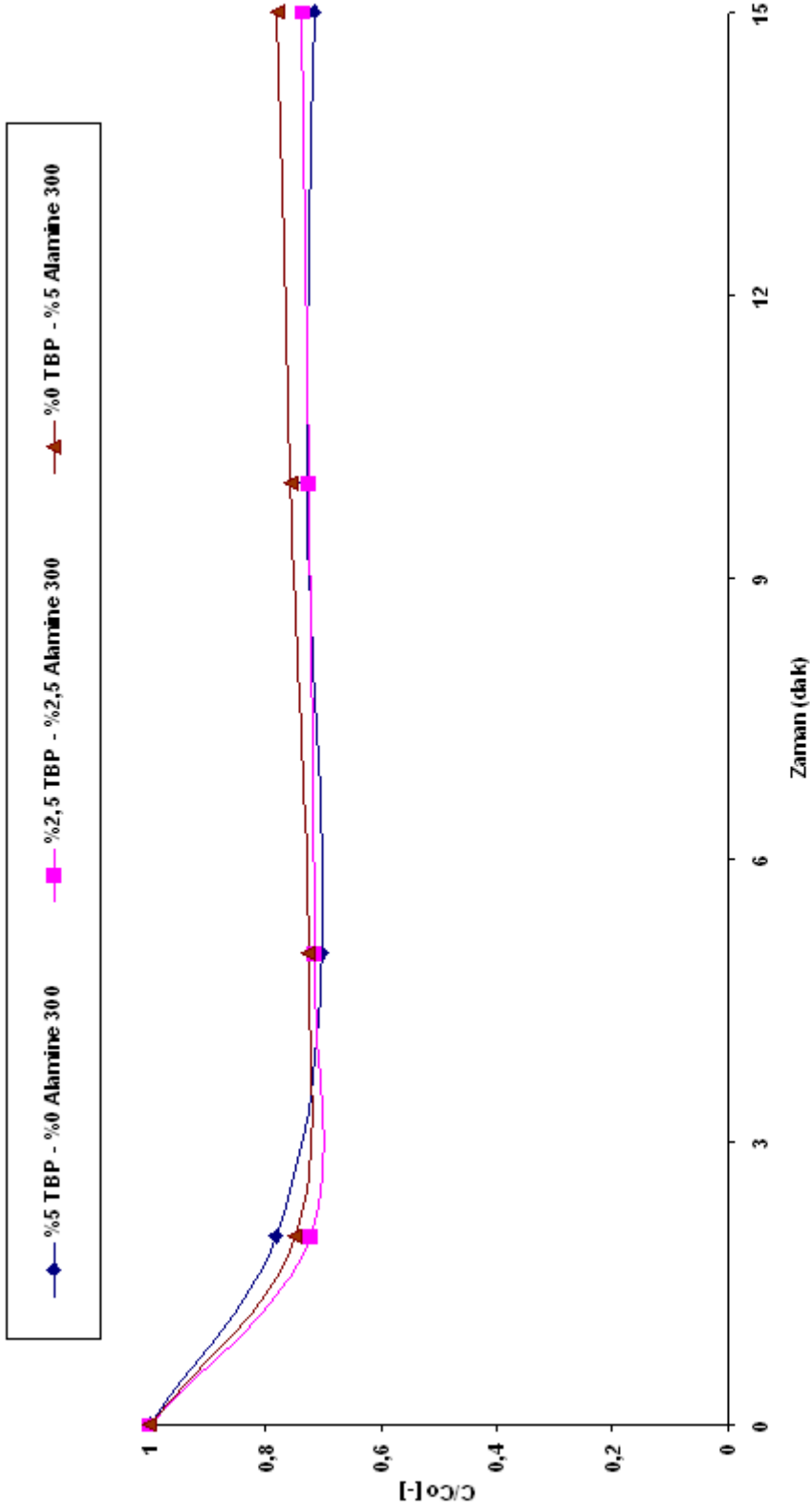
7.9. Modifiyer (TBP–tribütilfosfat) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300'ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, ekstraktant olarak TBP ve Alamine 300 karışımı kullanılmıştır. Tribütilfosfatın bu karışımda modifiyer olarak işlevinin ekstraksiyon hızına etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.9 ve Şekil 7.9' da verilmiştir.

Şekil 7.9' da görüldüğü gibi işlem süresince asetik asidin ekstraksiyon veriminin % 2,5 TBP ile % 2,5 Alamine 300 karışımının olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.9. Modifiyer olarak TBP konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: TBP+Alamine 300 (% 5 + % 0; % 2,5 + % 2,5; % 0 + % 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃ ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre Dakika	Modifiyer olarak TBP etkisi		
	% 5TBP+% 0 Alamine 300	% 2,5 TBP+% 2,5 Alamine 300	% 0 TBP+%5 Alamine 300
	Asetik asit konsantrasyonu		
	C/C _o (-)	C/C _o (-)	C/C _o (-)
0	1,00000	1,00000	1,00000
2	0,78084	0,72219	0,74861
5	0,70277	0,71535	0,72674
10	0,72865	0,72529	0,75703
15	0,71514	0,73529	0,78053
C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu C _o : Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu C/C _o : Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)			



Şekil 7.9. Modifiyer (Tributil fosfat-TBP) konsantrasyonunun ekstraksiyona etkisi (Çözücü: Toluen, Yüzey aktif madde, Span 80 % 4; Taşıyıcı: TBP + Alamine 300 (% 5 + %0, %2,5 + %2,5, %0 + %5); B esleme çözeltisi konsantrasyonu: % 10 asetik asit, Sıyırma çözeltisi: % 10 Na₂CO₃; Kaşırma hızı: 300 dev/dak.)

7.10. Besleme Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

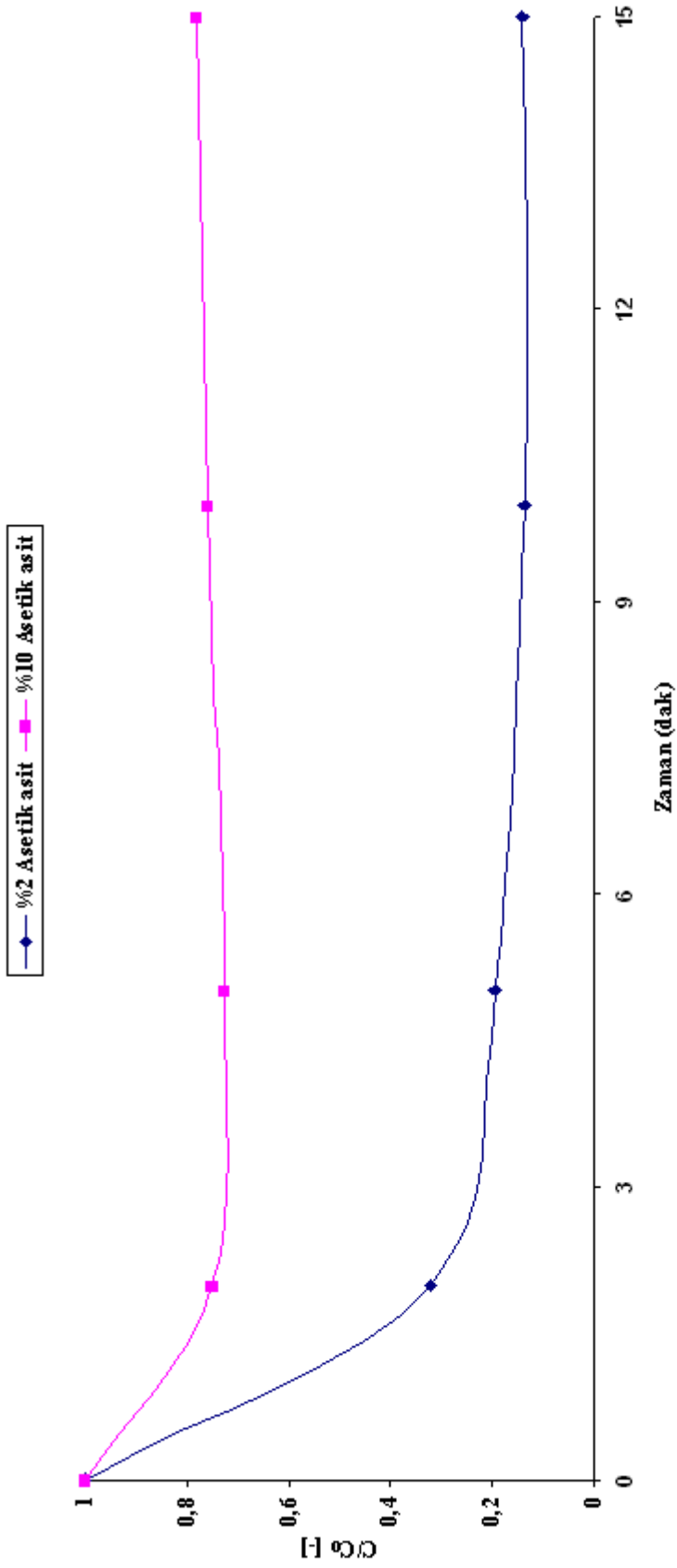
Yüzey aktif madde (Span 80) ile Alamine 300'ün çözücü (Toluen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisi olan asetik asidin konsantrasyonu % 2–10 arasında değiştirilmiş ve elde edilen verilen Tablo 7. 5 ve Şekil 7.10' de gösterilmektedir.

Tablo 7.10 ve Şekil 7.10'dan da görülebileceği gibi besleme konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon hızı azalmaktadır. % 2 konsantrasyonunda 15 dak içerisinde % 87'lik ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Emülsiyon stabilitesi ekstraksiyon işlemi süresince korunmuştur.

Tablo 7.10. Besleme çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi
(Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2, % 10 Asetik asit; Sıyırma çözeltisi % 10 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Besleme Çözeltisi	
	% 2	% 10
	Asetik Asit Konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00000	1,00000
2	0,32000	0,74861
5	0,19373	0,72674
10	0,13580	0,75703
15	0,13820	0,78053

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki asetik asit konsantrasyonu
C₀: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki asetik asit konsantrasyonu
C/C₀: Besleme çözeltisinde boyutsuz asetik asit konsantrasyonu, (-)



Şekil 7.10 B esleme çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.
 (Çözücü: Toluen; Yüzey aktif madde: Span 80 % 4; Taşıyıcı: Alamine 300 (% 5), Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2, % 10 Asetik asit;
 Sıyırma çözeltisi; % 10 Na₂CO₃ ; Kanştırma hızı: 300 dev/dak.)

BÖLÜM 8. SONUÇLAR

Asetik asidin sulu çözeltilerden emülsiyon tipi sıvı membran prosesi ile ekstraksiyonuna etki eden çözücü cinsi, besleme çözeltisinin karıştırma hızı, besleme çözeltisinin pH' sı, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu, ekstraktant (Alamine 300, Alamine 336) konsantrasyonları, modifiyer (TBP) konsantrasyonu ve besleme çözeltisi konsantrasyonu gibi parametreler deneysel olarak incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1. Alamine 300 ile farklı çözücülerden (Kerosen, Toluen, Escaid 100, Escaid 110, Escaid 200) oluşan membran karışımı hazırlanmıştır. En iyi ekstraksiyon verimi Escaid 110 ile sağlanmıştır. İlk 5 dakikada Escaide 100, 110, 200 ve Toluen' in yaklaşık aynı miktarda ekstraksiyon yaptığı tespit edilmiştir.
2. Alamine 336 ile farklı çözücülerden oluşan membran karışımı hazırlanmıştır. En iyi ekstraksiyon verimi Kerosen ile elde edilmiştir.
3. Besleme çözeltisi karıştırma hızı 250 dev/dak, 400 dev/dak arasında değiştirilmiş ve ilk 5 dakikada en iyi ekstraksiyon verimi 400 dev/dak olarak gözlenmiş. Fakat 15 dakika boyunca stabilitesini koruyamadığı için en uygun karıştırma hızının 300 dev/dak. olduğu tespit edilmiştir.
4. Besleme çözeltisi pH' sı 1,0 ile 4,0 arasında değiştirilmiş ve en uygun pH değerinin 1,8 olduğu tespit edilmiştir.
5. Sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu % 5 ile % 20 arasında değiştirilmiş ve % 10 Na₂CO₃ içeren sıyırma çözeltinin en iyi verimi verdiği tespit edilmiştir.

6. Yüzey aktif madde konsantrasyonu % 3 ile % 6 arasında değiştirilmiş ve en uygun verim % 4 de gerçekleştirilmiştir.

7. Ekstraktant (Alamine 300) konsantrasyonu % 3 ile % 8 arasında değiştirilmiş ve en uygun ekstraktant konsantrasyonunun % 5 olduğu görülmüştür.

8. Tribütil fosfat (TBP) konsantrasyonu % 2,5 ile % 7 arasında değiştirilmiş ve ekstraksiyon veriminin en iyi olduğu değer % 2,5 olarak tespit edilmiştir.

9. Modifiyer (TBP) konsantrasyonu % 0 ile % 5 arasında değiştirilmiş ve en iyi verimin % 2,5 olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç TBP ve Alamine 300 karışımının AA üzerine etkisi olmadığını göstermiştir. Aynı sonuç solvent ekstraksiyonu ile yapılan çalışmalarda da ortaya çıkmıştır. Glikolik, laktik, süksinik ve fumarik asidin TOA ve TBP ile ekstraksiyonunda büyük bir sinerjik etki vardır. Asetik, propiyonik, malik ve itokonik asitte aynı etki gözlemlenmemiştir [139].

10. % 4 Span 80, % 5 Alamine 300, % 91 Toluen, % 10 Na₂CO₃, 300 dev/dak karıştırma hızı, 1,8 pH ile hazırlanan membran karışımıyla besleme çözeltisinin konsantrasyonu % 2 ve % 10 olarak değiştirilmiş ve en iyi ekstraksiyon verimi % 2 konsantrasyonunda olduğu görülmüştür. 10 dak. içerisinde yaklaşık % 86'lık ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Ekstraksiyon stabilitesi ekstraksiyon işlemi süresince korunmuştur. Besleme çözeltisinin konsantrasyonu azaldıkça ekstraksiyon verimi bununla ters orantılı olacak şekilde artmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] MANZAK, A., Sulu Çözeltilerden Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesiyle Sitrik Asidin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 1999
- [2] Production report, Chem. Eng. News, July 11, 2005, pp. 67–76.
- [3] M. MALVEDA, Acetic Acid, CEH Report 602.5000, SRI International, 2007
(Website: <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/602.5000>)
- [4] CHANG-HOON SHIN, JU-YUP KIM, JUN-YOUNG KIM, HYUN-SANG KIM, HYANG-SOOK LEE, DEBASISH MOHAPATRA, JAE-WOO AHN, JONG-GWAN AHN, WOOKEUN BAE, A Solvent Extraction Approach to Recover Acetic Acid from Mixed Waste Acids Produced During Semiconductor Wafer Process, Journal of Hazardous Materials–8441; No. of Pages 7, 2008
- [5] S.M. HUSSON, C.J. KING, Regeneration of Lactic and Succinic Acid-Laden Basic Sorbents by Leaching with a Volatile Base in an Organic Solvent, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2996–3005.
- [6] L.A. TUNG, C.J. KING, Sorption and extraction of Lactic and succinic Acids at $\text{pH} > \text{pK}_a$. Factors governing Equilibria, Ind. Eng. Chem. Res. 33 (1994) 3217–3223.
- [7] K. KOGA, R. KISHIMOTO, Method of Recovery of Acetic Acid, U.S. Patent 4, 353,784 (1978).
- [8] T. WATANABE, M. HOSHINO, K. UCHINO, Y. NAKAZATO, A new acid Recovery Process in Stainless Annealing and pickling Line, Kawasaki-Steel Gihau 17 (1985) 331–339 (in Japanese).
- [9] S. CHAND, D. DEEPAK, S.K. JAIN, Removal and recovery of acetic acid from waste water by solvent extraction: an economic approach, Res. Ind. 39 (1994) 261–266.
- [10] T. SANO, S. EIJIRI, M. HASEGAWA, Y. KAWAKAMI, N. ENOMOTO, Y. TAMAI, H. YANAGISHITA, Silicalite membrane for separation of acetic acid/water mixture, Chem. Lett. 2 (1995) 153–154.

- [11] M.C. M. COCKREM, Process for recovering organic acids from aqueous salt solutions, U.S. Patent 5,522,995 (1996).
- [12] A. BANIEL, A process for the recovery of dicarboxylic acids from solutions containing their salts using carbon dioxide and anion exchangers, PCT Int. Appl. PCT/GB97/01811, 1998.
- [13] B. SAHA, S.P. CHOPADE, S.M. MAHAJANI, Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column, Catal. Today 60 (2000) 147–157.
- [14] H. DEMIRAL, M.E. YILDIRIM, Recovery of acetic acid from waste streams by extractive distillation, Water Sci. Technol. 47 (2003) 183–188.
- [15] A. SINGH, A. TIWARI, S.M. MAHAJANI, R.D. GUDI, Recovery of acetic acid from aqueous solutions by reactive distillation, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 2017–2025.
- [16] H.S. KIM, J.W. AHN, J.Y. KIM, J.Y. KIM, C.H. SHIN, Method for treating of etching acidwaste containing phosphoric acid, acetic acid and nitric acid, Korean Patent 20,050,003,996 (2005).
- [17] J. SHIBATA, M. MORIKAWA, H. YAMAMOTO, Separation and recovery of acid from waste acid mixture in silicon wafer manufacturing industry, Kagaku Kogaku Ronbunshu 28 (2002) 339–344 (in Japanese).
- [18] H.S. LEE, J.Y. KIM, J.Y. KIM, J.W. AHN, S.S. SO, D.H. CHUNG, A basic research on the separation of mixed acid containing acetic acid and nitric acid discharged from semiconductor manufacturing process, in: Digests of the 2006 fall meeting and 28th International Conference, KIRR, South Korea, November, 2006, pp. 137–141.
- [19] C.H. SHIN, J.Y. KIM, H.S. KIM, H.S. LEE, D. MOHAPATRA, J.Y. KIM, J.W. AHN, J.G. AHN, Study on recovery of acetic acid using solvent extraction from waste acid produced during semiconductor wafer process, in: KOCS International Symposium 2007, South Korea, July, 2007, pp. 173–179.
- [20] J.Y. KIM, H.S. LEE, C.H. SHIN, J.Y. KIM, H.S. KIM, J.W. AHN, A study on the separation of acetic acid, nitric acid, and hydrofluoric acid from waste etching solution of Si wafer manufacturing process, J. Korean Inst. Res. Rec. 16 (2007) 59–67 (in Korean).
- [21] HAGG, M.B., Membranes in Chemical Processing – A Review of Applications and Novel Developments, Separation and Purification Methods, 27, No. 1, 51 (1998).

- [22] MARR, R., KOPP, A., Liquid Membrane Technology-a Survey of Phenomena Mechanisms, and Models, *Inter. Chem. Eng.*, 22(1), Austria, 1982
- [23] AROUS, O., GHERROU, A., KERDJOUJ, H., Removal of Ag(I), Cu(II) and Zn(II) Ions with a Supported Liquid Membrane Containing Cryptands as Carriers, *Desalination*, 16, 295 (2004).
- [24] de GYVES, J., de SAN MIGUEL, E.R., Metal Ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, No. 6, 2182 (1999).
- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] DUGGAN, P.J., Fructose-permeable Liquid Membranes Containing Boronic Acid Carriers, *Aust. J. Chem.*, 57, No. 4, 291 (2004).
- [28] DI LUCCIO, M., SMITH, B.D, KIDA, T., BORGES, C.P., ALVES, T.L.M., Separation of Fructose From a Mixture of Sugars Using Supported Liquid Membranes, *J. Memb. Sci.*, 174, 217 (2000).
- [29] BARTSCH, R.A., WAY, J.D., Chemical Separations with Liquid Membranes: An Overview, *ACS Symposium Series*, 642 No. 1-10 (1996).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] ZHANG, Y., WANG, Z., WANG, S.C., Selective permeation of CO₂ through New Facilitated Transport Membranes, *Desalination* 145, No. 1-3, 385 (2002).
- [33] 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, No. 1-2, 199 (2004).

- [34] DUARTE, L.T., Ph.D. diss., Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro (2004).
- [35] NEPLENBROEK, T., Stability of Supported Liquid Membranes, Ph.D. diss., University of Twente - The Netherlands (1989).
- [36] WORD, W.J., ROBB, W.L., Carbon Diokside –Oxygen Separation:Facilitated Transport of Carbon Diokside Across a Liquid Film, Science, 156, 1481, 1967.
- [37] LI, N.N., Membran Separation Proces, US Patent 3, 410, 794, November, 1968.
- [38] S.C. BOEY, G.D.M.C. CERRO, D.L. PYLE, Extraction of citric acid by liquid membrane extraction, Inst. Chem. Eng. 65 (1987) 218–220.
- [39] R. BASU, K.K. SRIKAR, Hollow fiber contained liquid membrane separation of citric acid, AICHE J. 37 (1991) 383–393.
- [40] J.B. CHAUDHURI, D.L. PYLE, Emulsion liquid membrane extraction of organic acids (Part I), Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 41–49.
- [41] S.B. HU, J.M. WIENCEK, Emulsion liquid membrane extraction of copper using a hollow fiber contactor, AICHE J. 44 (1998) 570–581.
- [42] T. KUMARESAN, K.M. MEERA SHERIFFA BEGUM, P. SIVASHANMUGAM, N. ANANTHARAMAN, S. SUNDARAM, Experimental studies on treatment of distillery effluent by liquid membrane extraction, Chem. Eng. J. 95 (2003) 199–204
- [43] <http://kimya.us/aldehit/asetik-asetik-2.html>, Nisan, 2008
- [44] <http://www.insanvebilim.com/morganizma.htm>, Nisan, 2008
- [45] http://tr.wikipedia.org/wiki/Asetik_asit, Nisan, 2008
- [46] TOSUN, H. Gönül Ş. A. 2006 Survival Of Acid Adapted *Escherichia coli* O157:H7 In Some Acidic Foods. Gıda 5: 267–273.
- [47] TOSUN, H., Demirel, N. N., Çoban, H. 2006. Üzüm ve üzüm ürünlerinde okratoksin A sorunu. CBÜ. Fen Bilimleri Dergisi.141–145.
- [48] A.S. KERTES, C.J. KING, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, Biotechnol. Bioeng. 28 (1986) 269–282.
- [49] A.M. EYAL, E. BRESSLER, Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes; applicability, process consideration and potential advantages, Biotechnol. Bioeng. 41 (1993) 287–295.

- [50] M.A. FAHIM, A. QUADER, Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents, *Sep. Sci. Technol.* 27 (1992) 1809–1821.
- [51] M.S. SOLICHEN, D.O. O'BRIEN, E.G. HAMMOND, C.E. GLATZ, Membrane-based extractive fermentation to produce propionic and acetic acids: toxicity and mass transfer considerations, *Enzyme Microb. Technol.* 17 (1995) 23–31.
- [52] J. MARTAK, M. ROSENBERG, S. SCHLOSSER, L. KRISTOFIKOVA, Toxicity of organic solvents used in situ microbial fermentation, *Biotechnol. Tech.* 9 (1995) 247–252.
- [53] J. MARTAK, E. SABOLOVA, S. SCHLOSSER, M. ROSENBERG, L. KRISTOFIKOVA, Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnol. Tech.* 11 (1997) 71–75.
- [54] J.P.S.G. CRESPO, M.J. MOURA, M.J.T. CARRANDO, Ultrafiltration membrane and cell recycle for continuous culture of *Propionibacterium*, *J. Membr. Sci.* 61 (1991) 303–314.
- [55] A. COLOMBAN, L. ROGER, P. BOYAVAL, Production of propionic acid from whey permeate by sequential fermentation, ultrafiltration, and cell recycling, *Biotechnol. Bioeng.* 42 (1993) 1091–1098.
- [56] L.R. SCHLICHER, M. CHERYAN, Reverse osmosis of lactic acid fermentation broth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 49 (1990) 129–140.
- [57] B.R. SMITH, R.D. MACBEAN, G.C. COX, Separation of lactic acid from lactose fermentation liquors by reverse osmosis, *Austr. J. Dairy Technol.* 32 (1977) 23–26.
- [58] J.M.K. TIMMER, H.C. VAN DER HORST, T. ROBBERTSEN, Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 85 (1993) 205–216.
- [59] J.M.K. TIMMER, J. KROMKAMP, T. ROBBERTSEN, Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 92 (1994) 185–197.
- [60] T. SATA, Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions, *Rev. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 283–294.
- [61] M. HONGO, Y. NOMURA, M. IWAHARA, Novel method of lactic acid production by electrodialysis fermentation, *Appl. Environ. Microbiol.* 52 (1986) 314–319.

- [62] Y. NOMURA, M. IWAHARA, M. HONGO, Acetic acid production by an electro dialysis fermentation method with a computerized control system, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 137–172.
- [63] A. DE RAUCOURT, D. GIRARD, Y. PRIGENT, P. BOYAVAL, Lactose continuous fermentation with cell recycled by ultrafiltration and lactate separation by electro dialysis: modelling and simulation, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30 (1989) 521–527.
- [64] H.L. CHUM, A.K. HAUSER, D. SOPHER, New uses of Nafion membranes in electroorganic synthesis and in organic acids separations, *J. Electrochem. Soc.* 130 (1983) 2507–2509.
- [65] S.K. SIKDAR, Saturation kinetics of acetic acid transport through perfluorosulfonated ion exchange membranes, *Sep. Sci. Technol.* 21 (1986) 941–951.
- [66] S.K. SIKDAR, Transport of organic acids through perfluorosulfonate polymeric membranes, *J. Membr. Sci.* 23 (1985) 83–92.
- [67] R. WÓDZKI, J. NOWACZYK, Membrane transport of organics. I. Sorption and permeation of carboxylic acids in perfluorosulfonic and perfluorocarboxylic polymer membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (1997) 355–362.
- [68] A. NAREBSKA, M. STANISZEWSKI, Separation of fermentation products by membrane techniques. I. Separation of lactic acid/lactates by diffusion dialysis, *Sep. Sci. Technol.* 32 (1997) 1669–1682.
- [69] A. ZHELEZNOV, D. WINDMOLLER, S. KORNER, K.W. BODDEKER, Dialytic transport of, carboxylic acids through an anion exchange membrane, *J. Membr. Sci.* 139 (1998) 137–143.
- [70] R. WODZKI, J. NOWACZYK, Membrane transport of organics. II. Permeation of some carboxylic acids through strongly basic polymer membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 71 (1999) 2179–2190.
- [71] R. WÓDZKI, J. NOWACZYK, Membrane transport of organics. III. Permeation of some carboxylic acids through bipolar polymer membrane, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2705–2717.
- [72] R. PRASAD, K.K. SIRKAR, Membrane based solvent extraction, in: M.C. Porter (Ed.), *Handbook of Industrial Membrane Technology*, Noyes Publ, Park Ridge, NJ, 1990, pp. 727–763.
- [73] A. KIANI, R. BHAVE, K.K. SIRKAR, Solvent extraction with immobilized interfaces in a microporous membrane, *J. Membr. Sci.* 20 (1984) 125–145.

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

- [87] WAY, J.D., NOBLE, R.D., Facilitated Transport in: Membrane Handbook, New York (1992).
- [88] A.J. DAUGULIS, Integrated reaction and product recovery in bioreactor systems, *Biotechnol. Prog.* 4 (1988) 113.
- [89] B. MATTIASSON, O. HOLST, Extractive Bioconversions, M. Dekker., 1991, p. 328.
- [90] S.R. ROFFLER, T.W. RANDOLPH, D.A. MILLER, H.W. BLANCH, J.M. PRAUSNITZ, Extractive bioconversions with nonaqueous solvents, in: B. Mattiasson, O. Holst (Eds.), *Extractive Bioconversions*, Lund, 1991, p. 133.
- [91] K. SCHUGERL, *Solvent Extraction in Biotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [92] S. SCHLOSSER, Membrane based processes with immobilized interface, in: K. Bako, L. Gubicza, M. Mulder (Eds.), *Integration of Membrane Processes into Bioconversions*, Kluwer Academic, 2000, p.55.
- [93] Š. SCHLOSSER, Pertraction through liquid and polymeric membranes, in: K. BAKO, L. GUBICZA, M. MULDER (EDS), *Integration of Membrane Processes into Bioconversions*, Kluwer Academic, 2000, p.73.
- [94] K. SCHUGERL, Integrated processing of biotechnology products, *Biotechnol. Adv.* 18 (2000) 581.
- [95] J.J. MALINOWSKI, Two-phase partitioning bioreactors in fermentation technology, *Biotechnol. Adv.* 19 (2001) 525.
- [96] O. KEDEM, L. BROMBERG, Ion exchange membranes in extraction processes, *J. Membr. Sci.* 78 (1993) 255.
- [97] Y. ISONO, K. FUKUSHIMA, T. KAWAKATSU, M. NAKAJIMA, New selective perstraction system with charged membrane, *J. Membr. Sci.* 105 (1995) 293.
- [98] Y. ISONO, K. FUKUSHIMA, T. KAWAKATSU, M. NAKAJIMA, Integration of charged membrane into perstraction system for separation of amino-acid derivatives, *Biotechnol. Bioeng.* 56 (1997) 162.
- [99] Š. SCHLOSSER, E. SABOLOVÁ, R. KERTÉSZ, L. KUBIŠOVÁ, Factors influencing transport through liquid membranes and membrane-based solvent-extraction, *J. Sep. Sci.* 24 (2001) 509.

- [100] Š. SCHLOSSER, E. KOSSACZKY, Pertraction through liquid membranes, *J. Radioanalyt. Nuclear Chem.* 101 (1986) 115.
- [101] W.S.W. HO, K.K. SIRKAR (EDS.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 954.
- [102] L. BOYADZHIEV, Z. LAZAROVA, Liquid membranes (liquid pertraction), in: R.D. Noble, S.A. Stern (Eds.), *Membrane Separation Technology, Principles and Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, 1995, p. 718.
- [103] A.M. SASTRE, A. KUMAR, J.P. SHUKLA, R.K. SINGH, Improved techniques in liquid membrane separations—an overview, *Separat. Purif. Methods* 27 (1998) 213.
- [104] S. MAJUMDAR, K.K. SIRKAR, Hollow—fiber contained liquid membrane, in: W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, p. 764.
- [105] K.K. SIRKAR, Hollow fiber-contained liquid membranes for separations—an overview, in: R.A. Bartsch, J.D. Way (Eds.), *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS, 1996, p. 222.
- [106] S. SCHLOSSER, E. SABOLOV´A, Three phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow fibers for pertraction, *J. Membr. Sci.* 210 (2002) 331.
- [107] C. SCHOLLER, J.B. CHAUDHURI, D.L. PYLE, Emulsion liquid membrane extraction of lactic-acid from aqueous-solutions and fermentation broth, *Biotechnol. Bioeng.* 42 (1993) 50.
- [108] A. DEMIRCI, J.C. COTTON, A.L. POMETTO, K.R. HARKINS, P.N. HINZ, Resistance of *Lactobacillus casei* in plastic-composite-support biofilm reactor during liquid membrane extraction and optimization of the lactic acid extraction system, *Biotechnol. Bioeng.* 83.
- [109] M. TERAMOTO, T. YAMASHIRO, A. INOUE, A. YAMAMOTO, H. MATSUYAMA, Y. MIYAKE, 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 (1991) 11.
- [110] C.C. CHAN, J.F. YANG, Separation and concentration of phenylalanine by emulsion liquid membrane in a CSTR extraction process, *Separat. Sci. Technol.* 30 (1995) 3001.
- [111] A.S. KERTES, J.C. KING, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 269–282.

- [112] A.M. EYAL, R. CANARI, pH dependence of carboxylic and mineral acid extraction by amine based extractants: effects of pKa, amine basicity and diluent properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1789–1798.
- [113] G.M. BARROW, E.A. YERGER, Acid–base reactions in non-dissociating solvents. Acetic acid and triethylamine in carbon tetrachloride and chloroform, *Am. Chem. Soc.* 76 (20) (1954) 5211–5216.
- [114] H. REISINGER, C.J. KING, Extraction and sorption of acetic acid at pH above pKa to form calcium magnesium acetate, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1995) 845–852.
- [115] T.H. LO, M.H.I. BAIRD, C. HANSON, *Handbook of Solvent Extraction*, Wiley, 1983.
- [116] H.J. BART, *Reactive Extraction*, Springer, 2001.
- [117] D.G. RETHWISCH, A. SUBRAMANIAN, G. YI, J.S. DORDICK, Enzymefacilitated transport and separation of organic-acids through liquid membranes, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1649.
- [118] D.G. RETHWISCH, S. PARIDA, G. YI, J.S. DORDICK, Use of alcohols as cosolvents in enzyme-facilitated transport of organic-acids through a liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 95 (1994) 83.
- [119] J.L. LÓPEZ, S.L. MATSON, A multiphase/extractive enzyme membrane reactor for production of diltiazem chiral intermediate, *J. Membr. Sci.* 125 (1997) 189.
- [120] X.P. DAI, Z.F. YANG, R.G. LUO, K.K. SIRKAR, Lipase-facilitated separation of organic-acids in a hollow-fiber contained liquid membrane module, *J. Membr. Sci.* 171 (2000) 183.
- [121] E. MIYAKO, T. MARUYAMA, N. KAMIYA, M. GOTO, Enzyme-facilitated enantioselective transport of (S)-ibuprofen through a supported liquid membrane based on ionic liquids, *Chem. Commun.* (2003) 2926–2927.
- [122] E. MIYAKO, T. MARUYAMA, N. KAMIYA, M. GOTO, Transport of organic acids through a supported liquid membrane driven by lipase-catalyzed reactions, *J. Biosci. Bioeng.* 96 (2003) 370.
- [123] O. KEDEM, A.M. EYAL, L. BROMBERG, E. BRESSLER, *Membrane Extraction in the Fermentation of Carboxylic Acids*, Israel Patent No. 101905, 1992.

- [124] A.M. EYAL, E. BRESSLER, Industrial separation of carboxylic and amino-acids by liquid membranes—applicability, process considerations, and potential advantages, *Biotechnol. Bioeng.* 41 (1993) 287.
- [125] J. HARTL, R. MARR, Extraction processes for bioproduct separations, *Separ. Sci. Technol.* 28 (1993) 805.
- [126] P.K. ROYCHOUDHURY, A. SRIVASTAVA, V. SAHAI, Extractive bioconversion of lactic acid, in: A. Fiechter (Ed.), *Downstream Processing Biosurfactants/Carotenoids*, Springer, Berlin, 1995, p. 61.
- [127] R. WODZKI, J. NOWACZYK, Propionic and acetic acid pertraction through a multimembrane hybrid system containing TOPO or TBP, *Separat. Purif. Technol.* 26 (2002) 207.
- [128] J.A. JONSSON, L. MATHIASSEN, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. I. Principles, *Trends Analyt. Chem.* 18 (1999) 318
- [129] J.A. JONSSON, L. MATHIASSEN, Liquid membrane extraction in analytical sample preparation. II. Applications, *Trends Analyt. Chem.* 18 (1999) 325.
- [130] J.A. JONSSON, L. MATHIASSEN, Membrane extraction in analytical chemistry, *J. Separat. Sci.* 24 (2001) 495.
- [131] J.A. JONSSON, L. MATHIASSEN, Membrane extraction techniques for sample preparation, *Adv. Chromatogr.* 41 (2001) 53.
- [132] S. PEDERSEN-BJERGAARD, K.E. RASMUSSEN, T.G. HALVORSEN, Liquid-liquid-extraction procedures for sample enrichment in capillary-zone-electrophoresis, *J. Chromatogr. A* 902 (2000) 91.
- [133] J.A. JONSSON, Membrane extraction for sample preparation—a practical guide, *Chromatographia* 57 (2003) S317.
- [134] K.E. RASMUSSEN, S. PEDERSEN-BIERGAARD, Developments in hollow fibre-based, liquid-phase microextraction, *Trends Analyt. Chem.* 23 (2004) 1.
- [135] Y. SHEN, L. GRONBERG, J.A. JONSSON, Experimental studies on the enrichment of carboxylic-acids with tri-N-octylphosphine oxide as extractant in a supported liquid membrane, *Analyt. Chim. Acta* 292 (1994) 31.
- [136] Y. SHEN, L. STROM, J.A. JONSSON, G. TYLER, 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 (1996) 1163.
- [137] Y. SHEN, V. OBUSENG, L. GRONBERG, J.A. JONSSON, Liquid membrane enrichment for the ion-chromatographic determination of carboxylic-acids in soil samples, *J. Chromatogr. A* 725 (1996) 189.
- [138] G. NILVE, G. AUDUNSSON, J.A. JONSSON, Sample preparation by means of a supported liquid membrane for the determination of chlorophenoxyalkanoic acids, *J. Chromatogr.* 471 (1989) 151.
- [139] M. MATSUMOTO, T. OTONO, K. KONDO, Synergistic Extraction Of Organic Acids With Tri-N-Octylamine And Tri-N-Butylphosphate, *Separat. and Purif. Technol.* 24 (2001) 337–342.
- [140] M. NIITSU, T. SEKINE, Solvent extraction equilibria of acids. VI. The extraction of several mono- and dicarboxylic acids with trioctylphosphine oxide in hexane, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 705.
- [141] M. MATSUMOTO, S. YUBA, K. KONDO, Synergistic extraction of lactic acid with tri-n octylamine and tri-n-butylphosphate, *J. Chem. Eng. Jpn.* 31 (1998) 996.
- [142] A.S. KERTES, C.J. KING, Extraction chemistry of fermentation products carboxylic acids, *Bioeng. Biotechnol.* 28 (1986) 269.
- [143] L'. KUBI ŠOVÁ, Š. SCHLOSSER, Pertraction and extraction of lactic acid in hollow-fibre contactors, in: *Proceedings of 12th International Congress Chisa 96*, full paper No. P3.83, Praha, Czech Republic, August 25–30, 1996, p. 1.
- [144] Z. GU, B.A. GLATZ, C.E. GLATZ, Propionic-acid production by extractive fermentation. I. Solvent considerations, *Biotechnol. Bioeng.* 57 (1998) 454.
- [145] R. LÉON, F. MOLINARI, D.M.F. PRAZERES, J.M.S. CABRAL, Organic media selection for the extraction of α -hydroxyisobutyric acid produced by microbial biotransformation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75 (2000) 617.
- [146] A.S. KERTES, C.J. KING, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnol. Bioeng.* 28 (1986) 269.
- [147] J.A. TAMADA, A.S. KERTES, C.J. KING, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 1. Equilibria and law of mass action modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1319.

- [148] J.A. TAMADA, C.J. KING, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 3. Effect of temperature, water coextraction and process considerations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1333.
- [149] J.A. TAMADA, A.S. KERTES, C.J. KING, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 2. Chemical interactions and interpretation of data, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1327.
- [150] Y.P. Wang, L.E.K. Achenie, Computer aided solvent design for extractive fermentation, *Fluid Phase Equilib.* 201 (2002) 1.
- [151] BAL, M., Seyreltik Sulu Çözeltilerden Destekli Sıvı Membran Prosesi ile Bakırın Ekstraksiyonu, Yüksek Lisan Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 2006
- [152] MANZAK, A, Emülsiyon Tipi Sıvı Membranlarla Laktik Asidin Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 2004
- [153] YILDIRIM, M. ERCENGİZ , “Bazı organik madde-su karışımlar azeotropik ve özütlemeli damıtma yöntemleriyle organik maddelerin ayrılması”, 2001
- [154] S. SCHLOSSER, R. KERTÉSZ, J. MARTÁK, Recovery and Separation of Organic Acids by Membrane-Based Solvent Extraction and Pertraction an Overview with a Case Study on Recovery of MPCA, *Separation and Purification Technology* 41 (2005) 237–266.
- [155] RONALD E. TERRY, NORMAN N. LI AND W.S. HO, Extraction of Phenolic Compounds and Organic Acids by Liquid Membranes, (1981)
- [156] BRIEN, D.J.O., SENSKE, G.E., Separation and Recovery of Low Molecular Weight Organic Acids by Emulsion Liquid Membranes, *Sep.Sci.Technol*, 24(9&10), 617-628, 1989
- [157] CC WANG, AL BUNGE, Multisolute Extraction of Organic Acids by Emulsion Liquid Membranes. I. Batch Experiments and Models, *J. Membr. Sci*, 1990
- [158] THOMAS KIRSCH, HORST ZIEGENFUG, GERD MAURER, Distribution of Citric, acetic and oxalic Acids Between Water and Organic Solutions Of Tri-N-octylamine, *Fluid Phase Equilibria* 129 (1997) 235–266
- [159] PAULA J. MOON, SATISH J. PARULEKAR, SHIH-PERNG TSAI, Competitive Anion Transport in Desalting of Mixtures of Organic Acids by Batch Electrodialysis, *J. of Mem. Sci.* 141 (1998) 75–89

- [160] XIAOYAN WANG, DAWEN KOU, SOMENATH MITRA, Continuous, on-Line Monitoring of Haloacetic Acids Via Membrane Extraction, *J. of Chromatogr. A*, 1089 (2005) 39–44.
- [161] XINCHANG SHAN, WEI QIN, YOUYUAN DAI, Dependence of Extraction Equilibrium of Monocarboxylic Acid from Aqueous Solutions on the Relative Basicity of Extractant, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 2574–2581
- [162] ZDENĚK PALATÝ, ALENA ŽÁKOVÁ, PAVEL PRCHAL, Continuous Dialysis of Carboxylic Acids. Permeability of Neosepta-AMH Membrane, *Desalination* 216 (2007) 345–355.
- [163] GUOHUA ZHAO, JING-FU LIU, MARGARETA NYMAN, JAN ÅKE JÖNSSON, Determination of Short-Chain Fatty Acids in Serum by Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Extraction Coupled with Gas Chromatography, *J. of Chromatog. B*, 846 (2007) 202–208.
- [164] HANO, T., OHTAKE, T., MATSUMATO, M., SASAKI, K., HORI, F., KAWANO, Y., Separation and enrichment of Fermented Organic Acids by Liquid Surfactant Membranes, *Proc. Symp. Solvent Extraction 1989*, Sedai, 9–11 Nov.1989
- [165] TAMATA, J.A, KERTES, A.S., KING, Extaction of Carboxylic Acids with Amine Extractants, 1. Equilibria and Law of Mass Action Modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1319-1326, 1990
- [166] YANG, S.T., WHITE, S.A.,HSU, S.T., Extraction of Carboxylic Acids with Tertiary and Quaternary Amines: Effect of pH, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30,1335-1342, 1991

ÖZGEÇMİŞ

Melek SÖNMEZOĞLU, 05.01.1979 da Bursa' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa'da tamamladı. 1998 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Bilecik Meslek Yüksekokulu Kimya Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2003 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne başladı ve 2006 yılında da buradan Kimya Bölüm mezunu olarak mezun oldu. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek lisans Programına başladı ve halen devam ediyor.