

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

**SULU ÇÖZELTİLERDEN OKSALİK ASİDİN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE EKSTRAKSİYON VERİMİNİN
YAPAY SİNİR AĞLARIYLA İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet İNAL

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

Eylül 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİLERDEN OKSALİK ASİDİN SIVI
MEMBRAN PROSESİYLE EKSTRAKSİYON VERİMİNİN
YAPAY SİNİR AĞLARIYLA İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mehmet İNAL

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

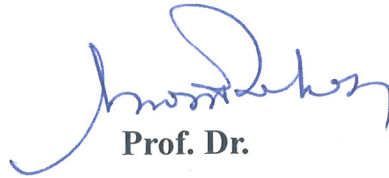
Bu tez 29 / 09 / 2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr.

Aynur MANZAK

Jüri Başkanı



Prof. Dr.

Murat TEKER

Üye



Doç. Dr.

Nil TOPLAN

Üye

TEŞEKKÜR

Çalıőmamda her türlü yardımını esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Aynur MANZAK'a sonsuz saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Sakarya Üniversitesiinden Sayın Prof.Dr. Abdil Özdemir ve Yrd.Doç.Dr. Murat Yıldız ve Doç.Dr. Emrah Doğan ve Harran Üniversitesi Kimya Bölümü hocalarıma da teşekkür ediyorum.

Bu çalışmamı; hayatımın her alanında beni yalnız bırakmayan ve hayır dualarını eksik etmeyen aileme, 7 gün 24 saat ülkenin huzuru ve güveni için hayatları pahasına görev yapan bünyesinde görev yaptığım Emniyet Teşkilatı Personellerine, yol arkadaşım eşim Arzu İNAL'a ve yavrumuz Enis Halid İNAL'a hediye ediyorum.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ORGANİK ASİTLER	5
2.1. Dikarboksilik Asitler	5
2.2. Oksalik Asit	8
2.3. Oksalik Asidin Özellikleri	9
2.4. Oksalik Asidin Kullanım Alanları	10
2.5. Oksalik Asidin Üretimi.....	10
BÖLÜM 3.	
YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC).....	11
3.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Cihazı	12
3.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Avantajları	13
3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Dezavantajları	14
3.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin Uygulama Alanları	14

BÖLÜM 4.	
EKSTRAKSİYON	16
4.1. Ekstraksiyon Çeşitleri	17
4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon	17
4.1.2. Katı-sıvı ekstraksiyon	18
4.1.2.1. Soxhlet ekstraksiyon cihazı.....	18
BÖLÜM 5.	
SIVI MEMBRAN PROSESLERİ.....	19
5.1. Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları	20
5.2. Sıvı Membran Teknikleri.....	21
5.2.1. Bulk tipi sıvı membranlar	22
5.2.2. Emülsiyon tipi sıvı membranlar	23
5.2.3. Destekli sıvı membranlar	25
5.3. Emülsiyon Formülasyonu ve Kararlılığı	28
5.3.1. Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün Seçimi	28
5.3.2. Sürfaktan etkisi	29
5.3.3. Sıvı membran proseslerinde kullanılan taşıyıcının seçimi	30
5.3.4. Ekstraktant etkisi	30
5.4. Sıvı Membran Uygulamaları	31
5.4.1. Sıvı membranlar ile atık su arıtımı	32
BÖLÜM 6.	
MATERYAL VE METOD	35
6.1. Kimyasal Malzemeler	35
6.2. Deneysel Metod	36
6.2.1. Emülsiyon tipi sıvı membranların hazırlanışı.....	36
6.3. Ekstraksiyon Mekanizması	38
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL BULGULAR	39
7.1. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (TOPO ile).....	39

7.2. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (TBP ile).....	41
7.3. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Amberlite LA-2 ile)	43
7.4. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 300 ile)	45
7.5. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Kerosen ile)	47
7.6. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Toluen ile)	48
7.7. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Escaid 100 ile).....	51
7.8. Sıyırma Çözültisi Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi	53
7.9. Yüzey Aktif Madde (Span 80) Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi	55
7.10. Besleme Çözültisi pH' sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi	57
7.11. Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Amberlite LA-2 ile Escaid 100).....	59
7.12. Sıyırma Çözültisi Na ₂ CO ₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi Amberlite LA-2 ile Kerosen).....	61
7.13. Taşıyıcı Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Escaid 100 ile).....	63

BÖLÜM 8.

YAPAY SİNİR AĞLARI VE UYGULANMASI	65
8.1. Nöral Ağlar	65
8.2. Ağ Hesaplamaları.....	67
8.2.1. Öğrenme	67
8.2.1.1. Danışmanlı öğrenme	67
8.2.1.2. Danışmansız öğrenme.....	67
8.2.2. Hatırlama	67
8.3. Ağ Yapıları	68
8.3.1. İleri beslemeli YSA	68
8.3.1.1. Bunak hücreler	68
8.3.1.2. ADALİNE	68
8.3.1.3. Bacpropagation ağları	70
8.3.2. Geri beslemeli YSA	71
8.3.2.1. Kohonen ağları.....	71

8.3.2.2. Hopfield ağları	72
8.4. Yapay Sinir Ağlarının Uygulanması	73
BÖLÜM 9.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	86
KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ	95

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

OA	: Oksalik asit
TOA	: Tri oktil amin
ADALİNE	: ADAptive LINear Element
YSA	: Yapay Sinir Ağlar
MADALINE	: Many ADAptive LINear Element
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 sıyrıcı
L/L	: Sıvı/Sıvı
MHS	: Multimembran hibrit system
EXT	: Ekstraksiyon
PT	: Pertraksiyon
ILM	: Sabitlenmiş (hareketsizleştirilmiş) sıvı membran
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
TBP	: Tri butil fosfat
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 konsantrasyon, (-)
C	: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki konsantrasyon
C _o	: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki konsantrasyon
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
A	: Nöral Ağlardaki girdi ünitesinin nöron sayısı
α	: Momentum

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Oksalik asidin molekül şekli.....	8
Şekil 3.1.	HPLC cihazının şematik gösterimi.....	12
Şekil 5.1.	Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları.	21
Şekil 5.2.(a)	Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (a) U-tüpü (Schulmann köprüsü).....	22
Şekil 5.2.(b)	Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (b) Düz düşey ayırma duvarlı.....	22
Şekil 5.2.(c)	Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (c) Deney şişesi içinde deney şişesi tipi.....	22
Şekil 5.2.(d)	Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (d) Eşmerkezli Halka..	22
Şekil 5.3.(a)	Sıvı membranlar için basit konfigürasyon (a) U-tüpü.....	23
Şekil 5.3.(b)	Sıvı membranlar için basit konfigürasyon (a) Eşmerkezli halka	23
Şekil.5.4.	Emülsiyon tipi sıvı membran.....	24
Şekil 5.5.	Çapraz faz akışlı hallow fiber iletkeni.....	26
Şekil 5.6.	Destekli sıvı membran.....	27
Şekil 5.7.(a)	Emülsiyon tipi sıvı membran tipleri (ELM).....	27
Şekil 5.7.(b)	Destekli sıvı membran (SLM).....	27
Şekil 6.1.	Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları...	36
Şekil 6.2.	Emülsiyon hazırlanması	37
Şekil 6.3.	Emülsiyonda kütle transferi	37
Şekil 7.1.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (TOPO ile).....	40
Şekil 7.2.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (TBP ile).....	42
Şekil 7.3.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Amberlite LA-2 ile).....	44
Şekil 7.4.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Alamine 300 ile)	46
Şekil 7.5.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Kerosen' ile).....	48
Şekil 7.6.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Toluen ile).....	50

Şekil 7.7.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Escaid 100 ile).....	52
Şekil 7.8.	Sıyırma çözeltisi Na ₂ CO ₃ konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	54
Şekil 7.9.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	56
Şekil 7.10.	Besleme çözeltisi pH' nın ekstraksiyon hızına etkisi.....	58
Şekil 7.11.	Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi (Amberlite LA-2 ile Kerosen).....	60
Şekil 7.12.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi (Amberlite LA-2 ile Kerosen).....	62
Şekil 7.13.	Ekstraktant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi.....	64
Şekil 8.1.	Biyolojik Nöron.....	66
Şekil 8.2.	Yapay sinir ağ modeli.....	66
Şekil 8.3.	Bunak hücre modeli.....	68
Şekil 8.4.	ADALINE modeli.....	69
Şekil 8.5.	Perception modeli	69
Şekil 8.6.	AND mantıksal ifadedi MADALINE modeli.....	69
Şekil 8.7.	Backpropagation ağları.....	71
Şekil 8.8.	Backpropagation ağlarında kullanılan bazı fonksiyon tipleri a) Eşik fonksiyonu b) Sigmoidal fonksiyon.....	71
Şekil 8.9.	Kohonen ağları.....	72
Şekil 8.10.	Regresyon doğrusu.....	76
Şekil 8.11.	Eğitim, doğrulama ve test hata çubukları.....	77
Şekil 8.12.	(a).(b) Eğitim ve test verileri için tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması.....	77
Şekil 8.13.	YSA mimarisi (Çözücü Madde; Kerosen Toluene, Escaid 100. Taşıyıcı Madde; TOPO, TBP, Amberlite LA2,.....	78
Şekil 8.14.	YSA modelin eğitim aşaması.....	78
Şekil 8.15.	Regresyon doğrusu.....	79
Şekil 8.16.	Eğitim, doğrulama ve test hata çubukları	80
Şekil 8.17.	YSA tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması	80
Şekil 8.18.	YSA tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması (İlk 30 veri için).....	81

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Temel dikarboksilik asitlerin özellikleri.....	6
Tablo 2.2.	Oksalik asidin özellikleri.....	9
Tablo 2.3.	Oksalik asidin spesifikasyonları.....	9
Tablo 3.1.	HPLC Uygulama Alanları.....	15
Tablo 5.1.	Sıvı membranlarla giderimi çalışılmış olan maddeler ve giderim verimleri.....	34
Tablo 6.1.	Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri.....	36
Tablo 7.1.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (TOPO ile).....	39
Tablo 7.2.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (TBP ile).....	41
Tablo 7.3.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Amberlite LA-2 ile)	43
Tablo 7.4.	Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi (Alamine 300 ile).....	45
Tablo 7.5.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Kerosen ile).....	47
Tablo 7.6.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Toluen ile).....	49
Tablo 7.7.	Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi (Escaid 100 ile).....	51
Tablo 7.8.	Sıyırma çözeltisi Na ₂ CO ₃ konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	53
Tablo 7.9.	Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi	55
Tablo 7.10.	Besleme çözeltisi pH' nın ekstraksiyon hızına etkisi.....	57
Tablo 7.11.	Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi Amberlite LA-2 ile Kerosen).....	59
Tablo 7.12.	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi Amberlite LA-2 ile Kerosen).....	61
Tablo 7.13.	Ekstraktant konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi.....	63
Tablo 8.1.	Yaygın transfer fonksiyonları.....	73
Tablo 8.2.	YSA modelinde kullanılan deneysel verilerin istatistik analizi....	75
Tablo 8.3.	YSA modelin eğitim aşaması verileri.....	79
Tablo 8.4.	Deneysel verimler ile YSA tahmin verimi veri setleri.....	81
Tablo 9.1.	Çözücülerin bazı özellikleri.....	86

ÖZET

Anahtar kelimeler: Emülsiyon tipi sıvı membranlar; ekstraktant; sıyırma çözeltisi; yapay sinir ağları; Amberlite LA-2

Son 30 yıldır emülsiyon tipi sıvı membranlarla ilgili çalışmalar yapılmakta olup günümüzdeki en avantajlı ayırma tekniklerinden birisidir. Biyosentetik ürünlerin (Antibiotikler, amino asitler ve karboksilik asitler) ayırımı, metalurjik ve nükleer endüstri atıklarından metallerin geri kazanımı önemli uygulamalardır. Bu çalışmada; sulu çözeltilerden oksalik asit ekstrakte edilmiştir. Emülsiyon tipi sıvı membranlar kullanılmıştır. Bu sistemde çözücü olarak (Escaid 100, Toluene ve Kerosen), yüzey aktif madde (Span 80) ve taşıyıcı (Alamine 300, Amberlite LA-2, TOPO ve TBP) ve Na_2CO_3 sıyırma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Optimum çalışma koşullarını bulmak için, çözücü ve ekstraktant maddesinin türü, besleme çözeltisi karıştırma hızı, ekstraktant konsantrasyonu, besleme çözeltisinin pH' ı, sıyırma çözeltisi konsantrasyonu, yüzey aktif madde konsantrasyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler Yapay Sinir Ağlarına (YSA) uygulanmıştır.

INVESTIGATION OF THE OXALIC ACID EXTRACTION EFFICIENCY BY LIQUID MEMBRANE FROM AQUEOUS SOLUTION USING ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS

SUMMARY

Keywords: Emulsion type liquid membranes; extractant; stripping solution; ANN; Amberlite LA-2

Emulsion liquid membranes have been studied for since the last thirty years. It is one of the most advantageous techniques of separation at the present. Biosynthetic products separation (antibiotics, amino acids, and carboxylic acids), metals recovery from hydrometallurgical and nuclear industry wastes is important applications. In the present work, oxalic acid was extracted and concentrated from aqueous solutions. The emulsion type liquid membrane was used. This system consists of a diluent (Escaid 100, Toluene and Kerosene) a surfactant (Span 80) and an extractant (Alamine 300, Amberlite LA-2, TOPO, and TBP) and Na_2CO_3 were used as a stripping solution. In order to find an optimal operating condition, we investigated the effects of various experimental variables, such as type of diluent and extractant, mixing speed of feed solution, extractant concentration, feed solution pH, stripping solution concentration, surfactant concentration. It was applied to Artificial Neural Networks (ANN).

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknoloji ile orantılı olarak hem su ihtiyacı artmış hem de sınırlı miktardaki su kaynakları daha çok kirlenmeye başlamıştır. Bu kirlilik bazı yer ve zamanlarda öyle boyutlara gelmiştir ki yer altı ve atmosferdeki su döngüsünde; su rezervlerinin yok olması, zehirli hale gelip toplu canlı ölümlerine sebep olması, asit yağmurları vs. gibi çok vahim sonuçlara yol açmıştır. Buna bağlı olarak atık suların arıtılması ve atık maddeleri geri kazanma işlemleri için çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalara günümüzde de yoğun çabalar sarf edilmektedir. Batılı ülkelerde uzun zamandan beri ülkemizde ise son yıllarda önem verilmeye başlayan çevre koruma tedbirleriyle endüstriyel atıkların geri kazanımı konusunda ağır yaptırımli yasal zorunluluklar oluşturmuşlardır.

Endüstriyel atıklar evsel atıklara oranla çok daha büyük tehlike oluştururlar ve içerik olarak da çok geniş bir alana sahiptirler. Toksik, patlayıcı, yanıcı ya da tahriş edici, zehirleyici gibi özelliklerdeki metal ve ağır metaller, boya, ilaç, tekstil, petrokimya, rafineri, siyanür, organik asit ve peroksit atıkları gibi atıkları ihtiva edebilirler. Bu maddelerin temizlenmesi için karbon, reçineler, uçucu kül, jeller, silikat, kül, talaş, saman, çeşitli bitki türleri, zeolitler ve son zamanlarda yaygın ve etkili şekillerde çeşitli tür ve özellikteki membranlar kullanılmaktadır.

Membran iki yığın faz arasında yer alan yarı geçirgen özellikteki ara fazdır. Bariyer görevi gören ve çok spesifik özellikteki bu yarı geçirgen faz moleküllerin membran içindeki hareketleri sınırlandırabilir yada kolaylaştırabilir. Membran faz; gözeneksiz katı, gözeneklerinde bir akışkan (sıvı veya gaz) taşıyan mikro veya makro gözenekli katı, ikinci bir fazlı ya da fazsız sıvı faz veya jel hallerinden biri yada bunların bir kombinasyonu şeklinde de olabilmektedir.

Sıvı membranlar; polimer destekli, bulk tipi ve emülsiyon tipi sıvı membranlar olmak üzere 3' e ayrılırlar. Membranlar, katı ve sıvı olarak incelenebilir. Membranların; maddeleri, gazlardan ve sıvı karışımlardan ayrıştırması ve zenginleştirilmesi kısmen mümkün olmuştur. Ayrıştırma proseslerinin genel anlayışıyla karşılaştırıldığında membran prosesleri aşağıdaki nitelikleri içerirler.

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

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

1. Besleme ara yüzeyinde sorpsiyon
2. Taşıyıcı ile kompleksleşme reaksiyonu
3. Membran boyunca taşıyıcı/çözünen madde kompleksinin difüzyonu
4. Geçiş ara yüzeyinde bozunma reaksiyonu
5. Çözünenin desorpsiyonu

Bu döngü tamamlandıktan sonra taşıyıcı besleme ara yüzeyinde daha fazla molekülle kompleks oluşturmak için geriye difüzlenir. Karşıt transfer mekanizmasıyla konsantrasyon gradiyentlerine bağlı olarak bir bileşiğin geçirilmesi mümkün olur. Bu sistem aynı toplam yüklü iki iyonun karşı yöne transferi durumunda meydana gelir [2].

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

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

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

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 [3].

Bazı karboksilik ve amino asitler nispeten büyük miktarda sentez veya fermantasyon ile elde edilmektedir. Sulu çözeltilerden elde edilen bu asitler, aşırı reaktiflerden (veya fermantasyon halinde substrat ve besin maddeleri), besleme akımı ile giren

safsızlıklardan ve yan ürünlerden ayrılmak zorundadırlar. İyon değiştirme ile ayrılması daha kolay olan tuz veya esterler gibi türevlerin teşkilinde, yeniden kristallendirme, kromotografi, adsorpsiyon, filtrasyon, evaporasyon, ters osmoz, elektrodializ v.s. gibi çeşitli ayırma metodlarından faydalanılmaktadır [4].

İnsanoğlu varlığının başlangıcından beri yeryüzünde gördüğü ve işlerinde kolaylık sağlayacağını düşündüğü canlı yada cansız varlıkların özelliklerini taklit etme gereksinimi duymuştur. Bu ihtiyaç gelişen teknolojiyle daha kapsamlı ve moleküler düzeylere incek kadar ilerleme sağlamıştır. Bu çalışmaların son ürünlerinden biri olan yapay sinir ağları (YSA), insan beyninin çalışma prensibini kendine model edinmiş yapay sistemlerdir. YSA: ekonomi, iktisat, endüstri mühendisliğinde otomasyonda, elektronik mühendisliğinde elektronik devre tasarımında, bilgisayar mühendisliğinde, tıp alanında, çeşitli zeka problemlerinin çözümünde, optik algılamada, nesne tanımlama gibi alanlarda uygulamaları mevcuttur. Ayrıca son zamanlarda kimya alanında da oldukça ilgi duyulmaktadır. Çalışmamızda YSA modellemesinde; yaptığımız deney giriş çıkış verilerinin bir kısmı programda eğitim safhasında geri kalan kısmı ise programın deneme kısmında kullanılmıştır.

BÖLÜM 2. ORGANİK ASİTLER

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

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

Bazı organik asitler ve buldukları yerler; [5]

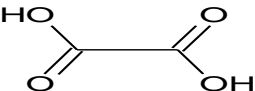
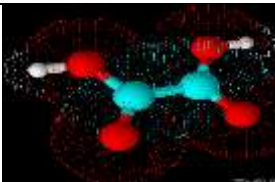
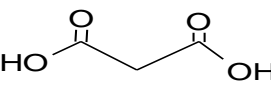
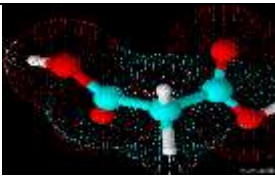
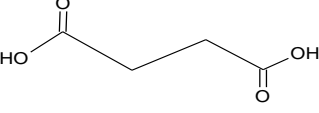
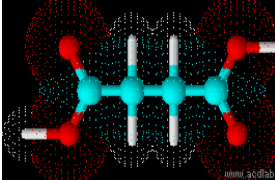
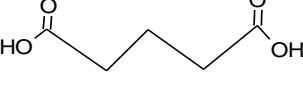
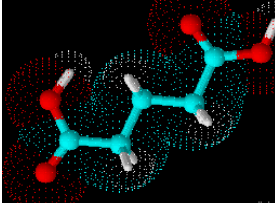
Formik Asit: Karıncada,	Asetik Asit: Sirkelerde,	Süksinik Asit: Bitkilerde,
Malik Asit: Elmada,	Laktik Asit: Yoğurtta,	Sitrik Asit: Limonda,
Tartarik Asit: Üzümde,	Bütirik Asit: Tereyağında,	Karbonik Asit: Gazozda

2.1. Dikarboksilik Asitler

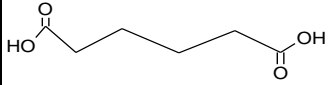
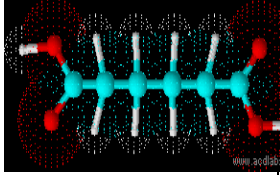
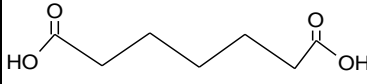
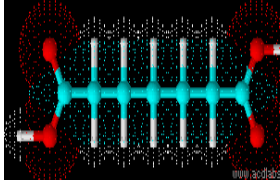
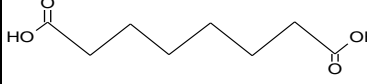
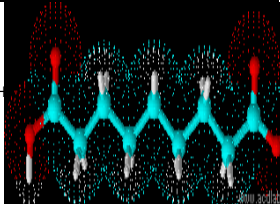

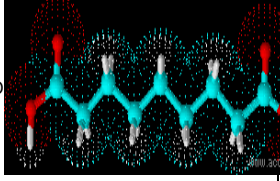

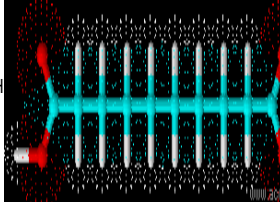
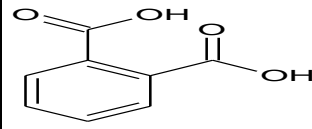
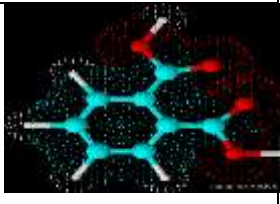
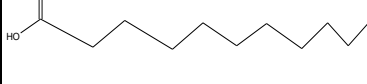
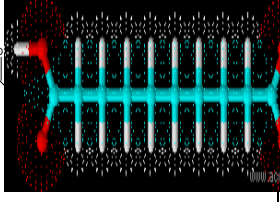
İki karboksilik asit fonksiyonel grubu olan organik bileşiklerdir. Dikarboksilik asit için moleküler formüllerde bu gruplar çoğu zaman HOOC-R-COOH olarak yazılır, burada R genelde bir alkil, alkenil veya alkinil gruptur. Dikarboksilik asitler naylon ve polietilen tereftalat gibi kopolimerler hazırlamak için kullanılırlar. Genelde dikarboksilik asitler monokarboksilik asitlerle aynı kimyasal davranışları ve

tepkimleri gösterirler. İkinci karboksil grubunun iyonlaşması birincisinden daha zor olur. Bunun nedeni çift yüklü bir anyondan bir hidrojen iyonunun ayrışmasının tek yüklü bir anyondan ayrışmasına kıyasla daha fazla enerji gerektirmesidir. İki karboksil gruptan biri bir aldehit grubu ile yer değişirse ortaya çıkan bileşik bir "aldehit asit" olarak adlandırılır. Tablo 2.1. de dikarboksilik asitlerin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Temel dikarboksilik asitlerin özellikleri [6-8].

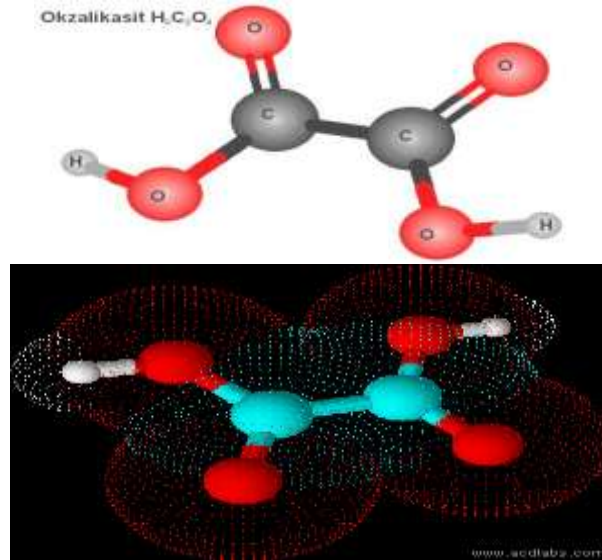
Genel ismi	IUPAC ismi	Kimyasal Formülü	Yapısal formülü	Üç Boyutlu Şekli
Oksalik asit	Etandioik asit	HOOC-COOH		
Malonik asit	Propandioik asit	HOOC-(CH ₂)-COOH		
Süksinik asit	Butandioik asit	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH		
Glutarik asit	Pentandioik asit	HOOC-(CH ₂) ₃ -COOH		

Tablo 2.1. Temel dikarboksilik asitlerin özellikleri [6-8] (Devamı)

Adipik asit	Heksandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$		
Pimelik asit	Heptandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$		
Suberik asit	Oktandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$		
Azelaik asit	Nonandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		
Sebask asit	Dekandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$		
Ftalik asit	benzen-1,2-dikarboksilik asit	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$		
Azelaik asit	Dekandioik asit	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		

2.2. Oksalik Asit

Formülü HOOC-COOH olan, karboksilli diasitler dizisinden ilk asittir. Bazı oksalatlar gibi, oksalik aside de bitki evreninde (kuzukulağı, ıspanak, domates, ravent bitkisi) çok yaygın olarak rastlanır. Özellikle sodyum tuzu halinde ıspanakta bulunur. Kalsiyum oksalat en çok karşılaşılan tuzlarından olup vücutta üriner sistemde böbreklerde birikmeye yol açarak böbrektaşı oluşmasında baş rolü oynar. Tüm bitkilerde üretilen metabolizma artıdır. Asidin kalsiyum ile tuzu oluşturularak bitkiye zararsız hale getirilir. Oluşan kalsiyum oksalat kristallerine billur adı verilir. Domateste bolca bulunur. Peynirle birlikte domates yendiğinde kalsiyum emilmesini azaltır. Ayrıca insan vücudu hücrelerinde doğal olarak oluşur. Oksalik asit içeriği yüksek ürünlerin tüketimi özellikle kalsiyum eksikliği olmak üzere beslenme eksikliğiyle sonuçlanır. Oksalik asit güçlü bir asittir. Suda, alkol ve eterde çözünür. Yüksek dozları ölümcüldür. Diyetle oksalik asit ve oksalatların yüksek düzeyleri sindirim sisteminin irritasyonuna önderlik eder (özellikle mide ve böbrek). Oksalik asit ve oksalatlar böbrek taşlarını oluşturabilirler. Şekil 2.1’de oksalik asidin molekül yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Oksalik asidin molekül şekli [8]

2.3. Oksalik Asidin Özellikleri

Oldukça higroskopik yani havadan nem kapma özelliği olduğu için ticari olarak genelde dihidrat yani $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ halinde satılır. Renksiz, kokusuz kristal ya da toz halindedir [9].

Oksalik asit, kapalı formülü $H_2C_2O_4$. Sistemik adlandırma ile etandioik asit denir ve pK_{a1} 'i 1.46, pK_{a2} 'si 4.40 dır. Organik asitler için biraz yüksek pKa değerine sahip denilebilir. Sulu çözeltilerden, erime noktası $101,5^\circ C$ olan renksiz, prizmatik, dihidrat (iki sulu) kristaller verecek şekilde kristallenir. Özellikle karbon tetraklorür beraberliğinde, ısıtma ile susuz kristaller (erime noktası $189,5^\circ C$) elde edilir. Oksalik asit, su ve alkolde hızla, eterde ise yavaşça çözünür. Tablo 2.2 ve Tablo 2.3' te sırasıyla oksalik asidin özellikleri ve bazı spesifikasyonları verilmiştir.

Tablo 2.2. Oksalik asidin özellikleri

Kimyasal Adı	Etandionik asit, dihidrat; oksalik asit dihidrat
Yapısal Formülü	$C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$
Kimyasal Formülü	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$
Molekül Ağırlığı	126.07 g/mol
Ergime Noktası	$101^\circ C$
Kaynama Noktası	$149-160^\circ C$ (Ayrışma)

Tablo 2.3. Oksalik asidin spesifikasyonları [10]

Spesifikasyonlar	
Ağır metaller	< % 0,002
Demir içeriği	< % 0,005
Oksalik asit saflığı	> % 99,2
Suda çözünmeyen madde	< % 0,012
Sülfat külü	< % 0,05

2.4. Oksalik Asidin Kullanım Alanları

Tüm bitkilerde üretilen metabolizma artığıdır. Asidin kalsiyum ile tuzu oluşturularak bitkiye zararsız hale getirilir. Oluşan kalsiyum oksalat kristallerine billur adı verilir. Toksin olarak doğada birçok bitkide (kabak, ıspanak, marul, elma, bezelye, kakao, patates, karabiber, çay, fındık, çilek, badem, patlıcan vs.) bol miktarda bulunur. İnsan vücudunda C vitamininin yani askorbik asidin iç yıkımı (metabolizması) sonucu az miktarda oluşur. Kalsiyum, demir gibi birçok metalle yaptığı oksalat tuzları az çözünür olduğu için vücut için zararlıdır. Vücuda herhangi bir şekilde fazla alınımı böbrek taşı üretimine yaptığı katkıdan dolayı kalsiyum eksikliğine neden olur. Bu nedenle böbrek hastalarının yukarıda sayılan bitkileri fazla tüketmemesi önerilir. Fazla alımının vücuda zararı sadece böbrek taşı oluşumu olarak değil sindirim sistemine, özellikle de mide ve böbreklere tahriş edici etkisi vardır [11].

Dihidrat (iki sulu) oksalik asit, titrasyon standardı olarak alkalimetri ve manganometride, keza kalsiyumun kantitatif analizinde ve nadir toprak metallerinin ayrılmasında kullanılır. Endüstride oksalik asit ve antimonlu tuzları, tekstil boyamada mordan olarak kullanılır. Dericilikte wet-blue derilerin kromunun yüzeysel olarak sökülmesinde kullanılır. Oksalik asit, otomobil radyatörlerinin temizlenmesinde kullanılan ürünlerin başlıca bileşenidir Boyacılıkta, bir aşındırıcı olarak kullanılır. Oksalik asitten ayrıca, şapka yapımında kullanılan samanların hazırlanmasında renk giderici olarak yararlanılır. Seyreltik çözelti halindeki oksalik asit, bakır gereçlerin (bakır suyu) temizlenmesinde de kullanılır [12-15]. Ayrıca fotoğraf için indirgenme ajanı ve mürekkep uzaklaştırıcı olarak kullanılmaktadır.

2.5. Oksalik Asidin Üretimi

Oksalik asit, ticari olarak sodyum formiyattan (H-COONa) elde edilir. Bunun için sodyum formiyat, sodyum hidroksitle hızlı bir şekilde, 360°C ' ye kadar ısıtılır; reaksiyona göre, oksalik asidin sodyum tuzu elde edilir. Buna kireç sütü ilavesiyle kalsiyum oksalat, sonra sülfürik asit muamelesiyle oksalik asit ele geçer [12]. Oksalik asit kararsız bir yapıdadır. Değişik katalizörler ile tepkimeye sokulursa değişik ürünler verir.

BÖLÜM 3. YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ

Günümüzde laboratuvarlarda bütün analitik ayırma teknikleri arasında en yaygın kullanılan yüksek performanslı sıvı kromatografî yöntemidir. Bu yöntemin yaygın olmasının sebepleri, duyarlılık, doğruluk, kesinlik ve seçicilik gibi özelliklerinin yüksek ve kantitatif analizlere kolaylıkla uyarlanabilir olmasıdır.

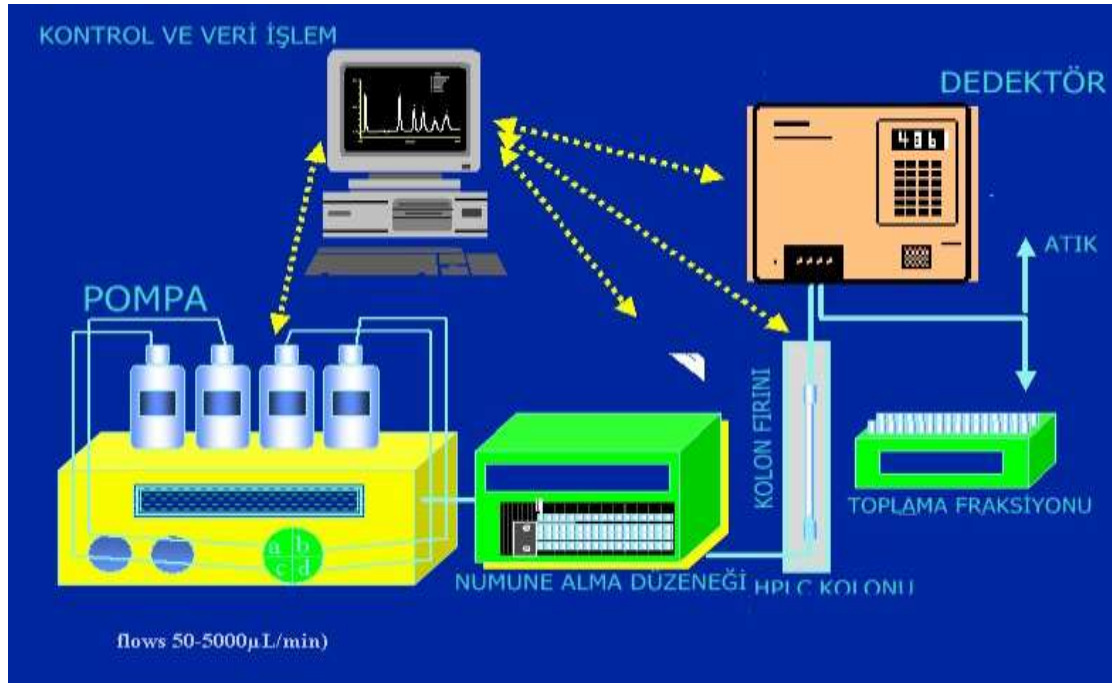
Özellikle uçucu olmayan türlerin veya sıcaklıkla kolayca bozulabilen türlerin rahatlıkla ayrılmasına uygun olup ayrıca sanayinin, birçok bilim dalının ve halkın birinci derecede ilgi gösterdiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilir olması da yaygın kullanılmasına büyük etkenlerdir. Maddelere örnek olarak; amino asitler, proteinler, nükleik asitler, hidrokarbonlar, karbonhidratlar, ilaçlar, uyuşturucu ilaç, zehir ve narkotikler, terpenoidler, pestisitler, antibiyotikler, steroidler, halkalı aromatikler, boyalar, metal-organik türler, çeşitli organik bileşikler sayılabilir [13-14].

Tanecik büyüklükleri ve polariteleri gibi özellikleri farklı ve çözücünün içinden kolaylıkla geçebileceği gözenek büyüklüğüne sahip olan katı bir destek maddesine (Genellikle silika ve alümina kullanılır) sahip bir kolon içerisinde hareket kabiliyetlerine bağlı olarak bir karışımındaki maddeleri birbirinden ayırmak mümkün olabilmektedir. Kolon destek maddesinin tanecik boyutu küçüldükçe çözücünün hareket edebileceği gözenek büyüklüğü de küçülmektedir. Hareketli fazın katı destek maddesi üzerinden kolaylıkla hareketini sağlayabilmek için uygun basıncın uygulanması gerekmektedir. Bu ihtiyaçtan dolayı yüksek performans sıvı kromatografisi (HPLC) geliştirilmiştir.

Yüksek performanslı sıvı kromatografisinde hareketli faz sıvı, durgun faz ise katı veya katı destek maddesi üzerine tutturulmuş sıvı fazdır.

3.1. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) Cihazı

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi cihazı, kendine özgü işlemlere sahip olup Şekil 3.1 de gösterildiği gibi pompa, enjektör, kolon, dedektör, ve kaydedici olmak üzere beş ana bölümden oluşan bir sistemdir.



Şekil 3.1. HPLC cihazının şematik gösterimi

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

Sabit bileşimde tek bir çözücü kullanılarak yapılan ayırma izokratik elüsyon olarak adlandırılır. Sisteme gönderilen hareketli faz bileşiminin veya akış hızının zamanla sürekli veya kesikli olarak değiştirilmesi ile yapılan ayırma işlemine gradient elüsyon denir. Elüsyon başladıktan sonra belli bir programa göre, bazen sürekli olarak, bazen de bir seri basamaklar şeklinde çözücülerin oranı değiştirilir. Ayırma etkililiği izokratik elüsyona göre daha fazla olan bu yöntemde iki veya üç çözücü kullanılmaktadır ve bu çözücülerin polariteleri birbirinden farklıdır. Ayırma başladıktan sonra çözücülerin oranı ve cinsleri belli bir programa göre değiştirilir. Böylece karışım halinde bulunan maddelerin birbirlerinden kolayca ayrılmasını sağlanmış olur.

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

Hareketli faz su ve/veya sulu tampon içeriyorsa kimyasal bozulmanın yanı sıra mikrobiyolojik üreme sonucunda kolonu tıkayabilir. Bu nedenle, HPLC analizleri sırasında taze hazırlanmış hareketli faz kullanılır [14-17].

3.2. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Avantajları

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

7. Biyolojik sıvılardan gerek ilaç etken maddelerinin, gerekse metabolitlerinin analizi için geniş bir kullanım alanına sahip olması.
8. Birçok bilim dalının ve halkın birinci derecede ilgi gösterdiği maddelere geniş bir şekilde uygulanabilir olması.

3.3. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi Yönteminin Dezavantajları

1. Pek çok analizde, istenilen bileşikler bir karışımın bir parçası olarak bulunurlar ve kromatografik tekniklerin bu noktada ayırma işlemleri için devreye girmesiyle nicel analizler veya tanılama mümkün olmaktadır. Kromatografinin bu konudaki yetersizliği, bileşikler tamamen birbirlerinden ayrılabilir bile açık ve anlaşılır şekilde bir tanılama sağlayamamasıdır.
2. Tanılama sağlanmış deney koşullarında referans malzemelerinin alıkoyma karakteristikleriyle yapılır. Fakat bu noktada analist hiçbir zaman aynı alıkoyma zamanına sahip iki bileşiğin aynı madde olduğuna tam emin olamaz.
3. Her ne kadar analistin elinde ayarlayabileceği pek çok kromatografik koşul da olsa, karışımın tüm bileşenlerini tamamen ayırmak mümkün olmaz ve bu durum istenilen analitin tam ve doğru nicel analizini engeller.
4. Ekonomik olarak pahalı sabit faz ve hareketli faz sistemlerine gereksinim göstermektedir.
5. Hareketli faz sistemlerinin mutlaka pahalı membran sistemlerinden süzülmesi gerekmektedir [18].

3.4. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisinin Uygulama Alanları

HPLC, benzer yapıları kimyasal maddelerin ayrılması, saflaştırılması ve belirlenmesi işlemlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. HPLC cihazının uygulama alanları Tablo 3.1’de verilmiştir [19, 20].

Tablo 3.1. HPLC Uygulama Alanları

Uygulama Alanı	Karışımlar
İlaçlar	Antibiyotikler, sedatifler, steroidler, analjezikler
Biyokimyasallar	Amino asitler, proteinler, k.hidratlar, lipitler
Gıda maddeleri	Suni tatlandırıcılar, antioksidanlar, alfatoksinler
Endüstriyel kimyasallar	Çok halkalı aromatikler, boyalar, yüzey aktif maddeler
Kirleticiler	Pestisitler, herbisitler, fenoller, PCB' ler
Uyuşturucular	Uyuşturucu ilaçlar, zehirler, narkotikler
Klinik Tıp	Safra asitleri, ilaç metabolitleri, Üre ekstraktları

BÖLÜM 4. EKSTRAKSİYON

Katı veya sıvı fazda çözünmüş olan bir ya da birden çok bileşik farklı çözünürlük özellikleri kullanılarak diğer bir sıvı faza alınabilir. Sulu bir çözelti ve organik bir çözücüden oluşan iki sıvı fazın kullanıldığı teknik, sıvı-sıvı ekstraksiyon ya da kısaca ekstraksiyon olarak bilinir. Ekstraksiyonun dayandığı temel ilke Nernst Dağılım Kanunu'dur. Bu kanuna göre; birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda tamamen çözünen veya çok az çözünen üçüncü bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, ilave edilen madde her iki faz arasında dağılıma uğrar. Tamamen çözünmeyen sıvılardan uygun olanını çözerek başlangıç durumundaki sıvıları çözünürlük ve sonrasında da yoğunluk farklarından yararlanarak ayırmış olur. Bazen de maddenin iki faz içerisinde yeterince dağılabilmesi için, ayırma hunisinin şiddetli çalkalanması ile karışma sağlanır. Çalkalama sırasında gaz oluşabileceği göz önünde bulundurularak gaz alımına dikkat edilmelidir. Ekstraksiyon işlemlerinde genellikle asit (HCl) ve baz (NaOH) çözeltileri tercih edilir. Asidik ve bazik özellikteki organik yapılar sulu asit ve baz çözeltileriyle tepkimeye girerek tuz oluştururlar ve su fazında yer alırlar.

Katı bir maddeden ekstraksiyonda katı maddenin yumak şeklindeki doku yapısı difüzyonu güçleştirebilir ve böylece ekstraksiyonun hızını azaltabilir. Bir büyük hacim yerine iki küçük hacimle ekstraksiyon işleminde elde edilen verim daha yüksektir. Maddenin organik fazdaki çözünürlüğü su fazındakinden daha çok ise, iki ya da üç ekstraksiyon işlemi, organik maddenin çok büyük bir kısmını su fazından çekmek için yeterlidir. Ekstraksiyon işlemleri genellikle yuvarlak ya da oval ayırma hunisi kullanılarak gerçekleştirilir. Ayırma hunisinin büyüklüğü, toplam hacminin iki katı kadar olmalıdır.

Fazlar net bir şekilde birbirinden ayrıldıktan sonra organik ve su fazlarından hangisinin üstte, hangisinin altta olduğundan emin olunmalıdır. Fazların özellikle

birbirine yakın hacimde alındığı ya da organik ve inorganik maddelerin, su ve organik fazın yoğunluğunu değiştirdiği durumlarda bu tip karışıklıklar ortaya çıkar. Karar verilemediği durumlarda bir pastör pipet yardımıyla birkaç damla su ayırma hunisine ilave edilerek hangi faza gittiği gözlenir.

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

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

Asidik, bazik ve nötral organik bileşiklerin ayrılmasında ya da saflaştırılmasında kimyasal aktif ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Buna göre asidik bir madde uygun bir baz ile, bazik maddede uygun bir asit ile tepkimeye sokularak tuz oluşturulur ve su fazına çekilmesi sağlanır. Her ekstraksiyondan sonra nötral yapıdaki bileşik organik fazda kalacak ve sulu faz ayırma hunisinin alt kısmında yer alacaktır [21].

4.1. Ekstraksiyon Çeşitleri

4.1.1. Sıvı-sıvı ekstraksiyon

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ayrılacak bileşenin bir sıvı fazdan birbiriyle karışmayan ikinci bir sıvı faza transferi prensibine dayanan bir proses olup bu işlem ayırma hunisi kullanılarak yapılmaktadır. Karışım ayırma hunisine konulduğunda yoğunluğu küçük olan sıvı üstte, büyük olan ise altta toplanır. Yoğunlukları birbirine yakın olan maddeler kolay ayrılmaz. Bu durumda su fazını, NaCl gibi bir tuzla doyurup yoğunluğunu arttırmak gerekir ya da ayırma hunisini çalkalayarak ayrılma sağlanır. Su içindeki organik maddeyi, organik çözücü fazına alabilmek için ayırma hunisi

çalkalanırken çalkaladıkça oluşan gazın çıkması için musluk hafifçe açılır. Gaz çıkışı bitene kadar bu işlem devam ettirilir. Daha sonra üstteki faz musluğun hizasına gelinceye kadar alt faz huniden boşaltılır. Sonra üst faz üst kapaktan alınır. Çünkü bu faz da musluktan akıtılırsa altta az da olsa kalmış olan diğer madde üst faza karışıp safsızlık oluşturabilir. Örnek olarak tuzlu suda peynir, demlenen çay, şeker pancarları verilebilir [22].

4.1.2. Katı-sıvı ekstraksiyon

Katı-sıvı ekstraksiyon başlıca doğal ve biyolojik örneklerle ilgili uygulamalarda kullanılır. Katı-sıvı ekstraksiyonunda katının içerdiği maddelerden biri veya bir bölümü uygun bir çözügen ile ekstrakte edilir. Katıların ekstraksiyonu genellikle uzun zaman aldığı için sürekli ekstraksiyon yöntemleri tercih edilir. Maddenin katı içinden diffüzyon olması yavaş bir işlem olduğu için katı örnek ince toz haline dönüştürüldükten sonra ekstrakte edilmelidir. Böylece maddenin çözügenle daha fazla teması sağlanır. Katı-sıvı ekstraksiyonda ise Soxhlet Ekstraktörü denen bir cihaz kullanılır [22].

4.1.2.1 Soxhlet ekstraksiyon cihazı

Soxhlet ekstraksiyon yöntemi narin bitkilerden yüksek miktarda fakat en basit ve en ucuz yolla essansiyel yağ elde etmek için kullanılır. Soxhlet ekstraksiyon yöntemini uygulayabilmek için katı materyal kurutulur, küçük parçalara ayrılır ve bu katı parçacıklar selülozdan yapılmış olan ekstraksiyon kartuşuna doldurulur. Bu kartuş da ekstraksiyon kolunun içine yerleştirilir. Cam balona solvent olarak kullanılacak kimyasal madde konulur ve ısıtıcı yardımıyla bu maddenin buharlaşması sağlanır. Buharlaşan çözügen ekstraksiyon kolundan geçerek geri soğutucuya ulaşır. Geri soğutucuda yoğunlaşan çözügen tekrar ekstraksiyon koluna gelerek kartuş içerisinde bulunan maddeyi çözer ve cam balona geri döner. İşte bu işlem sürekli tekrarlanarak ekstraksiyon tamamlanmış olur.

BÖLÜM 5. SIVI MEMBRAN PROSESLERİ

Bir membran, iki faz arasında yarı geçirgen bir bariyer olarak görülüyorsa, karışmaz nitelikteki bir sıvı da iki sıvı veya gaz faz arasında bir membran olarak görev yapabilir. Dolayısıyla "Sıvı Membran" iki faz arasında yer alan ve bu fazlarla karışmaz nitelikte olan sıvıdır. Bu konu 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 [23, 24].

Sıvı membranlar çeşitlerine göre yüzey aktif, organik çözücü ve taşıyıcı (ekstrakte edici) maddelerin her üçünü içerebildikleri gibi bunların farklı kombinasyonlarına da sahip olabilmektedirler.

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 [25].

Sıvı membran prosesinin solvent ekstraksiyonuna göre üstünlükleri ve potansiyel avantajları şöyle sıralanabilir [26].

Yüksek ayırma faktörleri, katı membranlara göre daha yüksek kütle alanları, çok yüksek selektivite, düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona ayırma ve zenginleştirme, pahalı ekstraktanların kullanılması, yüksek besleme/çözücü hacim

oranları, askıda katı madde içeren çözeltilerin işlenebilmesi, ölçeklendirme kolaylığı, düşük sermaye ve işletme maliyeti.

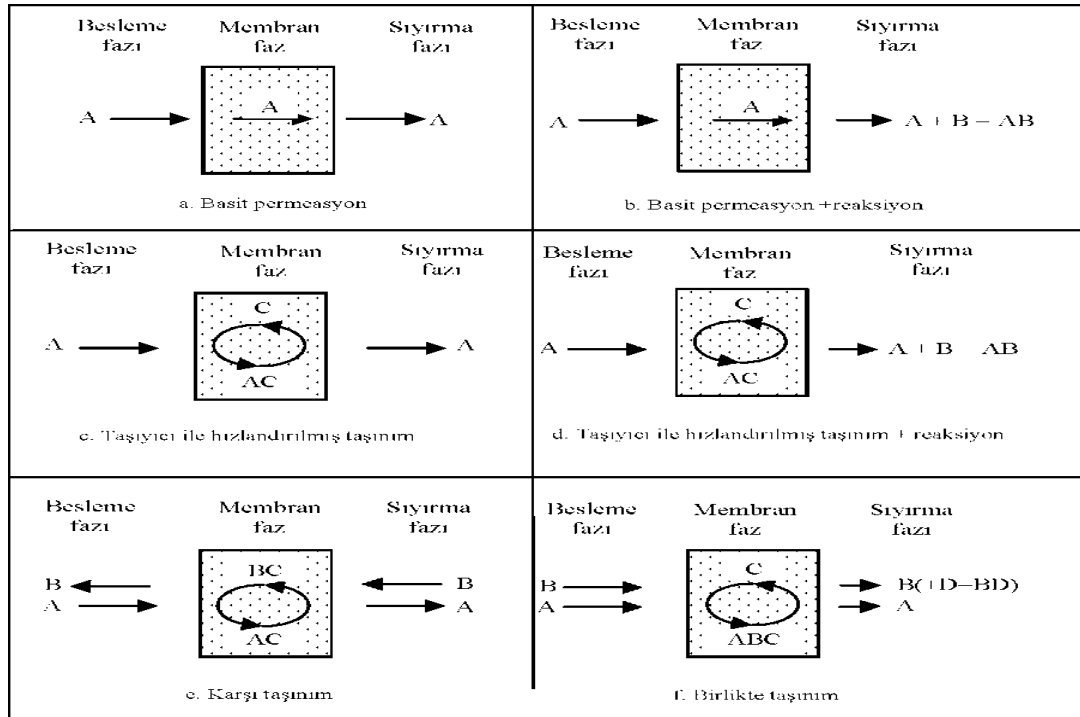
5.1. Sıvı Membran Sistemlerinde Taşınım Mekanizmaları

Sıvı membran içerisinde taşınım mekanizmasının bir çok farklı şekli bulunmaktadır. Bunlardan en önemlileri Şekil 5.1' de gösterilmektedirler. Herhangi bir membran prosesindeki önemli hususlardan bir tanesi, membran içinde taşınım aracılığıyla edilecek olan sürücü kuvvetin varlığıdır. Şekil 5.1(a) ve (b), difüzyona yönelik taşınımı göstermektedir. Şekil 5.1(a)' da nüfuz eden A maddesi, membran sıvısındaki çözünürlüğünün bir sonucu olarak besleme çözeltisinden giderilmektedir. Başlangıçta nüfuz eden sıvının alıcı fazdaki konsantrasyonu sıfırdır, daha sonra ise giderek bu değer artmaktadır. Membranın her iki tarafındaki konsantrasyonlar dengelenene kadar yani transfer olabilen bileşenlerin tümü diğer tarafa geçene kadar bu proses devam eder. Taşınım işleminin en basit hali olan bu mekanizma nüfuz eden maddenin makul bir şekilde geri kazanımına veya konsantre edilmesine izin vermez. Bu durumda ayırma işleminin seçiciliği, bileşenlerin farklı taşınım hızlarının bir fonksiyonudur, bu da öncelikle membranda nüfuz eden maddelerin çözünürlükleri arasındaki farka ve daha düşük oranda da difüzyon katsayıları arasındaki farka bağlıdır. Şekil 5.1(b)' de, nüfuz eden A maddesi, membrandaki seçici çözünürlüğünden dolayı besleme fazından ekstrakte edilmektedir. B reaktifini içeren sıyırma fazı, A'nın her bir molekülünü eşzamanlı olarak AB bileşiği içerisine sıyırır ve tersinmez bir şekilde bağlar. Sonuçta elde edilen madde membran fazda çözünmez. Bu mekanizmada A çözülmüş maddesi konsantrasyon gradiyentine karşılık besleme fazından sıyırma fazına aktarılır. Bu mekanizma ile zayıf organik asitler veya bazlar, fenoller, aminler, antibiyotikler ve bunun gibi maddeler transfer edilebilir ve zenginleştirilebilir [27]. Şekil 5.1(c) ve (d) taşınım aracılığıyla eden taşıyıcıyı göstermektedir ve basit taşınım proseslerinden çok daha fazla seçicidir. Şekil 5.1(e), yaygın olarak bilinen karşı taşınım mekanizmasını göstermektedir.

Bu mekanizma özellikle sulardan metal iyonlarının, karşı taşınım iyonları olan protonlarla yer değiştirmek suretiyle giderimi için kullanılmaktadır. Şekil 5.1(f)' de ifade edilen birlikte-taşınım mekanizmasında ise besleme fazında bulunan iki bileşen

eş zamanlı olarak taşınır ve membran içinde sürücü kuvvetin korunabilmesi için sıyırma fazındaki bileşenlerden biri bu fazdaki reaktifle reaksiyona girer [28].

Son zamanlarda, daha kompleks mekanizmalara dayanan sıvı membran prosesleri geliştirilmiştir. Bunlar, besleme ve sıyırma fazlarının ara yüzeylerinde gerçekleşen redoks reaksiyonlarını içermektedirler.



Şekil 5.1. Sıvı membran teknolojisindeki tipik taşınım mekanizmaları [28]

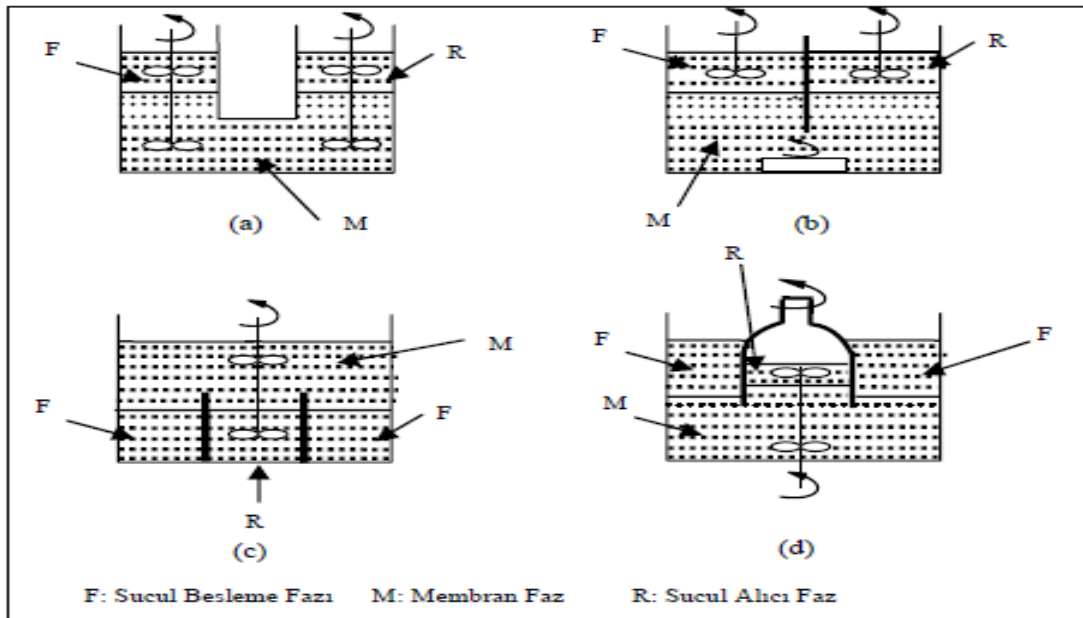
Genel olarak sıvı membranlar, gözeneksiz, sıvı membranlardan hazırlanabilir. Gözeneksiz membranlardan geçecek olan bir madde bu membranda çözünür. Çözünen madde difüzlenerak diğer ara yüzeyde ekstraksiyon işleminin tersi bir proses ile ayırma işlemi tamamlanır [29].

5.2. Sıvı Membran Teknikleri

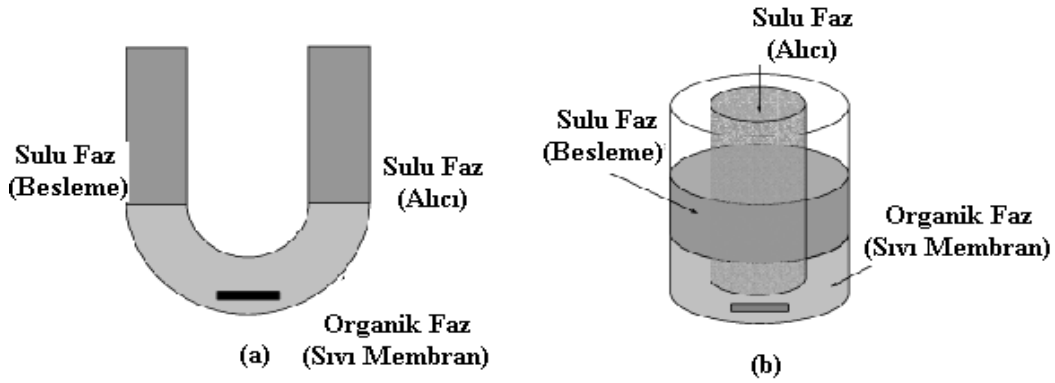
Yapılış şekillerine göre sıvı membranlar; bulk tipi sıvı membran, emülsiyon tipi sıvı membran, destekli sıvı membran olmak üzere 3 kısma ayrılabilirler.

5.2.1. 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 [29]. Bulk tipi sıvı membranlar değişik şekilde olabilir [30]. İlk bulk tipi sıvı membran, “Schulman köprüsü” olarak adlandırılan membran şeklindedir [31,32]. Bir diğer bulk tipi membran “U-tüpü” hücresidir [33]. Diğer bir bulk tipi membranda “Eşmerkezli halka” olarak adlandırılır [34,35]. Bunlar Şekil 5.2’de gösterilmiştir. Her bir düzenek iki kısma ayrılmaktadır; membran sıvısını (M) içeren ortak bölüm, verici F solüsyonu ve alıcı R solüsyonunu katı geçirimsiz bir bariyerle ayıran ikinci bölüm. M sıvısı diğer iki sıvıyla temas etmek suretiyle besleme ve alıcı fazlar arasındaki transferi etkilemektedir. Her üç sıvı, verici ve alıcı solüsyonlar karışmayacak şekilde uygun hızda karıştırılmaktadır. Her üç tipte de, karıştırma hızı önemlidir.



Şekil 5.2. Kütle transferi (difüzyon) hücreleri: (a) U-tüpü (Schulmann köprüsü); (b) Düz düşey ayırma duvarlı; (c) Deneysel şişesi içinde deneysel şişesi tipi (d) Eşmerkezli Halka



Şekil 5.3. Sıvı membranlar için basit konfigürasyon (a) U-tüpü (b) Eşmerkezli halka

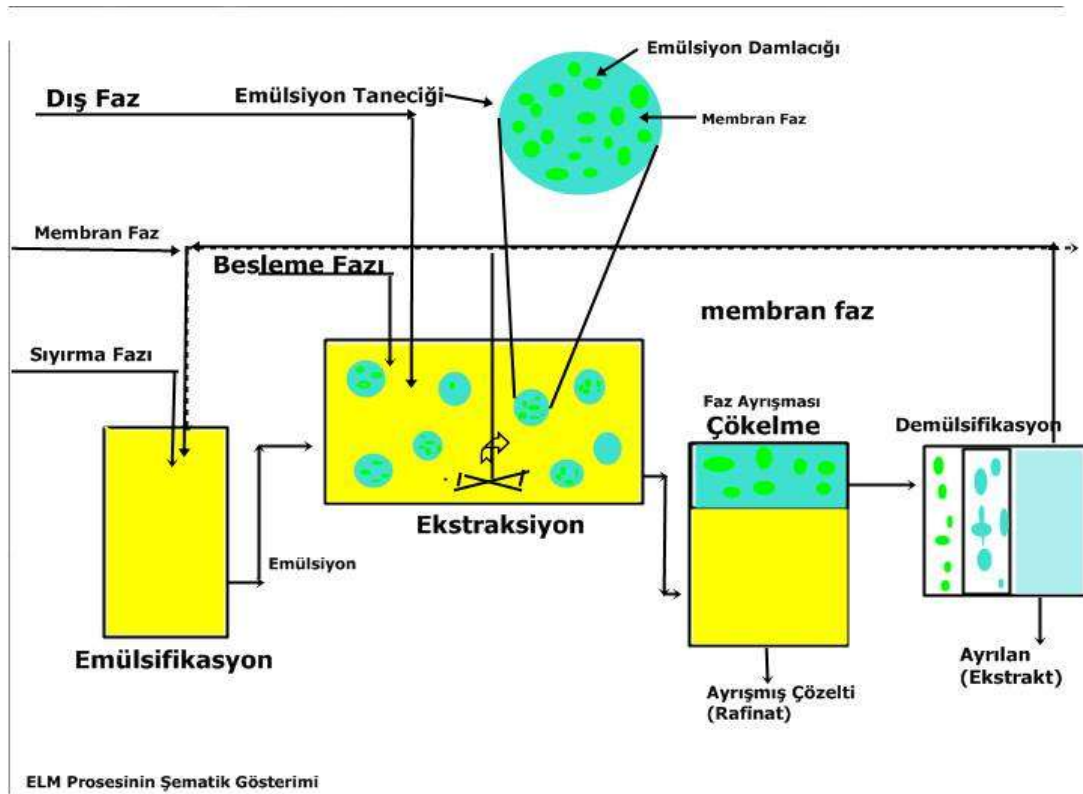
5.2.2. Emülsiyon tipi sıvı membran

1968 yılında Norman Li tarafından keşfedilen emülsiyon sıvı membran (ELM) ayırma sistemi üç fazdan oluşan bir prosestir. Bu fazlar dış, membran ve iç fazlardır [29]. Dış faz (sürekli, kaynak veya besleme faz) ekstrakte edilecek olan çözünmüş maddeyi içermektedir. Membran faz fiziksel olarak dış ve iç fazları ayırmakta olup emülsiyon stabilitesini korumak için bir yüzey aktif madde içermektedir [36].

ELM sistemleri gerçekte çoklu emülsiyonlar olup, su-yağ-su (W/O/W) ve yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde dizayn edilebilmektedirler. W/O/W sisteminde iki sucul fazı ayıran yağ fazı sıvı membran görevini üstlenirken O/W/O sisteminde ise iki yağ fazı ayıran su fazının membran olarak işlev görmesinden söz edilebilir. W/O/W çoklu emülsiyonunda, yağ kürecikleri küçük su küreciklerini içermektedir ve yağ kürecikleri kendi başlarına sürekli su fazında disperse olmaktadır. O/W/O çoklu emülsiyonları diğer taraftan büyük su kürecikleri içinde tutulmuş küçük yağ küreciklerinden ibaret olup sürekli bir yağ fazında disperse olmaktadır [37, 39]. Uygulamada çoğunlukla su-yağ-su (W/O/W) sistemi kullanım alanı bulmaktadır.

Bir ELM sistemi birbirine karışmayan iki faz arasında su-yağ (W/O) emülsiyonu gibi stabil bir emülsiyon oluşturmak ve daha sonrasında bu hazırlanan emülsiyonu ekstraksiyon için karıştırma işlemiyle birlikte üçüncü, sürekli bir faza dağıtmak suretiyle oluşturulmaktadır [40, 42].

Atıksu ve emülsiyon arasındaki temas esnasında, çözülmüş madde taşınımı membran fazdan, konsantre edildiği iç alıcı faza doğru meydana gelir. Böylece ekstraksiyon ve tekrar ekstraksiyon (sıyırma) tek bir adımda yürütülmüş olur. Emülsiyondan çıkan suyun yerçekimi etkisiyle çöktürülmesinden sonra, çözülmüş maddenin geri kazanımı için emülsiyonun kırılması (demülsifikasyon) işlemi yürütülür [43]. Emülsiyonu kırmak suretiyle iç fazda konsantre edilen madde geri kazanılabilmektedir. Sistemin işleyişi Şekil 5.4' de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Emülsiyon tipi sıvı membran [43]

Karışımların ayrılması sıvı membran içerisinde daha düşük konsantrasyondaki sıvı bir bileşenin selektif difüzyonu gerçekleştirilir. Tek bir kimyasal bileşen daha sonra giderilme veya geriye kazanım için iç faz içerisinde tutularak konsantre hale getirilebilir [41].

Emülsiyon tipi sıvı membranlar için membran fazın bileşimi denklem (5.1) ile genel olarak ifade edilebilir.

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

(5.1)

X = Taşıyıcı veya ekstraktant

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

Selektivite ve kütle akısı bir membran işleminde en önemli iki parametredir. Selektif bir ayırma için bir bileşenin membran içerisinden diğerlerinden daha hızlı hareket etmesi gerekir. Bileşenin kütle akısı bu suretle geçirgenliğine bağlıdır. Geçirgenlik (permeabilite) P_i , denklem (5.2) ile verilir.

$$P_i = D_i \cdot C_i$$

(5.2)

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 (5.3) ile verilir.

$$\alpha_{i,j} = P_i / P_j \quad (5.3)$$

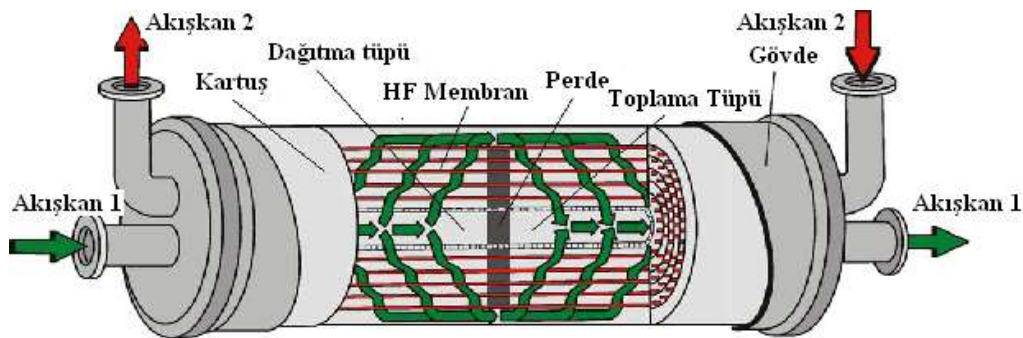
5.2.3. Destekli sıvı membranlar

Destekli sıvı membran sistemlerinde; sıvı membran faz, gözenekli bir membran (Örneğin mikro gözenekli propilen fiber) içerisinde 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 [44].

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 [28]. Şekil 6.4'de içi boş fiber destekli sıvı membran modül gösterilmektedir.



Şekil 5.5. Çapraz faz akışlı içi boş fiber iletkeni

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

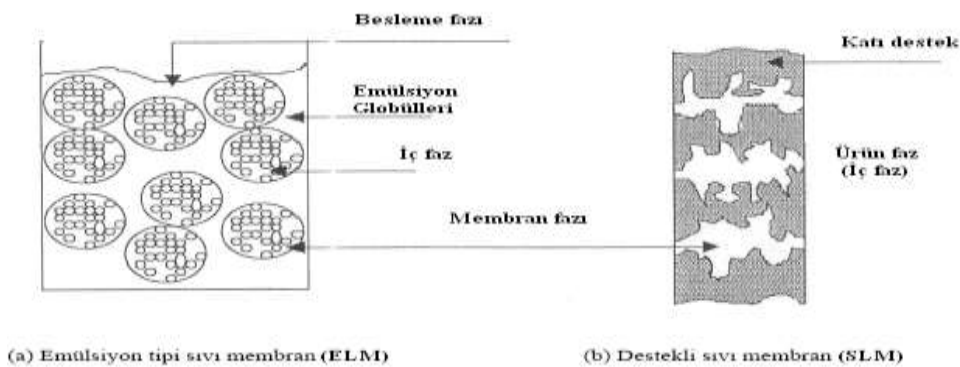
Metal iyonu ve herhangi bir çözünen madde sulu fazdaki difüzyon tabakası boyunca kitlesel (bulk) fazdan membran ara yüzeyine difüzenir.

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 boşalarak 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 [45]. Son yıllarda tüm dezavantajların giderilebilmesi ve tekniğin geliştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hızla artmaktadır [46,47].



Şekil 5.6. Destekli sıvı membran



Şekil 5.7. Emülsiyon ve destekli sıvı membran tipleri

5.3. Emülsiyon Formülasyonu ve Kararlılığı

Emülsiyonun kompozisyonu çok iyi alınmalı ve ekstrakte edilecek metalle uygun olmalıdır. Emülsiyon kompozisyonu yalnız yüksek ekstraksiyon hızı değil aynı zamanda membran kaçaklarına ve şişmesine karşıda emülsiyon kararlılığı yeterince sağlamalıdır. Emülsiyonun kompozisyonu, ağır metal giderme işlemlerinde genellikle surfaktan, ekstraktant, sıyırma fazı ve membran fazından meydana gelir. Metal ekstraksiyonunda, kütle transfer mekanizması membran fazında kimyasal reaksiyonla meydana gelir. Membran fazında taşıyıcı veya ekstrant olarak isimlendirilen bir bileşen bulunur ve bu bileşen sayesinde metalin ekstraksiyonu veya transferi gerçekleşir.

5.3.1. Sıvı membran sistemlerinde kullanılan organik çözücünün seçimi

Organik çözücünün (membran sıvısı) tipi, yoğunluğu, viskozitesi gibi özelliklerinden dolayı sistemin çalışmasını, kararlılığını ve verimini etkilemekte ve bu sebeplerden dolayı seçimi oldukça önemlidir.

Emülsiyon globülleri iç faz yoğunluğunun belli bir seviyeye ulaşması, emülsiyon kararlılığını artıracaktır. Emülsiyon, kritik bir iç faz yoğunluğunun ötesine geçtiği zaman, kararsız olmaya başlar.

Globüllerdeki iç ve dış fazlar arasındaki hidrojen iyonları kimyasal potansiyel farkları, ekstraksiyon yapmak için asıl itici güçlerdir. İç faz asit seviyesinin belli bir noktaya yükselmesi, kimyasal potansiyelindeki farklılıklarından ötürü, ekstraksiyonun verimliliğini artıracaktır. Ancak daha yüksek bir asitlilik seviyesinde difüzyon, damlaların şişme probleminden dolayı, azalacaktır.

Emülsiyonun viskozitesinin yükselişinden ve ayrıca içsel damlaların çapından dolayı, yükselen sıyırma çözeltilisi hacmi, emülsiyonu dengesiz yaptığını ve sıyırılma çözeltilisinin besleme çözeltilisine kaçığa sebep olmaktadır. Çünkü çapta gerçekleşen yükselme emülsiyon ve devamlı evre arasındaki ara yüzey temas bölgesini küçültür

ve ekstraksiyonu düşürür. Bir başka sorun ise, sıvı filmin zamanla kararlılığını (stabilizesini) kaybetmesidir [48].

Organik fazın kararlılığı, membran fazın jel hale getirilmesiyle arttırılabilir. Böylece sıvı film daha az genişleme özelliğine sahip olur. Bir sıvı ile karıştırıldığında difüzyon sabiti, bir jel yapısında daha az olmasına rağmen tabakanın kararlılığını arttırır. Ayrıca seçilen membran solventinin dielektrik sabiti, yoğunluğu, polarlığı, yapısal farklılıklar veya karbon zincirinin uzunluğu taşınım verimliliğini ve taşınım kararlılığını etkileyen önemli unsurlardandır. Membran materyalinin 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 [49]. Organik çözücü hem taşıyıcı, hem de taşıyıcı kompleks için yeterli çözücülükte olmalıdır. Ayrıca çalışma sıcaklığında buharlaşması da istenmeyen bir özelliktir

5.3.2. Sürfaktan etkisi

Sürfaktanlar genellikle organik bileşiklerdir ve amfipatik bileşikler olarak bilinirler. Bunun nedeni yapılarında hem hidrofobik (kuyruk) hem de hidrofilik (baş) grup bulunmasıdır. Bundan dolayı, sürfaktanlar hem suda hem de organik çözücüde çözünebilirler. Sürfaktan emülsiyon oluşumunda ve ekstraksiyon aşamasında önemli role sahiptirler. Sıvı-sıvı ara yüzeyine absorbe olarak su ve yağ arasındaki ara yüzey gerilimini azaltırlar. Emülsiyon kararlı olmasını sağlar ve metal iyonlarının taşınmasını etkilerler. Bu nedenle, uygun bir sürfaktanın geliştirilmesi ve seçimi ve de konsantrasyonun doğru olarak hesaplanması ELM prosesinin etkinliğini belirleyecektir.

ELM ile yapılan ayrılma işlemlerinde, sürfaktanın seçiminde bazı hususlar göz önünde tutulmalıdır. Kullanılan sürfaktanın hidrofilik-lipofilik dengesi (HLB) oluşturulacak emülsiyonun tipini belirler. HLB değeri 1-10 arasında olan sürfaktanlarla W/O emülsiyonları; HLB değeri 10-20 arasında olan sürfaktanlarla O/W emülsiyonları oluşturulur. Oysa daha kararlı bir emülsiyon elde etmek için daha

az hidrasyon kapasitesine ve yüksek moleküler ağırlığından dolayı daha düşük difüzyon hızına sahip surfaktanlar tercih edilir. Yine de, tüm bir ELM göz önüne alındığında, çok kararlı emülsiyonlar çok daha zor parçalandıkları için tercih edilmezler.

Genel olarak fazlar arasındaki yüzey gerilimi, surfaktan konsantrasyonunun belli bir değere kadar artmasıyla azalır. Bu azalma, çok daha kararlı emülsiyon oluşturan çok ince damlacıkların oluşması lehine bir durumdur. Bununla birlikte, bu etki sadece sulu iç fazın sulu dış faza karışmamasına hizmet eder. Ticari surfaktanlara; D-glutamik asit gibi dialkil esterleri, dialkil tipi kuarterner amonyum tuzları, L-glutamik asit dioleil ester kuarterner amonyum klorür, L-glutamik asit dioleil ester kuarterner amonyum fosforik asit ve poliyamin tipi polimerik sürfaktan örnek olarak verilebilirler.

5.3.3. 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 [50].

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 [24, 51].

5.3.4. Ekstraktant etkisi

Ekstraktant, bir mekik görevi yaparak metali sıvı membran içerisinden sıyırma fazına taşır. Bununla beraber, membran fazındaki varlığı emülsiyonun kararlılığını azaltabilir. Bunun nedeni, sürfaktan ile zıt davranışlara sahip olmasına rağmen; adsorbe olma hususunda surfaktana rakip olmasından veya onun gibi adsorbe olmasıdır. Ara yüzey gerilimi, membran fazında ekstraktant konsantrasyonunun

artması ile artar. Bu durum, emülsiyonun ekstraksiyon ortamında büyük damlalar veya globüller halinde dağılmasına neden olur. Buna karşılık, ara yüzey gerilimi sürfaktan konsantrasyonunun belli bir değere kadar artmasıyla azalır. Ekstraktant seçiminde ana kıstas oluşan kompleksin membran fazında çözülmesi, sulu fazlarda (sıyırma ve besleme fazlarında) çözünmemesi ve bir diğer kıstas ise membran fazında ve ara yüzeylerde çökelti oluşmamasıdır.

Absorblanan moleküller ara yüzeyde molekül yığılmasına ve sürfaktan moleküllerinin yönlendirmelerini engelleyerek emülsiyonun kararlılığının artmasına neden olurlar.

Emülsiyonda akışkan olmayan durumun artması, emülsiyonun ara yüzey bölgelerinde azalmaya neden olan dağılım özelliğini etkilemektedir. Ekstraktant maddenin yoğunluğunun artırılması, yayılma şişliğini artırdığını ve bunun da soyulan solüsyonu seyrelttiği tespit edilmiştir.

Bunun yanında, ekonomik bir bakış açısı olarak, taşıyıcının daha az yoğunlukta olması her zaman tercih edilir, çünkü taşıyıcı diğer tüm membran bileşenleri arasında en pahalı etkidir.

5.4. Sıvı Membran Uygulamaları

Tüm sıvı membran prosesleri arasında büyük ölçekli uygulama alanı bulan tek proses emülsiyon sıvı membrandır. Diğer sıvı membran proseslerle yapılan uygulamalar genelde laboratuvar ölçekli olmaktadır.

Sıvı emülsiyon membranları, yeni bir ayırma tekniği olup, başlıca hidrokarbonların taşınmasında, metallerin geri kazanılmasında ve atık sulardaki fenolün taşınmasında kullanılır [52].

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 [53].

Emülsiyonun parçalanması ayırma işleminde önemli bir adımdır. Sulu faz ayırmalarında organik membran elektrostatik yöntemle kolaylıkla parçalanabilir [54, 55]. Hidrokarbonların ayrılmasında ise sudan ibaret membran çözücü çözündürme metodu kullanılır.

5.4.1. Sıvı membranlar ile atık su arıtımı

Endüstri atıklarının su ortamlarına boşaltılması, çevresel açıdan, evsel atıklara oranla çok daha büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Endüstri atık suları genelde, debi ve içerdiği kimyasal maddelerin bileşimi yönünden büyük salınımlar gösterir. Bu atıklar ya ayrışmaz ya da güç ayrışabilir türden maddelerin yanı sıra toksik bileşenleri de içerebilen bu sular, zaman zaman çok kuvvetli (kirlilik konsantrasyonu yüksek) nitelik arzederler. Bazı durumlarda renkli yüzer madde, köpük gibi maddelerin bulunması, suyun yalnızca estetik açıdan kullanım imkanı ve sudaki canlı yaşamın kısa sürede tükenmesine sebebiyet verebilmektedir.

Endüstri atıkları içerisinde;

Metaller ve ağır metaller: Alüminyum, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom III, krom VI, bakır, kurşun, magnezyum, civa, nikel, talyum, çinko, asbest boya atıkları, fenol içeren atıklar, ilaç sanayi atıkları, halojenürlü solventler, klor, kükürt içeren atıklar, organik peroksitler, rafineri atıkları, siyanürler gibi toksik, patlayıcı, yanıcı ya da tahriş edici özelliklere sahip maddeler bulunduğu için özel bir takım önlemler alındıktan sonra üretilmeleri, saklanmaları, taşınmaları, arıtılmaları ve uzaklaştırılmaları gerekmektedir.

Son dönemlerde atık su arıtım prosesi olarak uygulanan ileri arıtma teknolojilerinin başında membran sistemler gelmektedir. 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. 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 katyonlarının transferini mümkün kılmak için sıvı membran sistemlerinde kullanılmıştır. Taşıyıcı katyon transfer hızları, makrosiklik ligant yapısının selektiviteleri, katyon ve makrosiklik kavite çap oranları ve denge sabitiyle ilgili sistematik araştırmalar yapılmıştır.

Tablo 5.1. Sıvı membranlarla giderimi çalışılmış olan maddeler ve giderim verimleri [56]

Proses	Çalışılan Maddeler	Giderim Yüzdeleri (%)	Referans
BLM	Siyanür	99.40	[59]
	Bakır	76.21	[43]
ESPLIM	Seryum	99.00	[44]
	Samaryum	99.47	[45]
	Kobalt	~98.00	[61]
SLM	Bakır	99.93	[46]
	Çinko	99.94	[46]
	Nikel	35.11	[46]
	Krom	88.48	[47]
ELM	Kurşun	~95.00	[48]
	Kadmiyum	~99.99	[48]
	Kurşun	98.26	[49]
	Uranyum	~98.00	[50]
	Molibden	~90.00	[51]
	Fenol	99.85	[52]
	Penisilin G	98.20	[53]
	Anilin	99.50	[26]
	Nitrofenol	99.90	[54]
	Altın	>90.00	[56]
	Anilin	98.53	[57]
	Bakır	>80.00	[58]

BÖLÜM 6. MATERYAL VE METOD

6.1. Kimyasal Maddeler

Membran çözücü olarak Escaid 100, Kerosen, Toluen, yüzey aktif madde olarak Span 80 (Fluka, Almanya); sıyırma çözeltisi olarak Na₂CO₃ (Merck, Almanya); taşıyıcı (ekstraktant) olarak Amberlite LA-2, TOPO, Alamine 300, TBP; besleme çözeltisi olarak okzalik asit kullanılmıştır. HPLC cihazındaki ölçümler de diamonyum hidrojen fosfat, metanol, fosforik asit, pH ayarlamasında NaOH ve HCl kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasal malzemeler analitik saflıkta olup, satın alındığı şekilde kullanılmıştır.

Tablo 6.1. Kullanılan kimyasalların formül ve işlevleri

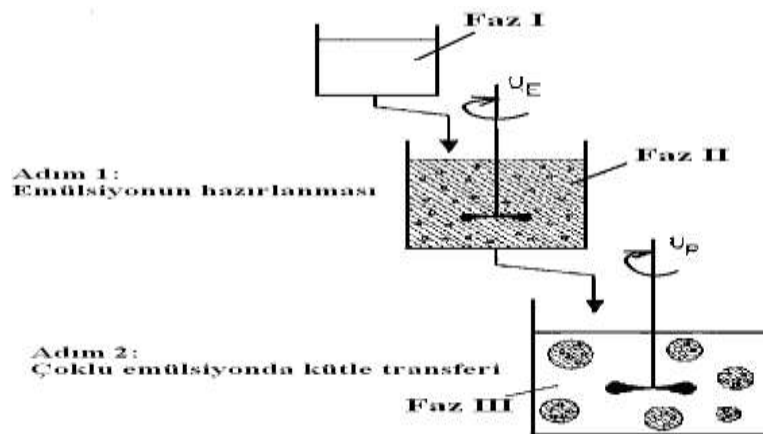
Madde	Formülü	İşlevi
Okzalik asit	HOOC-COOH	Besleme çözeltisi bileşeni
Kerosen (ticari)	Gaz Yağı	Çözücü
Escaid 100	-	Çözücü
Toluen	C ₆ H ₅ -CH ₃	Çözücü
Span 80	C ₂₄ H ₄₄ O ₆	Yüzey aktif madde
Amberlite LA2	(RR'NH)-sekonder amin	Ekstraktant (taşıyıcı)
TOPO Tri- <i>n</i> -octylphosphine oxide	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	Ekstraktant (taşıyıcı)
TBP tri- <i>n</i> -bütil fosfat	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	Ekstraktant (taşıyıcı)
Alamine 300	(R1 R2 R3 N)	Ekstraktant (taşıyıcı)
Di Amonyum Hidrojen Fosfat	(NH ₄) ₂ HPO ₄	HPLC Ölçümleri
Metanol	CH ₃ OH	HPLC Ölçümleri
Fosforik Asit	H ₃ PO ₄	HPLC Ölçümleri
Sodyum hidroksit	NaOH	pH ayarlayıcı madde
Hidroklorik asit	HCl	pH ayarlayıcı madde
Sodyum karbonat	Na ₂ CO ₃	Sıyırma çözeltisi bileşeni

6.2. Deneysel Metot

6.2.1. Emülsiyon tipi sıvı membranların hazırlanışı

40 gram membran karışımına, 50 mL %5 Na₂CO₃ (w/v) sıyırma çözeltisi 30 dakikada damla damla ilave edilerek 2000 dev/dakika hızla türbin uçlu bir mekanik karıştırıcı (IKA 20 D2M) ile 30 dak. W/O emülsiyonu elde edilmiştir. Membran faz; çözücü, yüzey aktif ve taşıyıcı maddelerinden belirli oranlarda alınarak oluşturulan sistemlerdir.

Elde ettiğimiz 100 mL hacimdeki W/O tipi emülsiyon belirli konsantrasyon da (% 2) oksalik asit içeren 250 mL hacmindeki besleme çözeltisine birden ilave edilir. Burada karıştırma 300 dev/dakika, 400 dev/dakika, 500 dev/dak, hızlarından en uygun (optimum) hız tespit edilip bu devir/dak da karıştırma gerçekleştirilmiştir. Karıştırmanın yüksek hızda olması emülsiyonun parçalanmasına, hızının düşük olması ise topaklanmalara sebep olur. Bunun sonucunda, ekstraksiyon verimi ve hızı azalır. Faz ayrımı için 10 saniye bekledikten sonra 5 mL' lik enjektörle 2–3 mL kadar örnekler belirli zaman aralıkları ile alınır. (0, 2, 5, 10, 15 ve 20. dak)



Şekil 6.1. Emülsiyon tipi sıvı membran prosesinin oluşum aşamaları

ELM deneylerinden besleme çözeltisindeki oksalik asit örnek konsantrasyonları, 1/25 mL oranında seyreltilerek 4.6 mm x 250 ODS Hypersil C18 kolonu ve 210 nm'de UV detektörü (Shimadzu SPD-M20A) kullanan HPLC ile analiz edilmiştir.

Ekstrakte olan oksalik asit miktarı belirlendi. Mobil faz olarak 0,01 M diamonyum hidrojen fosfat, fosforik asitle pH' sı 2,5 ayarlandı. Deneyin şematik yürüyüşü Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3. de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Emülsiyon Hazırlanması



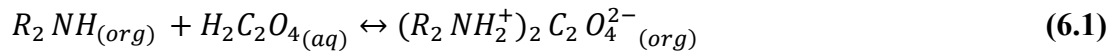
Şekil 6.3. Emülsiyonda Kütle Transferi

6.3. Ekstraksiyon Mekanizması

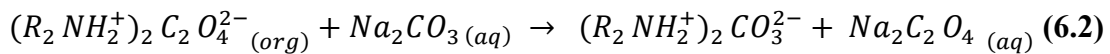
Amberlite LA-2, uygun amin tuzlarını oluşturmak için asitlerle reaksiyon verebilen, yüksek molekül ağırlıklı, petrol içerisinde çözülebilen bir sekonder amindir. Bu özellikleri sulu çözeltilerden asitlerin çıkarılmasını sağlar. Bundan başka, organik faz içinde amin tuzu ile birleşen anyonlar, (yağda çözünebilen fakat suda çözülmeyen) bir sulu çözelti içinde, diğer anyonlar ile bir iyon değişim reaksiyonuna girerek serbest kalırlar.

Önerilen taşıma mekanizmasının adımları aşağıdaki gibidir:

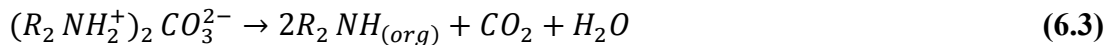
Ekstraksiyon aşamasında, Amberlite LA-2 oksalik asit ile reaksiyona girer. Besleme ve membran fazlar arasındaki ara yüzeyde bir asit amin tuzu oluşturur.



İç faz ve membran fazları arasında dağılan ara yüzeydeki sınırlayıcı ilerleyen amin tuzuyla taşınır, amin tuzu membran boyunca transfer edildikten sonra kompleks-membran sınırlama fazı ara yüzeyinde sınırlama çözeltisi (Na_2CO_3) ile reaksiyona girer, bu da aşağıdaki eşitlikte görülmektedir.



Membran ve dış faz arasındaki ara yüzeyde bulunan sekonder amin yenilenmesi ve salıverilen CO_2 ile amin karbonat taşınır.



BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR

7.1. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (TOPO ile)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı TOPO' nin çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (Kerosen, Toluen, Escaid 100) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 7.1 ve Şekil 7.1 de verilmiştir.

Tablo 7.1. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

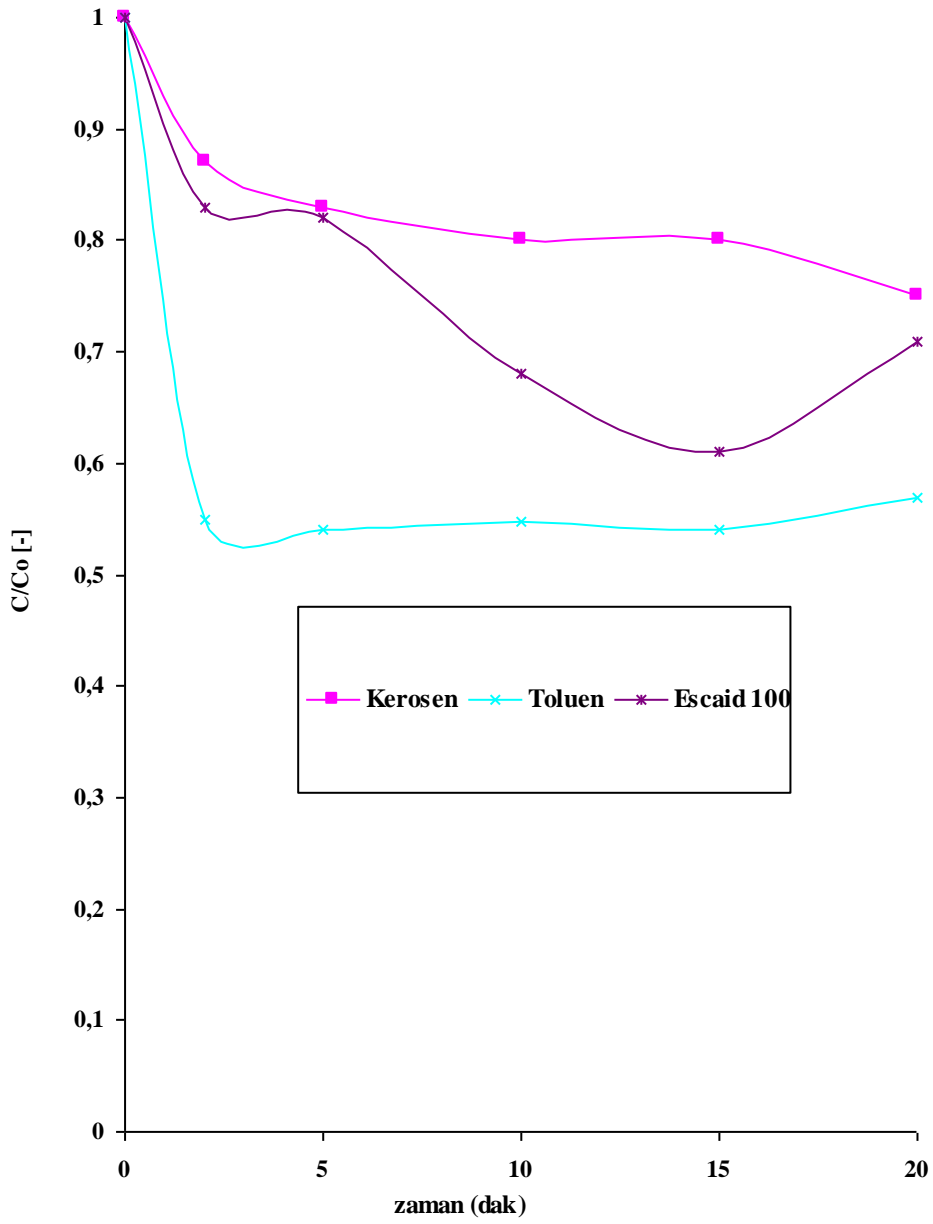
Süre (dakik a)	Çözücü Cinsi		
	Kerosen	Toluen	Escaid 100
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C _o (-)	C/Co(-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,87	0,55	0,83
5	0,83	0,54	0,82
10	0,80	0,54	0,68
15	0,80	0,54	0,61
20	0,75	0,57	0,71

(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı TOPO % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.1. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı TOPO % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

7.2. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (TBP ile)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı TBP' nin çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (Kerosen, Toluen, Escaid 100) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.2 ve Şekil 7.2' de verilmiştir.

Tablo 7.2. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

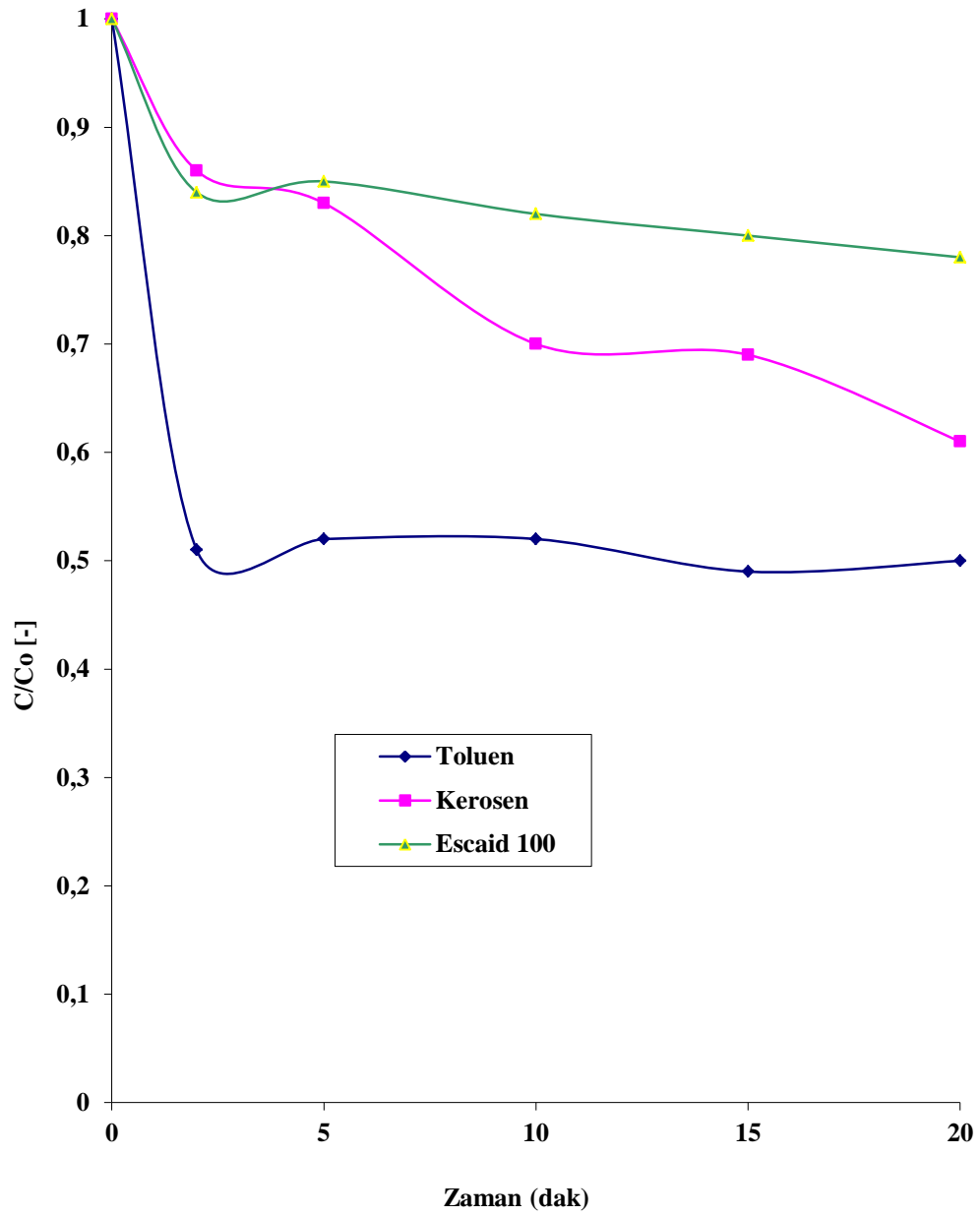
(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı TBP % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

Süre (dakika)	Çözücü Cinsi		
	Kerosen	Toluen	Escaid 100
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C _o (-)	C/C _o (-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,86	0,51	0,84
5	0,83	0,52	0,85
10	0,70	0,52	0,82
15	0,69	0,49	0,80
20	0,61	0,50	0,78

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.2. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı TBP % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.3. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Amberlite LA-2 ile)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı Amberlite LA-2' nin çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (Kerosen, Toluene, Escaid 100) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.3 ve Şekil 7.3' de verilmiştir

Tablo 7.3. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

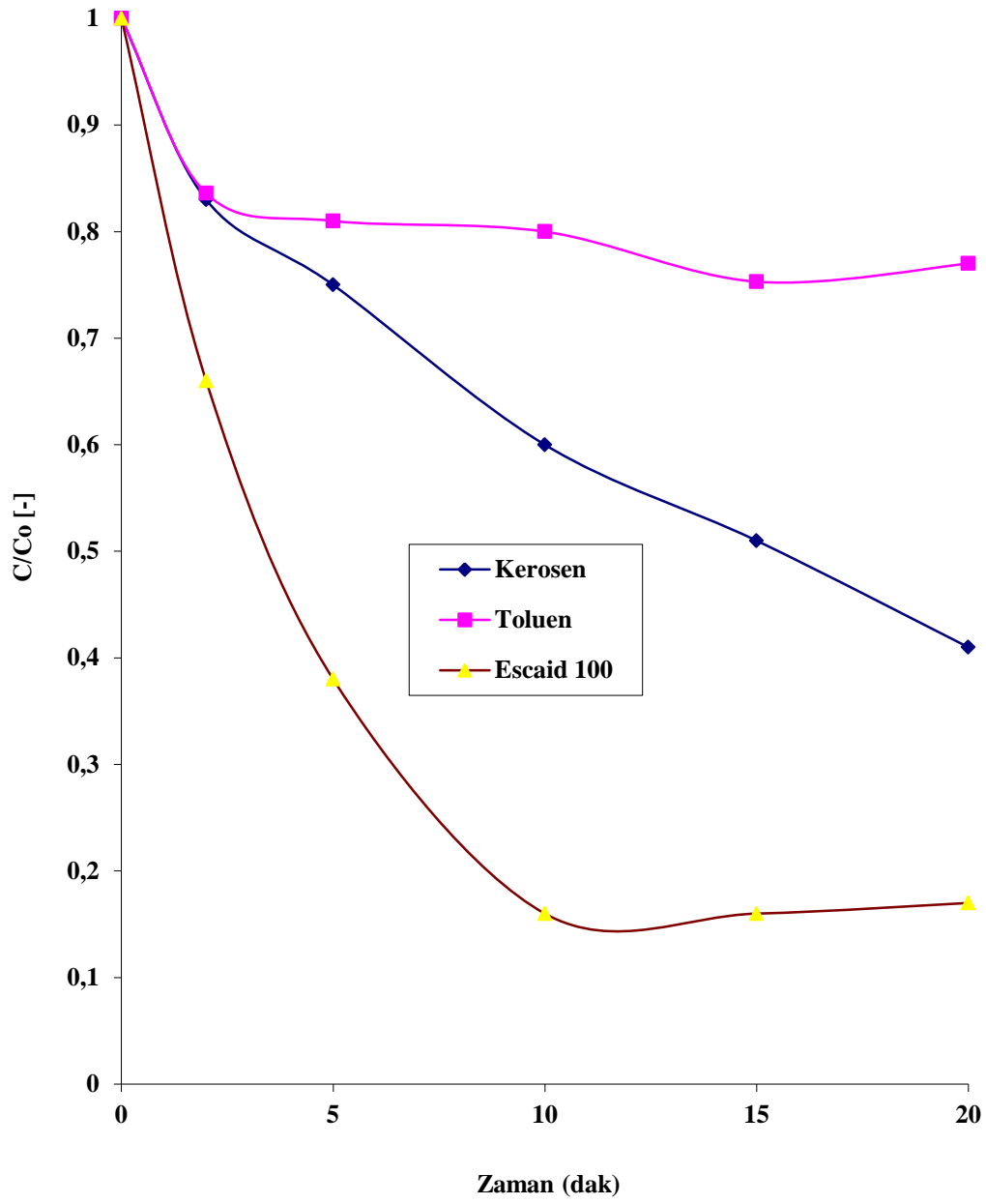
(Çözücü: Kerosen, Toluene, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı Amberlite LA-2 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Çözücü Cinsi		
	Kerosen	Toluene	Escaid 100
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/Co(-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,83	0,836	0,66
5	0,75	0,81	0,38
10	0,60	0,80	0,16
15	0,51	0,753	0,16
20	0,41	0,77	0,17

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.3. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı Amberlite LA-2 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.

7.4. Çözücü Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Alamine 300 ile)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı Alamine 300' ün çözücü içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı çözücülerin (Kerosen, Toluene, Escaid 100) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.4 ve Şekil 7.4' de verilmiştir

Tablo 7.4. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

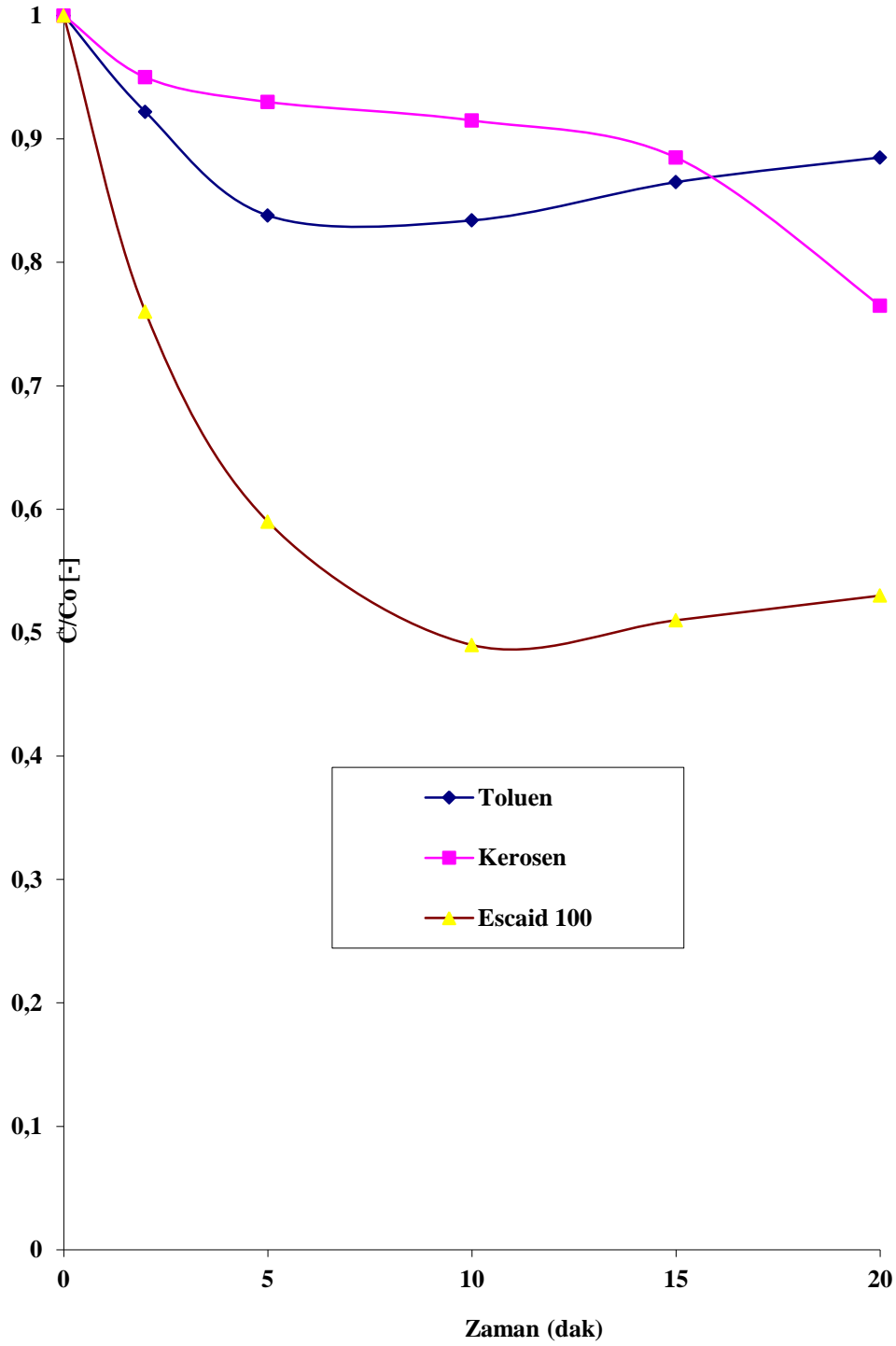
(Çözücü: Kerosen, Toluene, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı Alamine 300 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı:300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Çözücü Cinsi		
	Kerosen	Toluene	Escaid 100
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C _o (-)	C/C _o (-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,95	0,92	0,76
5	0,93	0,83	0,59
10	0,91	0,83	0,49
15	0,88	0,86	0,51
20	0,76	0,88	0,53

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.4. Çözücü cinsinin ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen, Toluen, Escaid 100, Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Taşıyıcı Alamine 300: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.5. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Kerosen ile)

Çözücü kerosen içerisinde yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı taşıyıcıların (TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.5 ve Şekil 7.5 de verilmiştir

Tablo 7.5. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

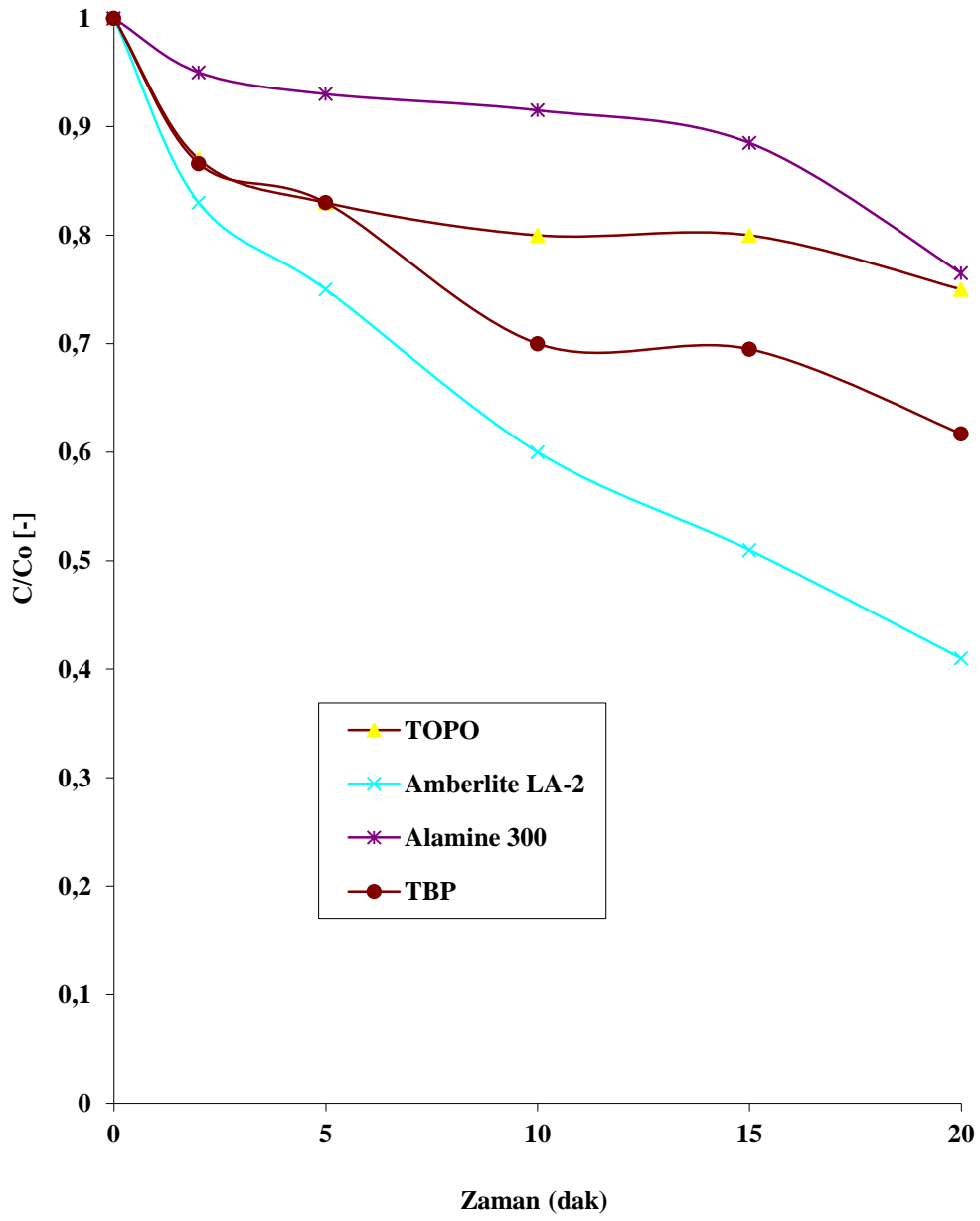
(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Kerosen' % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dak)	Kerosen			
	TOPO	Amberlite LA-2	Alamine 300	TBP
	Oksalik Asit Konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/Co (-)	C/Co (-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00	1,00
2	0,87	0,83	0,95	0,86
5	0,83	0,75	0,93	0,83
10	0,80	0,60	0,91	0,70
15	0,80	0,51	0,88	0,69
20	0,75	0,41	0,76	0,61

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.5. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Kerosen % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: %5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

7.6. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Toluen ile)

Çözücü toluen içerisinde yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı taşıyıcıların (TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.6 ve Şekil 7.6' de verilmiştir

Tablo 7.6. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

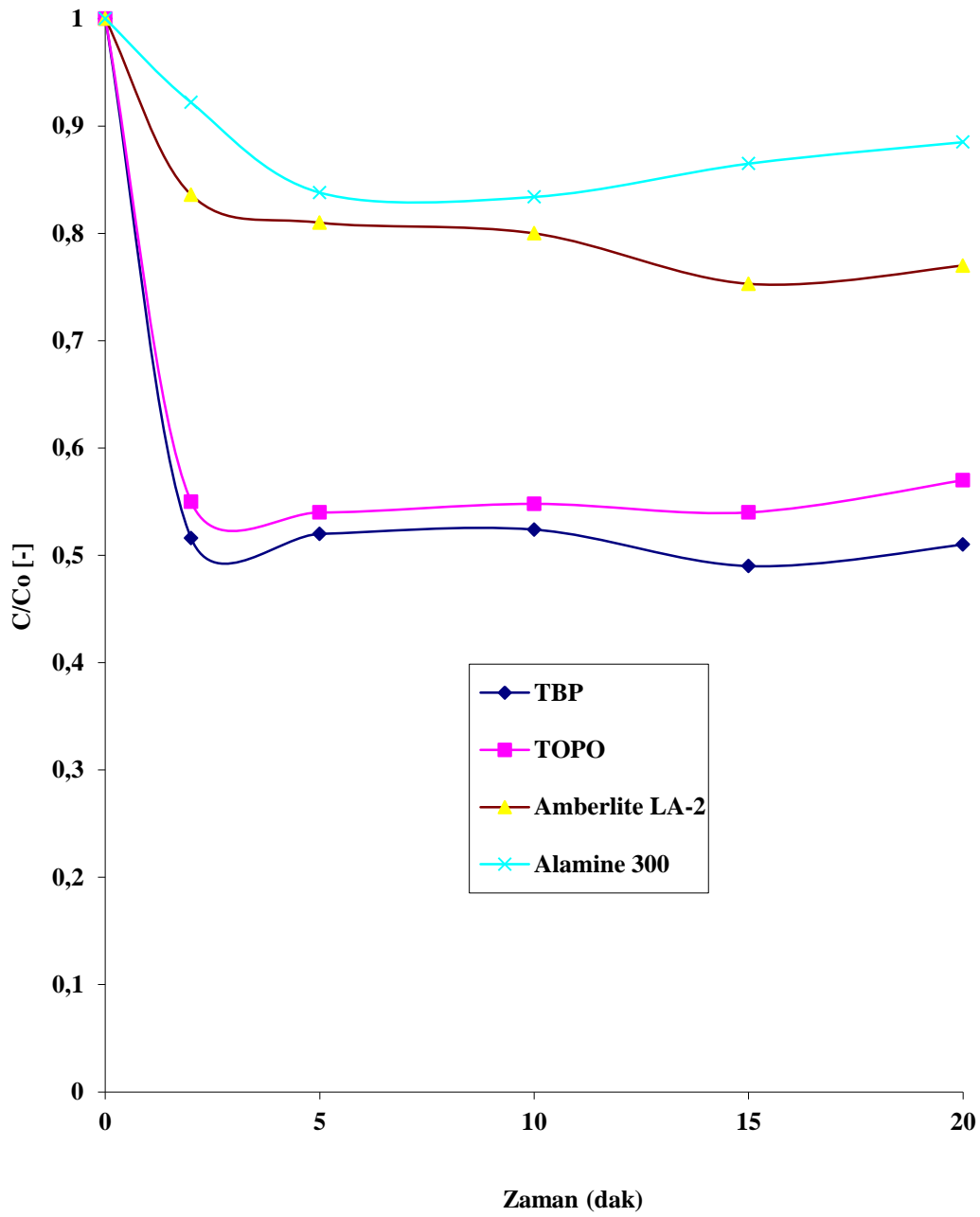
(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Toluen % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Taşıyıcı Cinsi			
	TBP	TOPO	Amberlite LA-2	Alamine 300
	Oksalik Asit Konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/Co (-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00	1,00
2	0,516	0,55	0,836	0,922
5	0,52	0,54	0,81	0,838
10	0,524	0,548	0,80	0,834
15	0,49	0,54	0,753	0,865
20	0,51	0,57	0,77	0,88

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.6. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Toluen % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.7. Taşıyıcı Cinsinin Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Escaid 100 ile)

Çözücü Escaid 100 içerisinde yüzey aktif madde (Span 80) ile taşıyıcı çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu karışım besleme çözeltisi üzerine birden ilave edilmiş ve W/O tipi emülsiyonun dağılması ile birlikte oksalik asit besleme çözeltisinden sıyırma çözeltisine ekstrakte edilmiştir. Bu deneysel çalışmada yüzey aktif madde, taşıyıcı ve çözücü konsantrasyonları değiştirilmeksizin farklı taşıyıcıların (TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP) oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu deneysel çalışmaya ait sonuçlar Tablo 7.7 ve Şekil 7.7' de verilmiştir

Tablo 7.7. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

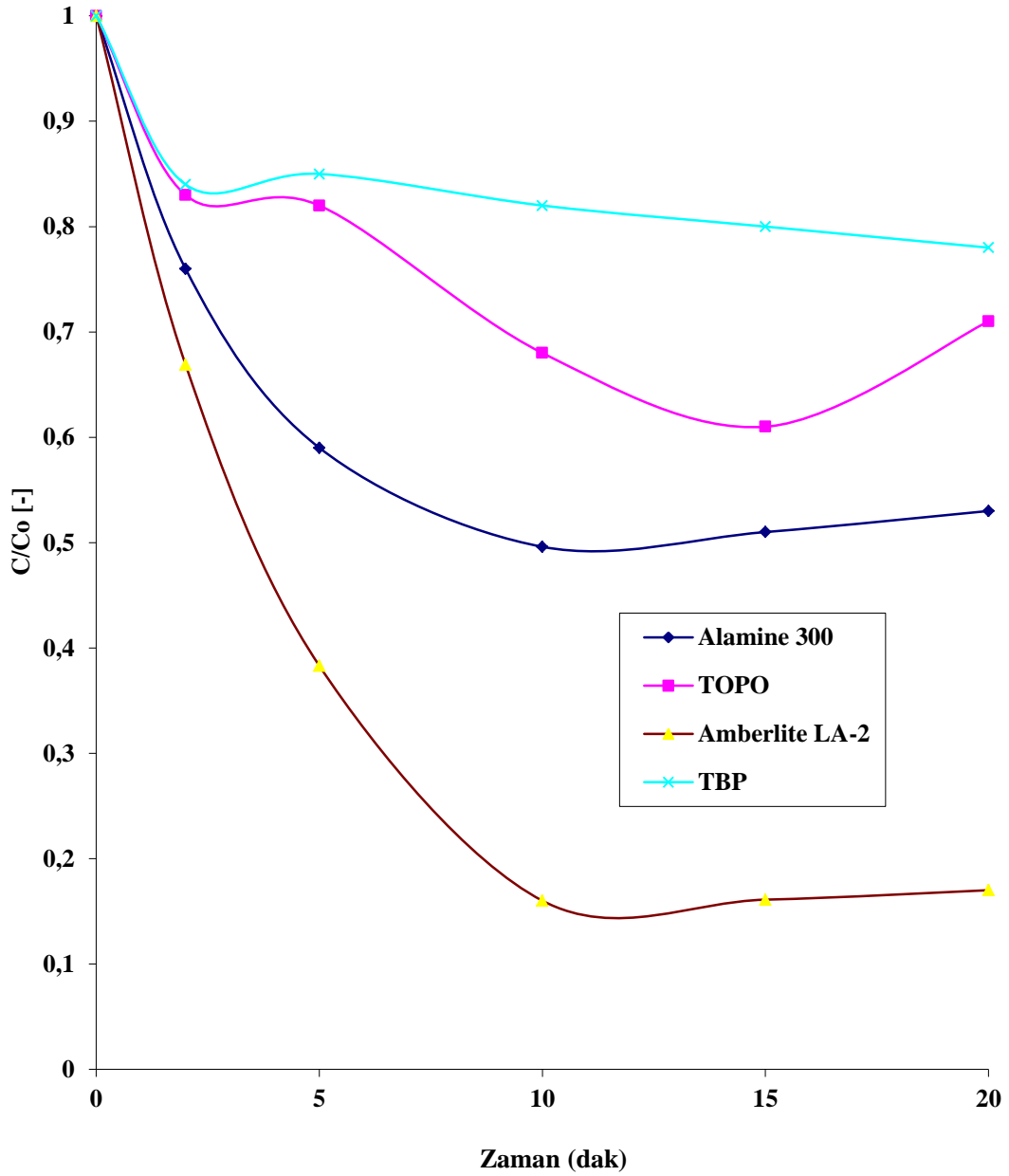
(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Escaid 100 % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dak)	Taşıyıcı Cinsi			
	Alamine 300	TOPO	Amberlite LA-2	TBP
	Oksalik Asit Konsantrasyonu			
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/Co (-)
0	1,00	1,00	1,00	1,00
2	0,76	0,83	0,66	0,84
5	0,59	0,82	0,383	0,85
10	0,496	0,68	0,16	0,82
15	0,51	0,61	0,161	0,80
20	0,53	0,71	0,17	0,78

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.7. Taşıyıcının ekstraksiyon hızına etkisi

(Taşıyıcı: TOPO, Amberlite LA-2, Alamine 300, TBP: % 5; Çözücü: Escaid 100 % 90; Yüzey aktif madde: Span 80: % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.8. Sıyırma Çözeltisi Na₂CO₃ Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 nin, çözücü (Escaid 100) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu % 3, % 5 ve % 7 olarak değiştirilmiş ve bu değişikliğin oksalik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.8 ve Şekil 7.8' de verilmiştir.

Şekil 7.8' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi % 5'lik konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.8. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

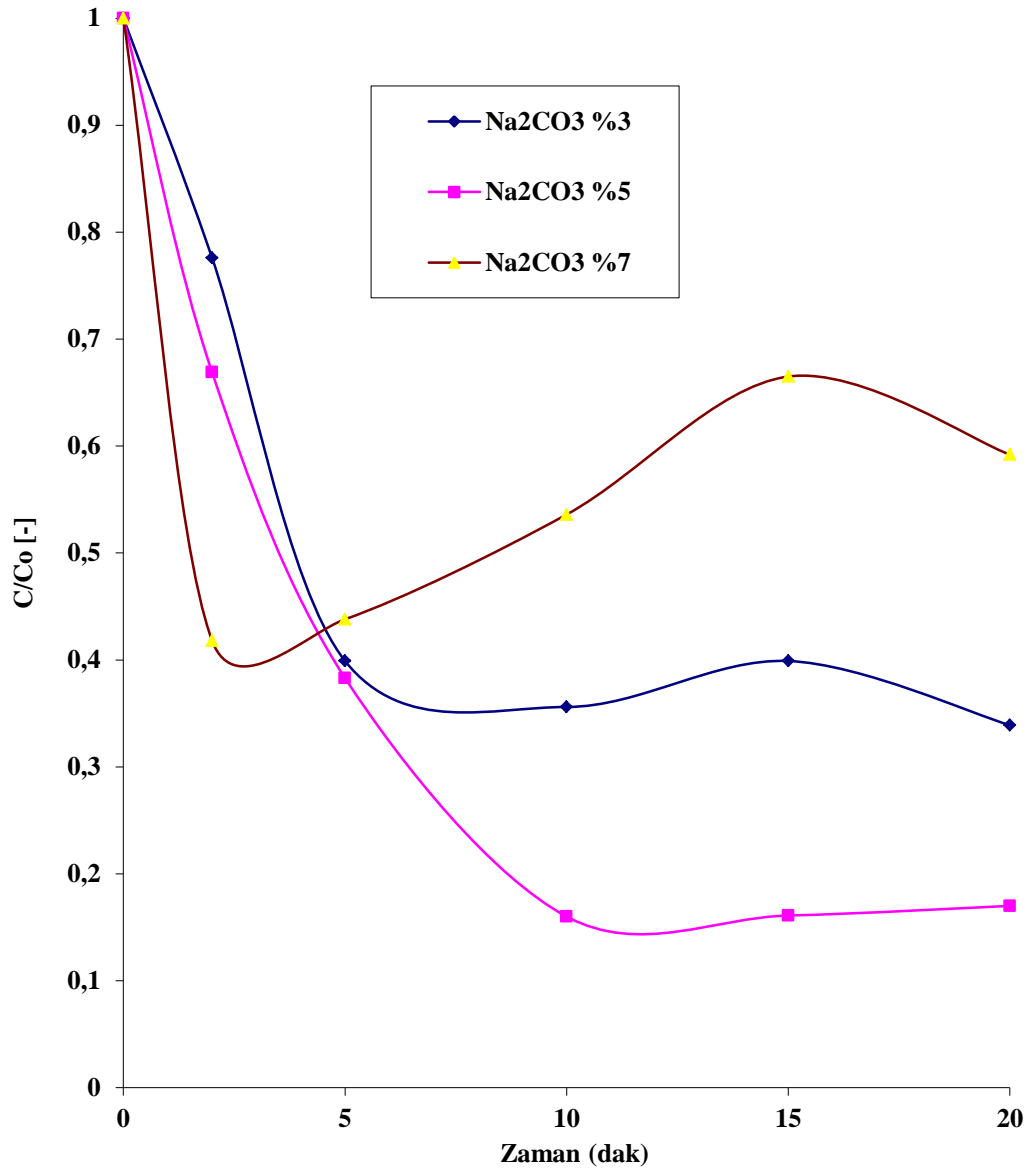
(Çözücü: Escaid 100; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 Oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 3, 5, 7 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Sıyırma çözeltisi konsantrasyonu		
	% 3	% 5	% 7
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,000	1,000
2	0,776	0,669	0,418
5	0,399	0,383	0,438
10	0,356	0,16	0,536
15	0,399	0,161	0,665
20	0,339	0,17	0,592

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu,



Şekil 7.8. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Escaid 100; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi: % 3, 5, 7 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

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

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nin çözücü (Escaid 100) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, yüzey aktif madde konsantrasyonu Span 80 % 5, % 7 ve % 9 arasında değiştirilmiş olup, bunun oksalik asit ekstraksiyon hızı ve verimine etkisi Şekil 7.9 ve Tablo 7.9' de verilmiştir.

Şekil 7.9' de görüldüğü gibi işlem süresince oksalik asidin ekstraksiyonunun Span 80 konsantrasyonunun % 7 olduğu durumda en iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.9. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

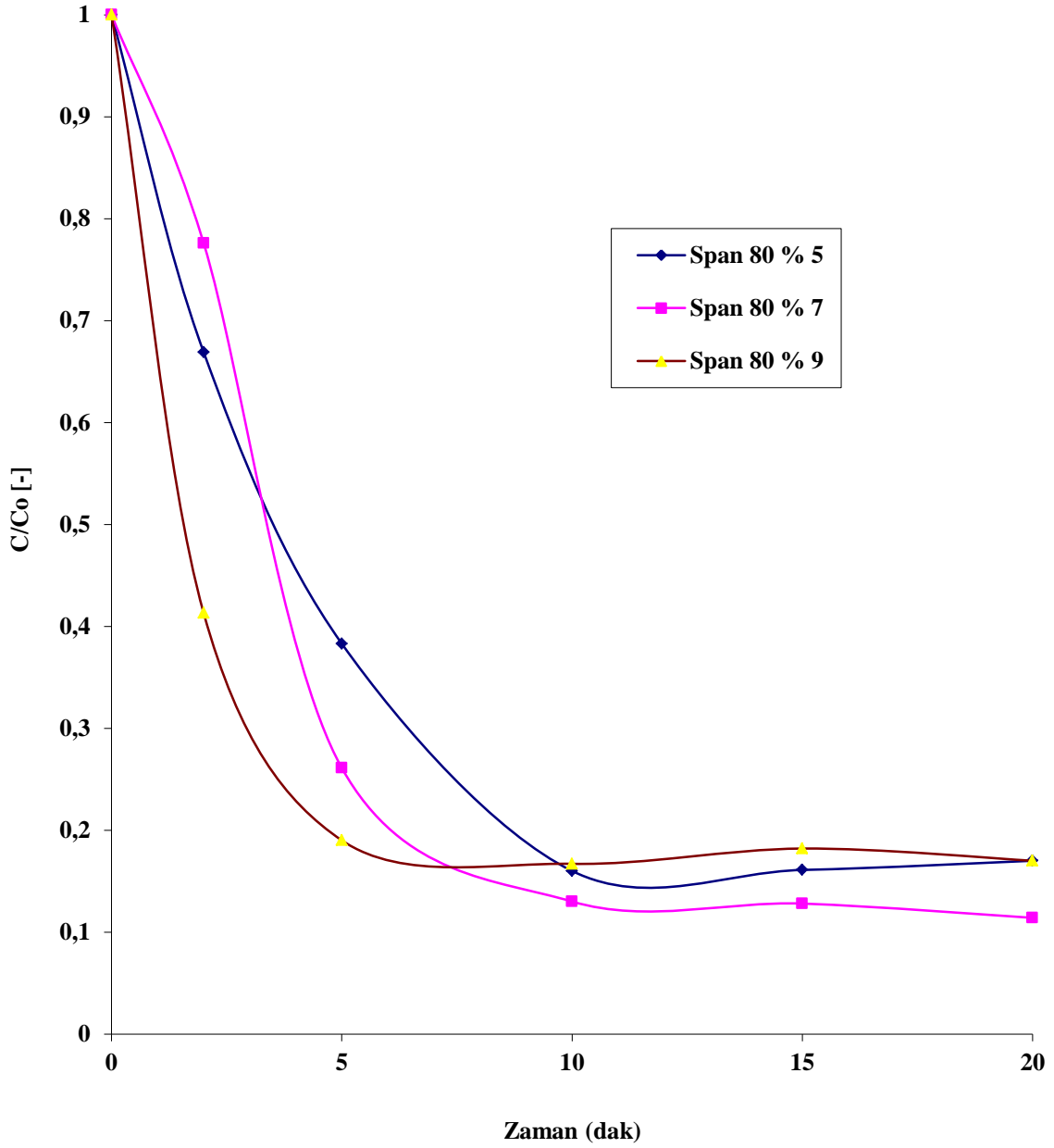
(Çözücü: Escaid 100; Yüzey aktif madde: Span 80 %5 % 7, % 9; Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Yüzey Aktif Madde Konsantrasyonu		
	% 5	% 7	% 9
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,669	0,776	0,413
5	0,383	0,261	0,19
10	0,16	0,13	0,167
15	0,161	0,128	0,182
20	0,17	0,114	0,17

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyon



Şekil 7.9. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Escaid 100; Yüzey aktif madde: Span 80 % 5, % 7, %9; Taşıyıcı: Alamine 300 % 5; Besleme çözeltisi konsantrasyonu: % 2 oksalik asit; Sıyırma çözeltisi % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.10. Besleme Çözeltisi pH' sının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' ün çözücü (Escaid 100) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisinin pH' sı 1,8 ile 3 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin oksalik asit ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.10 ve Şekil 7.10' de verilmiştir. Stabil durumu da göz önünde tutmak kaydıyla en iyi ekstraksiyon verimi pH 1.83' de elde edilmiştir.

Tablo 7.10. Besleme çözeltisi pH' nın ekstraksiyon hızına etkisi

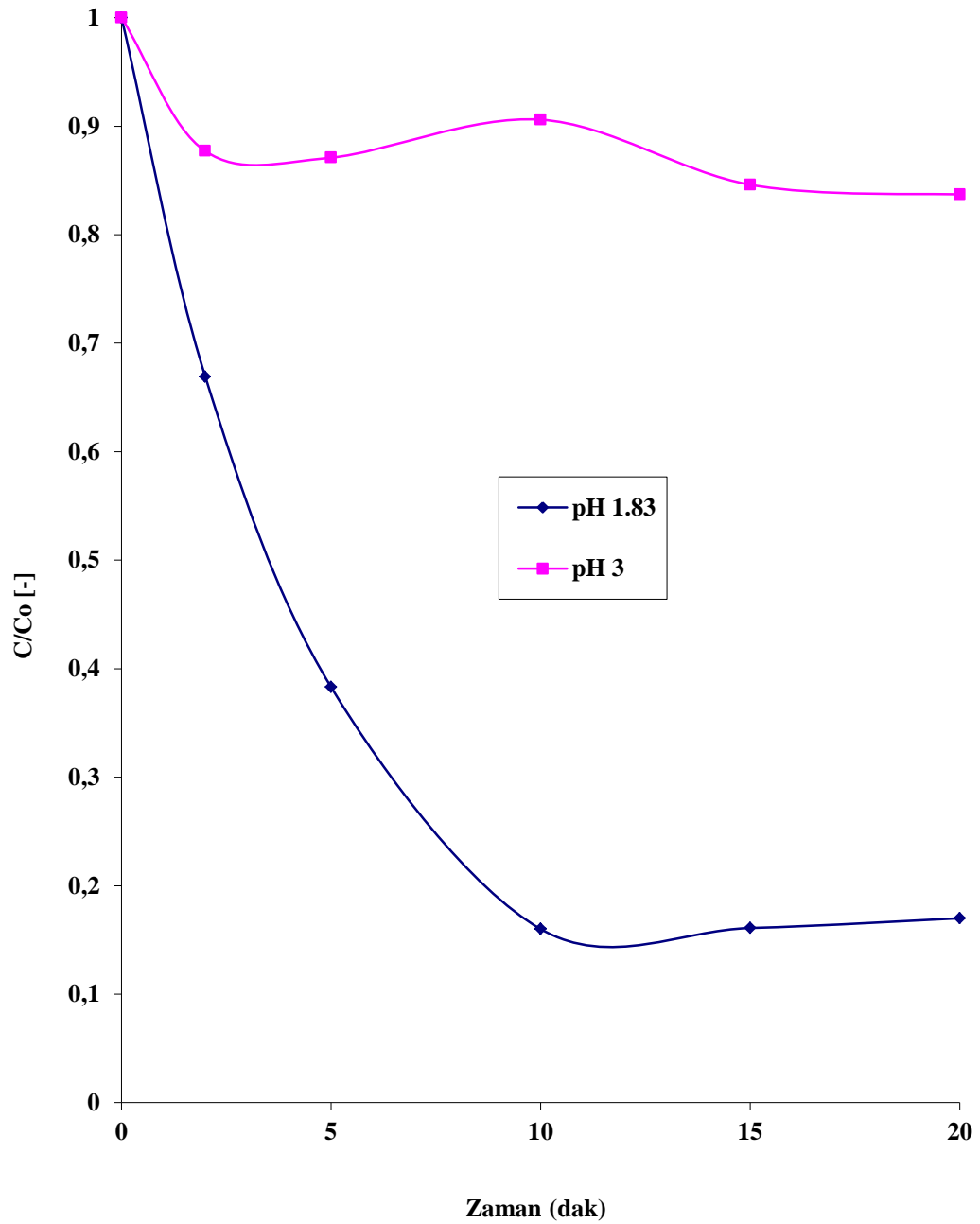
(Çözücü: Escaid 100 (% 90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi pH 1.83; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dak.)	pH 1.83	pH 3
	Oksalik Asit Konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,00
2	0,669	0,87
5	0,383	0,871
10	0,16	0,906
15	0,161	0,846
20	0,17	0,837

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu,



Şekil 7.10. Besleme çözeltisi pH' nın ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Escaid 100 (%90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi pH 1.83; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na_2CO_3 ; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

7.11. Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi (Amberlite LA-2 ile Escaid 100)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2' nin çözücü (Escaid 100) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, besleme çözeltisi 300, 400 ve 500 dev/dak' da karıştırmak suretiyle karıştırma hızının ekstraksiyona etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.11 ve Şekil 7.11' da verilmiştir.

Tablo 7.11. Karıştırma Hızının Ekstraksiyon Hızına Etkisi

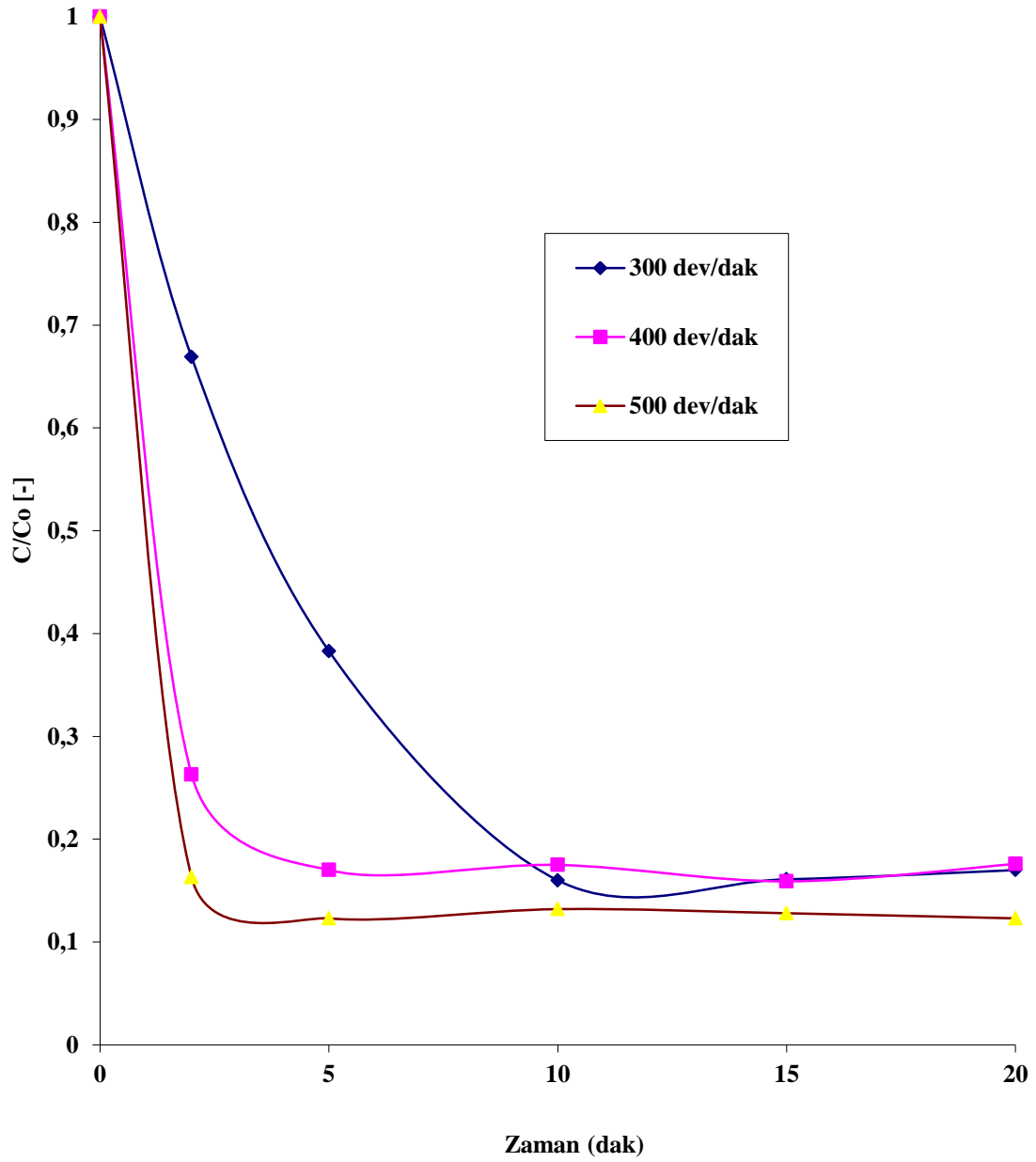
(Çözücü: Escaid 100 (%90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi % 2 lik oksalik asit çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300, 400 ve 500 dev/dak.)

Süre (dakika)	Karıştırma Hızının Etkisi		
	3 0 0 d e v / d a k	400 dev/dak	5 0 0 d e v / d a k
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,669	0,263	0,163
5	0,383	0,17	0,123
10	0,16	0,175	0,132
15	0,161	0,59	0,128
20	0,17	0,176	0,123

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyon



Şekil 7.11. Karıştırma hızının ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Escaid 100 (%90); Yüze aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi % 2 lik oksalik asit Çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: % 5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300, 400 ve 500 dev/dak.)

7.12. Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi (Amberlite LA-2 ile Kerosen)

Yüzey aktif madde (Span 80) ile Amberlite LA-2 çözücü (Kerosen) içerisinde çözünmesiyle oluşan membran çözeltisi hazırlanmıştır. Bu deneysel çalışmada, sıyırma çözeltisinin konsantrasyonu %3, %5, %7 arasında değiştirilmiş ve bu değişikliğin oksalik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.12 ve Şekil 7.12' de verilmiştir. Şekil 7.12' de görüldüğü gibi işlem süresince en yüksek ekstraksiyon verimi %5' lik konsantrasyonda olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 7.12. Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

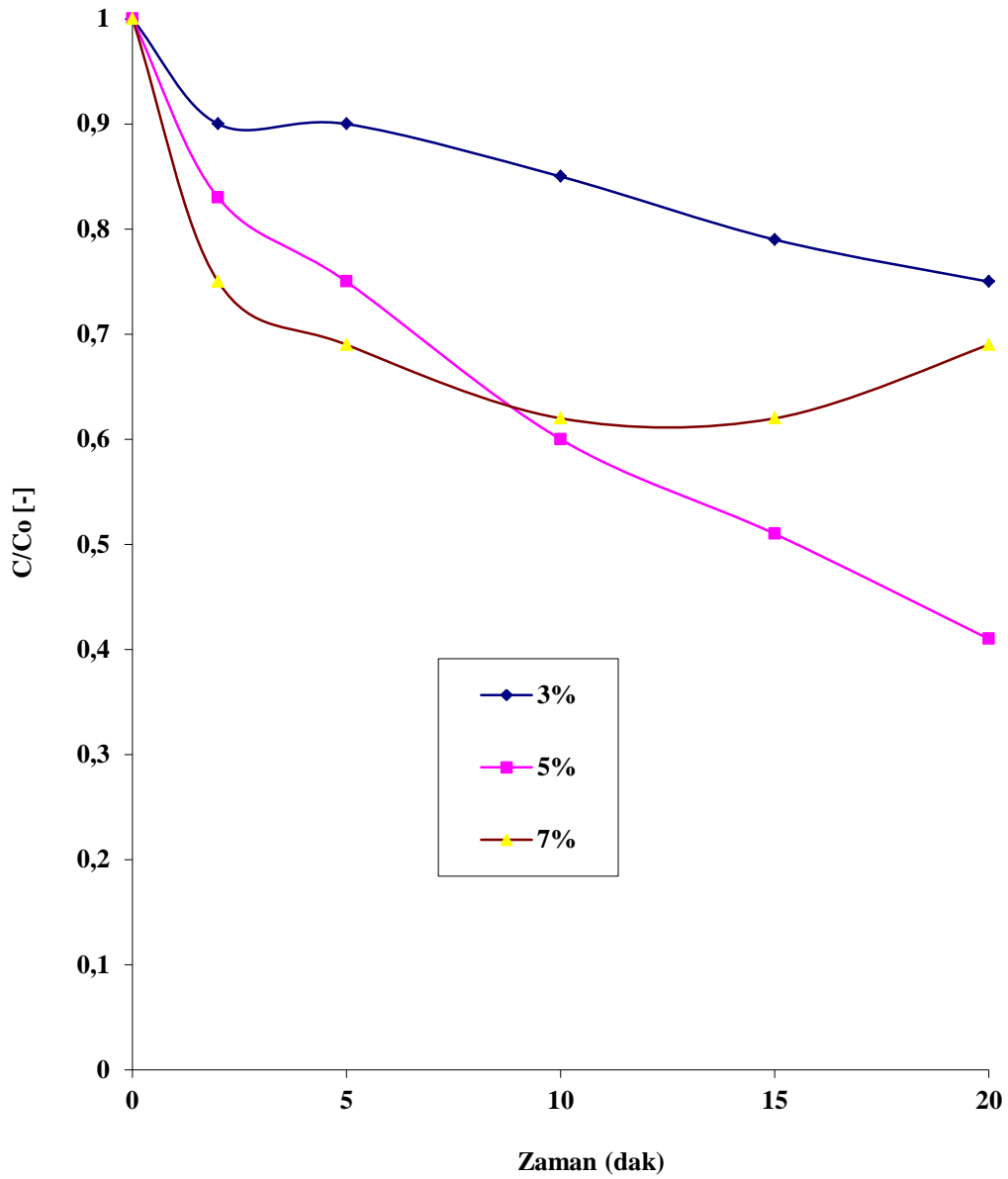
(Çözücü: Kerosen (%90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi % 2 Oksalik Asit Çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: %3, %5 ve % 7 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Sıyırma Çözeltisi Konsantrasyonunun Etkisi		
	%3	%5	%7
	Oksalik Asit Konsantrasyonu		
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,00	1,00
2	0,82	0,83	0,75
5	0,82	0,75	0,69
10	0,73	0,60	0,62
15	0,61	0,51	0,62
20	0,54	0,41	0,69

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyon

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyon

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyon



Şekil 7.12. Sıyırma çözeltisi konsantrasyonunun ekstraksiyon hızına etkisi

(Çözücü: Kerosen (%90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5); Besleme çözeltisi % 2 Oksalik Asit Çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: %3, %5 ve % 7 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak)

7.13. Taşıyıcı Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Hızına Etkisi

Bu deneysel çalışmada, taşıyıcı konsantrasyonu %5 (wt %) ve %7 (wt %) olarak değiştirilmiş ve bu değişikliğin oksalik asit ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenmiştir. Bu kısma ait sonuçlar Tablo 7.13 ve Şekil 7.13’ de verilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlu taşıyıcı ihtiva eden emülsiyonların stabiliteilerinin iyileşmesi bunların yüksek viskozitelerinden dolayıdır.

Tablo 7.13. Taşıyıcı konsantrasyonun ekstraksiyon hızına etkisi

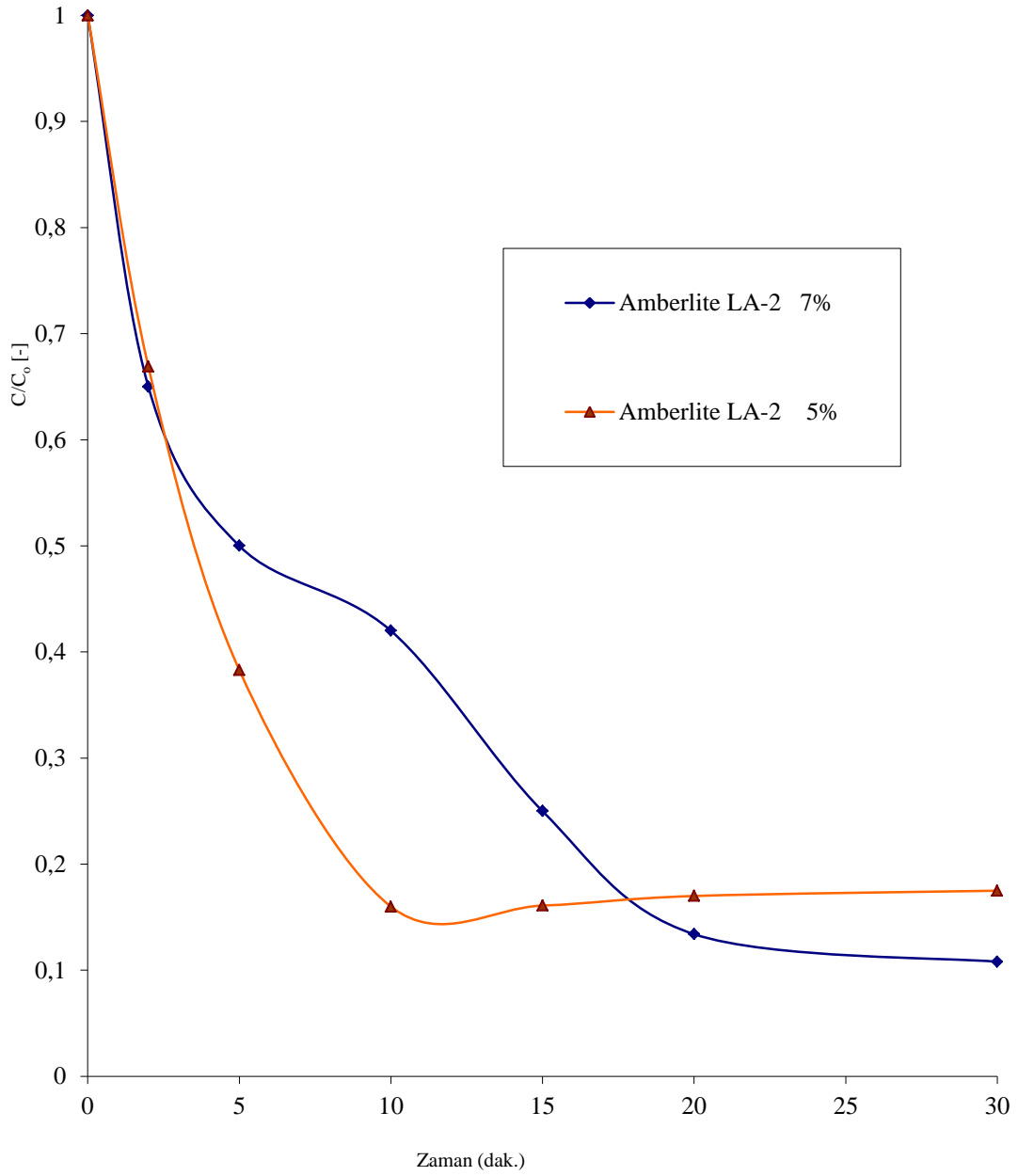
(Çözücü: Escaid 100 (% 90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2; Besleme çözeltisi % 2 Oksalik Asit Çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: %5 Na₂CO₃; Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

Süre (dakika)	Ekstraktant Knsantrasyonun Etkisi	
	% 5	% 7
	OksalikAsit Konsantrasyonu	
	C/C ₀ (-)	C/C ₀ (-)
0	1,00	1,00
2	0,82	0,83
5	0,82	0,75
10	0,73	0,60
15	0,61	0,51
20	0,54	0,41

C: Besleme çözeltisinde herhangi bir andaki oksalik asit konsantrasyonu

Co: Besleme çözeltisinde başlangıçtaki oksalik asit konsantrasyonu

C/Co: Besleme çözeltisinde boyutsuz oksalik asit konsantrasyonu



Şekil 7.13. Ekstraktant Konsantrasyonunun Etkisi

(Çözücü: Escaid 100 (%90); Yüzey aktif madde: Span 80 (% 5); Taşıyıcı: Amberlite LA-2 (% 5, % 7); Besleme çözeltisi % 2 Oksalik Asit Çözeltisi; Sıyırma çözeltisi: %5; Sıyırma çözeltisi: Na_2CO_3 (% 5); Karıştırma hızı: 300 dev/dak.)

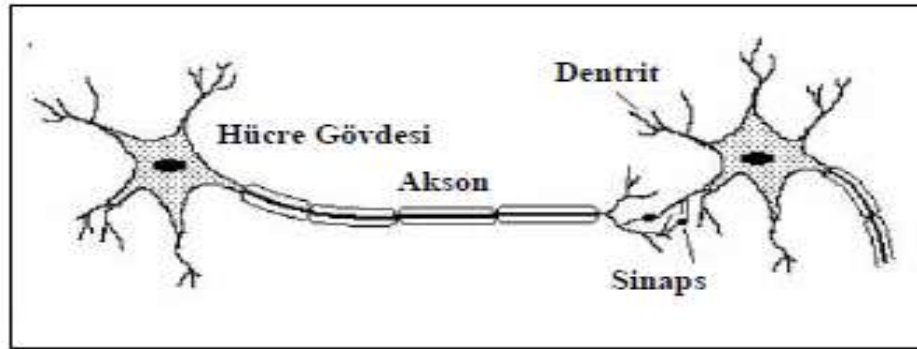
BÖLÜM 8. YAPAY SİNİR AĞLARI VE UYGULANMASI

8.1. Nöral Ağlar

Yapay Sinir Ağları (YSA) kavramı beynin çalışma ilkelerinin sayısal bilgisayarlar üzerinde taklit edilmesi fikri olarak ortaya çıkmış ve ilk çalışmalar beyni oluşturan nöronların matematiksel olarak modellenmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapay sinir ağları, insan beyninin özelliklerinden olan öğrenme yolu ile yeni bilgiler türetebilme, yeni bilgiler oluşturabilme ve keşfedebilme gibi yetenekleri herhangi bir yardım almadan otomatik olarak gerçekleştirmek amacı ile geliştirilmişlerdir.

İnsanlar doğumlarından itibaren bir "yaşayarak öğrenme" süreci içerisine girerler. Bu süreç içinde beyin sürekli bir gelişme göstermektedir. Yaşayıp tecrübe ettikçe sinaptik bağlantılar ayarlanır ve hatta yeni bağlantılar oluşur. Bu sayede öğrenme gerçekleşir. Bu durum YSA için de geçerlidir. Öğrenme; girdi/çıkı verilerinin işlenmesiyle, eğitime ise algoritmanın bu verileri kullanarak bağlantı ağırlıklarını bir yakınsama sağlanana kadar, tekrar tekrar ayarlamasıyla olur.

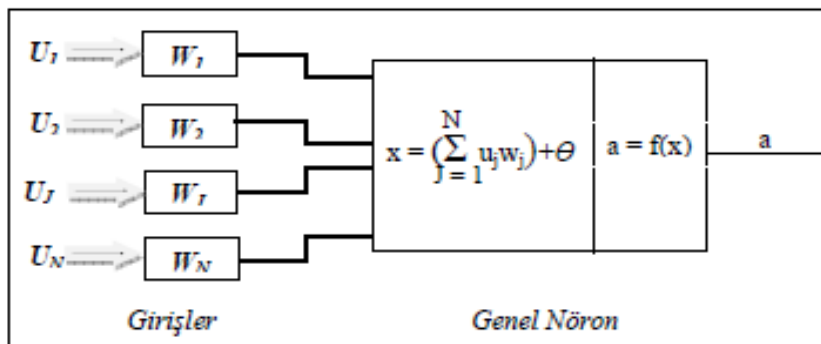
Genel anlamda nöral ağlar, insan beynindeki nöronlara benzer olarak meydana getirilen yapay nöronların değişik ağ modelleriyle birbirlerine bağlanmasıyla oluşan kompleks sistemlerdir. Şekil 8.1 de görüldüğü gibi biyolojik nöron; bir çekirdek, iri bir gövdesi ve iki türlü uzantıdan oluşmaktadır. Bunlardan kısa ve dallanmış olanı dentrit giriş bilgilerini alır, uzun ve tek olan akson ise çıkış bilgilerini diğer nöronlara taşır. Akson ile dentritin birleşim yerine sinaps adı verilir. Bunlar nöronlardan aldığı sinyalleri değerlendirirler ve eşik değeri üzerinde bir giriş varsa bir sonraki hücreye iletirler.



Şekil 8.1. Biyolojik Nöron

Şekil 8.2 de matematiksel olarak modellendirilmiş biyolojik bir nöron görülmektedir. Bunlar ağın her bir işlem birimini temsil ederler ve birbirleriyle bağlanarak ağı oluştururlar. Her bir nöron basit bir anahtar görevi yapar ve şiddetine göre gelen sinyali ya sönmüldendirir ya da iletir. Böylece ağ içerisindeki her bir birim belli bir yüke sahip olur.

Her nöron gelen sinyalin gücüne göre açık yada kapak duruma geçerek basit bir tetikleyici görev üstlenir. Bu işlemleri yaparken nöronlar giriş bilgilerini ağırlıklandırarak bunları lineer olarak toplar ve bir eşik, lineer veya non-lineer bir fonksiyonda işleyerek çıktısını verir. Bu çıktıyı bağlantısı olan diğer nöronlar giriş bilgileri olarak alırlar.



Şekil 8.2. Yapay Sinir Ağ Modeli

8.2 Ağ hesaplamaları

Ağ hesaplamaları iki safhada oluşturulmaktadır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir.

8.2.1 Öğrenme

Yapay sinir ağlarında öğrenme, sistemin en önemli parçalarından biridir. Nöral ağlar insanlar gibi örneklerle eğitilirler. Ağlar ne kadar çok örnekle eğitilirse problemler hakkındaki teşhisi o kadar doğru olur. Çok sayıda örnekle eğitilmiş bir nöral ağın, eksik bilgilerden doğru sonucu bulma olasılığı daha yüksek olur. Nöral ağların öğrenme mekanizması, ağ çıktılarının değerlerine cevap olarak nöronlar arasındaki ağırlıkların hepsini veya bazılarını değiştiren bir denklemden ibarettir.

8.2.1.1 Danışmanlı öğrenme

Ağa hem girdi modelleri hemde çıktı modelleri sunulur ve her iterasyonda modele ait çıkış değeriyle ağ çıktısı karşılaştırılarak çıktı hatası bulunur. Bu hata kabul edilebilir dereceye indirilene kadar, nöral ağı nöronlar arasındaki ağırlıkları değiştirerek (adapte ederek) iterasyona devam edilir. Bazı tip ağlarda ise ağın enerjisi hesaplanır ve bu enerjiyi minimize eden ağırlık grubu, istenen ağırlık grubu olarak kabul edilir.

8.2.1.2 Danışmansız öğrenme

Hiçbir hedef çıkış mevcut değildir, sadece örnek girdi modelleri sunulur. Girdi bilgilerine göre ağ her örneği kendi arasında sınıflandırarak kendi kurallarını oluşturur. Ağdan uyumlu bir çıkış üretecek şekilde kendini düzenlemesi istenir.

8.2.2 Hatırlama

Ağın problemi öğrenmesi sonucu elde edilen ağırlık grubunu kullanarak ağa girdi verilir ve ağdan bu girdi problemine çözüm getirmesi istenir.

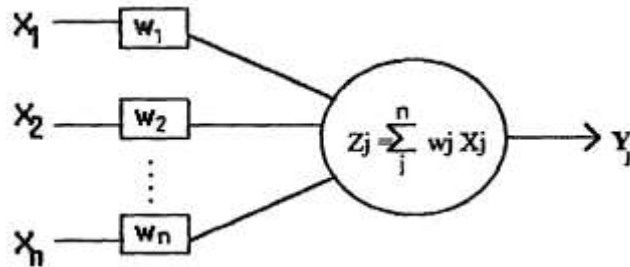
8.3 Ağ Yapıları

8.3.1 İleri beslemeli YSA

Genel olarak modeli oluşturan katmanlar ardışık biçimde bir arada bulunurlar. Bir katmandaki hücrelerin çıkışları bir sonraki katmana tek yönlü olarak ağırlıklar üzerinden giriş olarak verilir. Sırasıyla her bir tabaka aynı işlemi yapar. Final tabakanın çıktı değerleri işlemi sonuçlandırır. Böylece ağa sunulan bir model diğer modelleri etkilemez. En popüler ileri beslemeli ağ çeşitleri şunlardır:

8.3.1.1 Bunak hücreleri

Bunak hücreleri bağlantısız tek bir nöronun ibarettir. Girdiler ağırlıklandırılarak bir lineer fonksiyonda işlenirler ve sonuçta çıkan değer ağ çıktısı olarak kabul edilir. Bunak hücreleri diğer komplike ağ tiplerinin temelini oluştururlar ve günümüzde hala geçerliliğini korumaktadırlar [57].

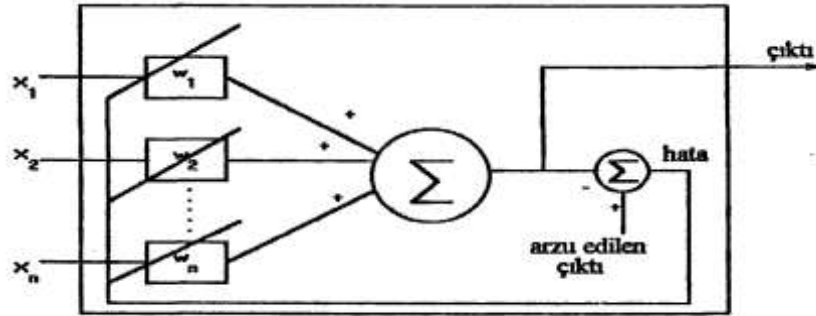


Şekil 8.3. Bunak Hücre Modeli

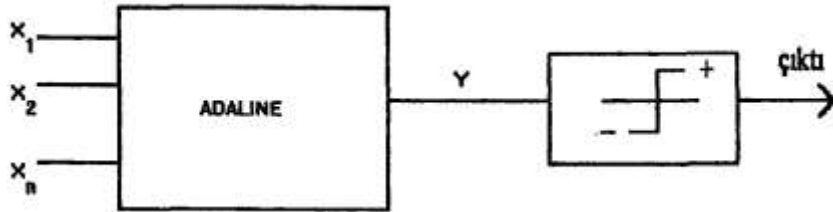
8.3.1.2 ADALİNE

ADALİNE (ADAPtive LINear Element) tek bir McCulloch-Pitts nöronundan ibarettir. Ağırlıklandırılmış girdiyi bir lineer fonksiyonda işleyerek ağırlıkları LMS (Least Mean Square) öğrenme kuralı kullanılarak adapte ederler. Uygulamada ADALİNE genellikle ikili karar durumlarında kullanılır. Bunun için ağ çıktısı bir eşik fonksiyonunda işlenerek Perceptron adı verilen mekanizmalar meydana getirilir. ADALİNE ve Perceptron yapıları lineer olarak çalışırlar. Ancak bu yapıların non-

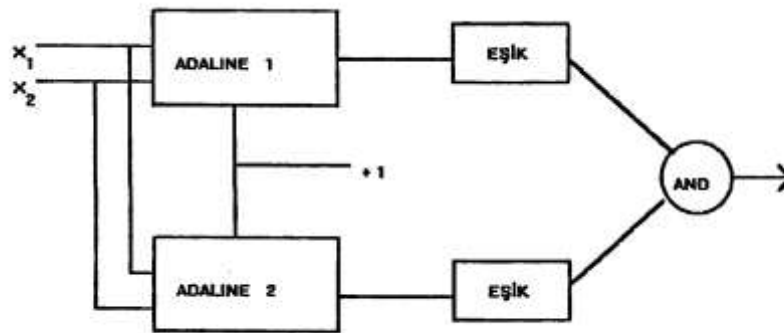
lineer problemlere uyarlanması için MAD ALİNE (Many ADaptive LİNear Element) ağırları oluşturulmuştur. Bu ağırlar birkaç ADALİNE yapısının mantıksal kapılarla (OR, AND, XOR, NOT v.s.) bireştirilmesi sonucu elde edilirler [58,59].



Şekil 8.4. ADALINE Modeli



Şekil 8.5. Perception Modeli



Şekil 8.6. AND Mantıksal ifadedeli MADALINE Modeli

8.3.1.3 Backpropagation ağıları

Backpropagation ağıları bu çalışmada kullanılan ağ tipidir. Bu tür ağlar Mc Culloch-Pitts tipi nöronların birleşmesinden meydana gelirler. Şekil 8.7 de de görüldüğü gibi üç tabakalı bir yapıya sahiptirler [60]. Girdi tabakası, girdi modellerinin ağa sunulduğu terminallerdir. Bu tabakadaki nöron sayısı, A, girdi modelindeki parametre sayısı kadardır. Burada veri işlenmeden bir sonraki tabakaya geçer. Saklı tabaka, ağın temel işlevini gören ve bir bakıma ağın kalbi pozisyonu durumundaki tabakadır. Birden fazla saklı tabaka kullanılabilir. Tabaka sayısı ve her bir tabakadaki nöron sayısı, B, problemden probleme değişir ve tamamen kullanıcının inisiyatifine ve tecrübesine bağlıdır. Bu tabaka girdi tabakasından aldığı ağırlıklandırılmış veriyi probleme uygun bir fonksiyonda işleyerek bir sonraki tabakaya girdi değeri olarak iletir. Çıktı tabakası, ağın en uç tabakasıdır. Saklı tabakadan aldığı ağırlıklandırılmış girdiyi ağın kullandığı fonksiyonda işleyerek ağın çıktısını verir. Çıktı tabakasındaki nöron sayısı, C, ağa sunulan her modeldeki verinin çıktı parametre sayısı kadardır [61].

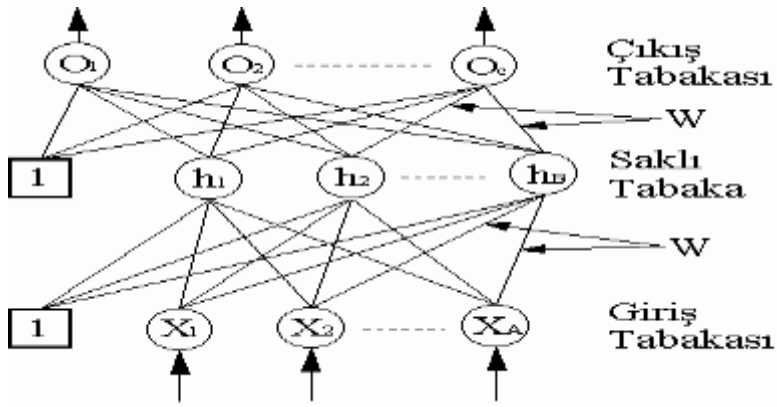
Bu tür ağlarda aynı tabakadaki nöronlar arasında bağlantı mevcut değildir. Fonksiyon olarak lineer, çan eğrisi, eşik veya daha çok aşağıdaki tipte sigmoidal fonksiyon kullanılır,

$$f(x) = 1/(1+\exp(-x + T)) \quad (8.1)$$

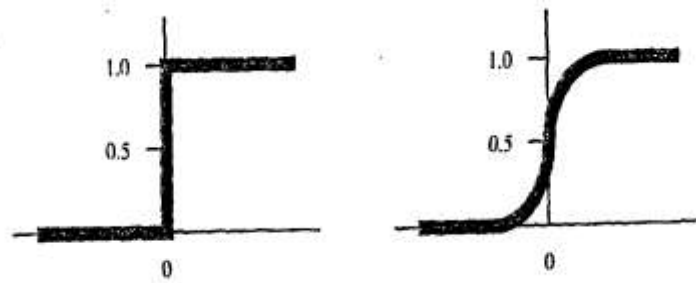
burada x ağırlıklandırılmış girdi, T eşik değeridir.

Backpropagation ağlarının kendine has bir öğrenme kuralı vardır. Bu kurala "Delta kuralı" adı verilir [62].

Bu ağlar denetlenmiş öğrenme kullanırlar. Ağın daha esnek davranabilmesi için başlangıç ağırlıkları 0-1 arasında random olarak seçilir. Diğer taraftan ağın daha hassas sonuçlar elde etmesi için, "bias" adı verilen ve daima girdi değeri 1 olan ve dolayısı ile bir önceki tabakayla bağlantısı olmayan nöronlarda kullanılabilir.



Şekil 8.7. Backpropagation Ağları



a) Eşik fonksiyonu

b) Sigmoidal fonksiyon

Şekil 8.8. Backpropagation ağlarında kullanılan bazı fonksiyon tipleri

8.3.2 Geri beslemeli YSA

Bu tür ağlar ileri beslemeli ağların aksine, tabakalar arasında bağlantıya ilave olarak tabakalardaki herbir nöron da birbirleriyle bağlantılıdır.

8.3.2.1 Kohonen ağları

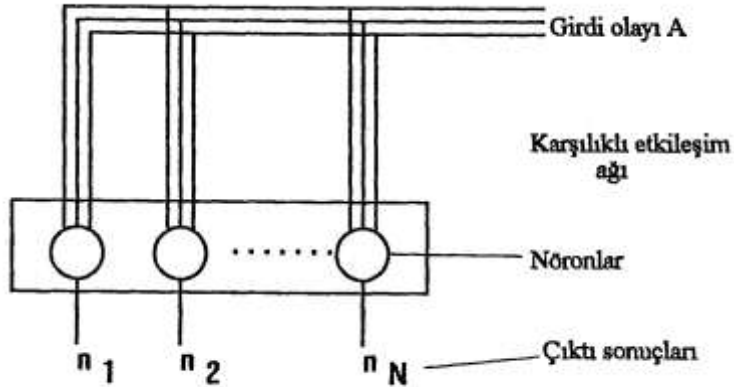
Kendi kendini organize edebilen, denetlenmemiş öğrenme kullanan, kullanımını zor olmasına karşın çok güçlü ve hızlı olan ve girdi modelleri topolojik karakterli olan ağlardır [63, 64].

Nöronlar birbirleriyle tam olarak bağlıdır. Herbir nöron çıktısını diğer nöronlara girdi olarak gönderir. Bağlantı kuvvetlerinden birininde sıfır olmasında mümkündür. İki

türlü ağırlık grubu mevcuttur. Birinci grup ağırlıklandırılmış girdilerin toplam aktivasyonunu hesabında, ikinci grup ise nöronlar arası karşılıklı etkileşimi kontrol etmek amacıyla kullanılır. Girdi modellerinin ağırlıkları nöronlar arası ağırlıklar sabitleştirilerek adapte edilirler, n elemandan meydana gelen bir ağda herbir nöron aynı girdi modellerini alır. Herbir girdi nöronlara sunulur ve herbir nöron aktivasyonunu hesaplar. Daha sonra girdi modelleri kaldırılır ve nöronlar, en büyük çıktılı nöron ile karşılıklı etkilendirilir ve sadece nöron çıktıları göz önünde bulundurulur [64].

8.3.2.2 Hopfield ağları

Hopfield ağları deterministik bir yapıya sahip olan ağlardır. Adaptasyon işlemini bir diferansiyel denklemle karakterize edilebilen, ağ enerjisini minimize ederek sistemde değişiklik geçiren durundan analiz ederek fonksiyonunu yerine getirir. Bu özelliğinden dolayı matematiksel problemlerde, elektronik devre tasarımındaki, optimizasyon problemlerinde ve gezgin satıcı problemlerinde bu ağ modeli kullanılır [64, 65].



Şekil 8.9. Kohonen Ağları

8.4. Yapay Sinir Ağlarının Uygulanması

Problem modellenmesinde öncelikle YSA girdi katmanına ölçülerek elde edilen veriler ağa tanıtılır. Sonrasında gizli katmanlar ve çıktı katmanına doğru aktarılan veriler katmanlar arasındaki ağırlıklar (w) ile çarpılarak toplama fonksiyonu;

$$(y = \sum_{i=1}^m w_i * x_i) \quad (8.2)$$

yardımla ağırlıklı ortalamaları alınır ve sonrasında transfer fonksiyonu aracılığı ile uygun çıktılara dönüştürülür. Gizli katmanlar bölümünde katman ve işlem eleman sayıları YSA çıkış verileriyle gerçek değerlerin en iyi uygun hale gelmelerine kadar deneme yanılma yoluyla sürekli değişkenlik gösterir ve YSA mimarisi de buna göre son şeklini alır.

En yaygın olarak kullanılan transfer fonksiyonları logaritma sigmoid, tanjant sigmoid ve lineer transfer fonksiyonlarıdır ve sırasıyla şu şekilde formüle edilirler [66].

Tablo 8.1. Yaygın Transfer Fonksiyonları

$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$	$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$	$f(x) = x$
<i>Logsig</i>	<i>tansig</i>	<i>Püreline</i>

YSA modellerinin performansları üç farklı ölçüt kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu ölçütler, Ortalama Karesel Hata (OKH), Ortalama Mutlak Hata (OMH) ve Korelasyon katsayısı (R^2) gibi istatistiksel parametrelerdir.

Ortalama Karesel Hata (OKH); ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki hata oranını belirlemek amacıyla kullanılmakta ve OKH değerinin sıfıra yaklaşması modelin tahmin kabiliyetinin artması anlamına gelmektedir. OKH aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır

$$OKH = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{model},i} - y_{\text{göz},i})^2}{n} \quad (8.3)$$

Burada, $y_{\text{model},i}$ ve $y_{\text{göz},i}$ sırasıyla model tahminlerini ve ölçüm değerlerini, n ise gözlem sayısını göstermektedir.

Ortalama Mutlak Hata (OMH); ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki mutlak hatayı belirleme amacıyla kullanılmaktadır. OMH değeri sıfıra ne kadar yakın olursa modelinin tahmin yeteneği o kadar iyi demektir. OMH aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$OMH = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_{\text{göz},i} - y_{\text{model},i}| \quad (8.4)$$

Determinasyon katsayısı (R^2), ölçüm değerleri ile model tahminleri arasında doğrusal bir ilişki olup olmadığını belirlemek amacıyla kullanılır. R^2 değeri 0 ile 1 arasında değişmekte ve bu değer 1'e yaklaşması model tahminleri ile ölçüm değerleri arasındaki bağımlılığın kuvvetli olduğu anlamına gelmektedir. R^2 korelasyon katsayısının karesi olup aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır:

$$R^2 = \left[\frac{n \sum_{i=1}^n y_{\text{göz},i} y_{\text{model},i} - (\sum_{i=1}^n y_{\text{göz},i})(\sum_{i=1}^n y_{\text{model},i})}{\sqrt{[n \sum_{i=1}^n y_{\text{göz},i}^2 - (\sum_{i=1}^n y_{\text{göz},i})^2] \times [n \sum_{i=1}^n y_{\text{model},i}^2 - (\sum_{i=1}^n y_{\text{model},i})^2]}} \right]^2 \quad (8.5)$$

Çalışmamızda MATLAB (MATrix LABoratory) 7.0 Neural Network Toolbox programı kullanılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu bilinen okzalik asit çözeltisinden, hazırladığımız sıvı membran ile, ekstraksiyonu 2, 5, 10, 15. ve 20. dakikalarda numuneler alınarak ortamdaki okzalik asit konsantrasyonları ölçülmüştür. Çözücü madde tipi, taşıyıcı madde tipi, yüzey aktif madde, sıyırma çözeltisi konsantrasyonları ve devir sayısı YSA modelinin geliştirilmesinde girdi parametresi, ekstraksiyon verimi ise çıktı parametresi olarak kullanılmıştır. Okzalik asitle ilgili elde ettiğimiz verilerin bir kısmı modellemenin eğitim safhasında, geri kalan kısmı ise programın yaptığı tahminlerle gerçek verilerin karşılaştırılması için kullanılmıştır.

Model ağ oluşturulurken iki farklı yöntem kullanıldı. İlk yöntemde; deneysel giriş-çıkış verileri, etkileyici yada belirleyici özelliklere bakılmaksızın modelin giriş ve çıkış katmanlarındaki değerler olarak birebir aynı olacak şekilde girilmiştir. İkinci yöntemde ise; deneysel verilere etki eden bütün parametreler göz önünde bulundurularak modelin giriş katmanı verileri, ekstraksiyon verimi de modelin çıkış katmanı olarak verilmiştir.

YSA modelinde kullanılan verilerin normalize edilmesi gerekir. Bunun için denklem 8.6 kullanılmıştır.

$$x_i = 0.8 \frac{(x - x_{\min})}{(x_{\max} - x_{\min})} + 0.1 \quad (8.6)$$

x_i = x verisinin normalize edilmiş değeri

x_{\max} = veri setindeki değerlerin maksimum değeri

x_{\min} = veri setindeki değerlerin minimum değeri

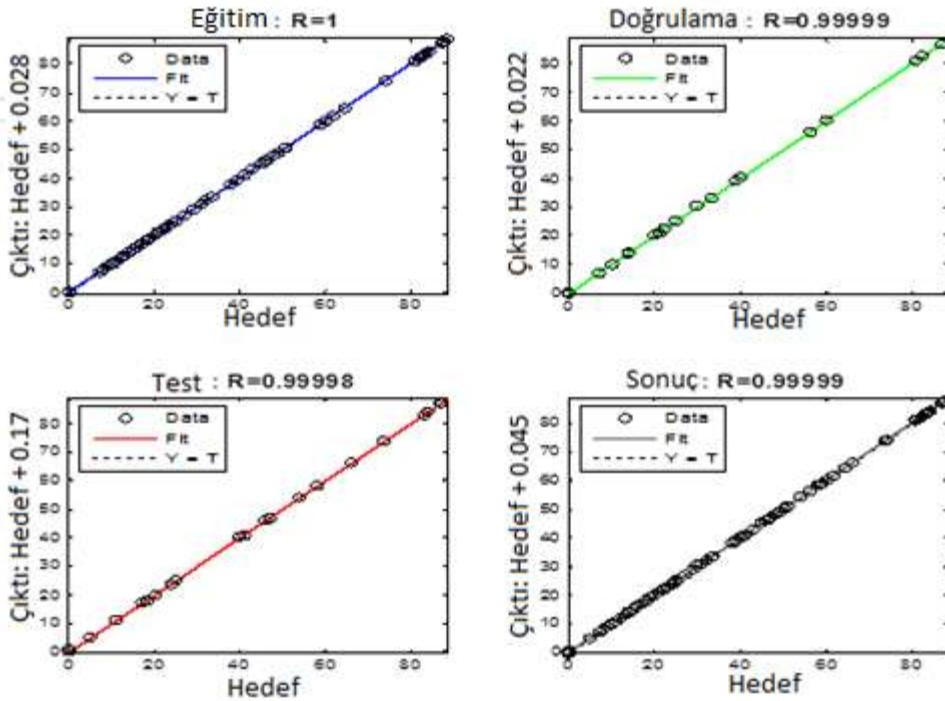
Değişken verileriyle ilgili hesaplanan bazı değerler Tablo 8.2 de gösterilmiştir.

Tablo.8.2. YSA modelinde kullanılan deneysel verilerin istatistik analizi

Değişkenler	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
Süre (Dakika)	0	20	8,67	7,13
Alamine 300	0	5	1,35	2,22
TOPO	0	5	0,58	1,60
Amberlite LA-2	0	5	2,50	2,51
TBP	0	5	0,58	1,60
Span 80	3	9	5,23	1,02
Kerosen	0	90	27,69	41,67
Toluen	0	90	13,85	32,58
Escaid 100	0	92	48,23	44,81
Karıştırma Hızı	300	500	321,15	52,38
Sıyırma Çöz. Kons.	3	7	5,00	0,96
Ekstraksiyon Verimi (%)	0	89	32.24	27.62

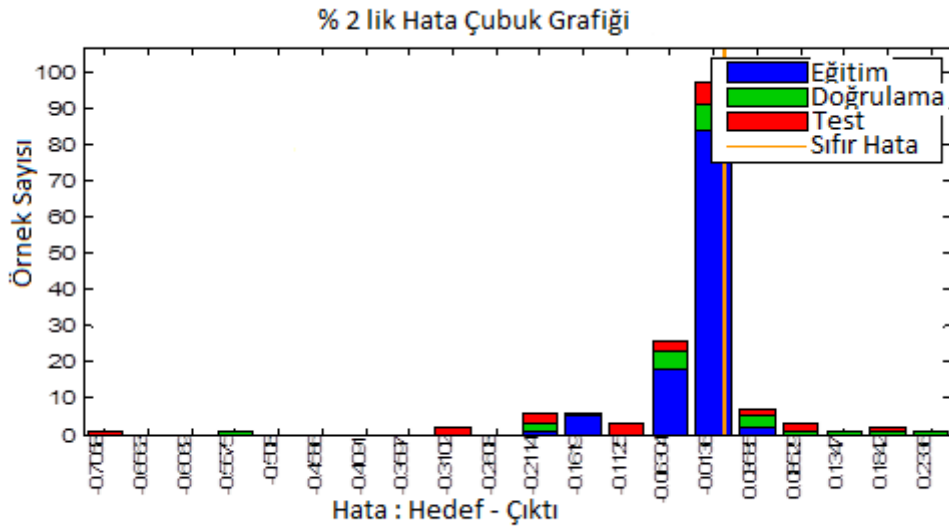
Model ağ için kullanılan uygun fonksiyon iki katmanlı geri beslemeli ağ olup; gizli katmanda sigmoid transfer fonksiyonu ve çıkış katmanı ise doğrusal transfer fonksiyonudur. Gizli katman sayısı 20' ye çıkış katmanı ise 1 olarak ayarlanmıştır. Eğitim aşaması hata kaybını geçerli dereceye kadar azaltmak için 7 defa tekrar edilmiştir.

Şekil 8.10 da regresyon doğruları gösterilmektedir. Bunlar ağ çıkışları ile ilgili eğitim, doğrulama ve test ayarlar için hedefleri görüntüler. Ağ çıkışlarını doğrusal çizgi boyunca gösteren tüm veri düşüşleri ile hedefler neredeyse eşittir. Amacımız için uygun R^2 değerleri 1 e her durumda yakın olup şekilde de tüm veri kümelerinin iyi durumda oldukları görülmektedir.



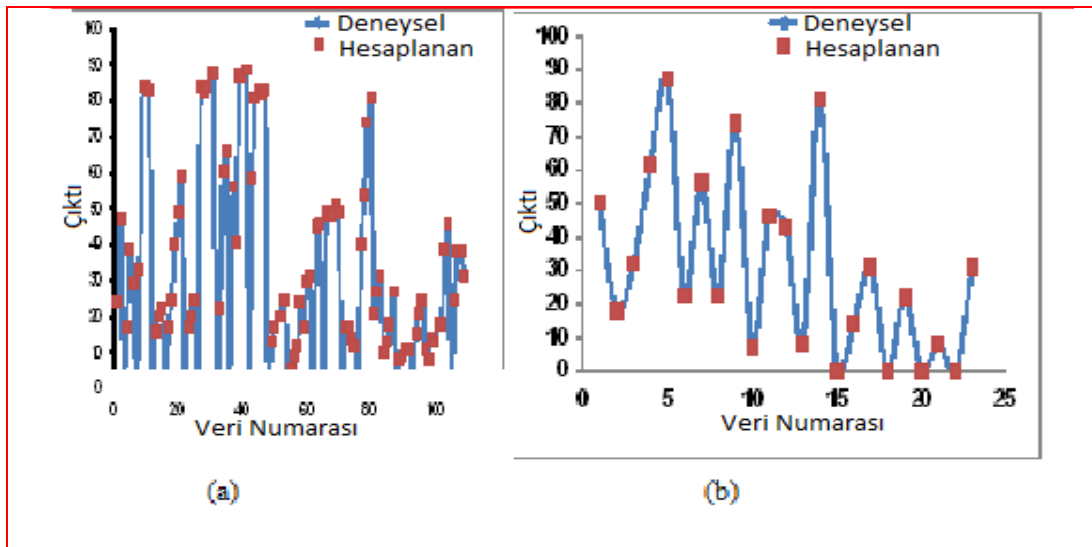
Şekil 8.10. Regresyon Doğrusu

Şekil 8.11, eğitim, doğrulama ve test hata çubuklarını göstermektedir. Mavi çubuklar eğitim verilerini, yeşil çubuklar doğrulama verileri ve kırmızı çubuklar test verilerini temsil etmektedirler. Bu çubuk grafik, aykırı deneysel verileri gösterir. Çoğu verilerin çok küçük hata değerleriyle çok küçük bir alanda kaldığını göstermektedir.



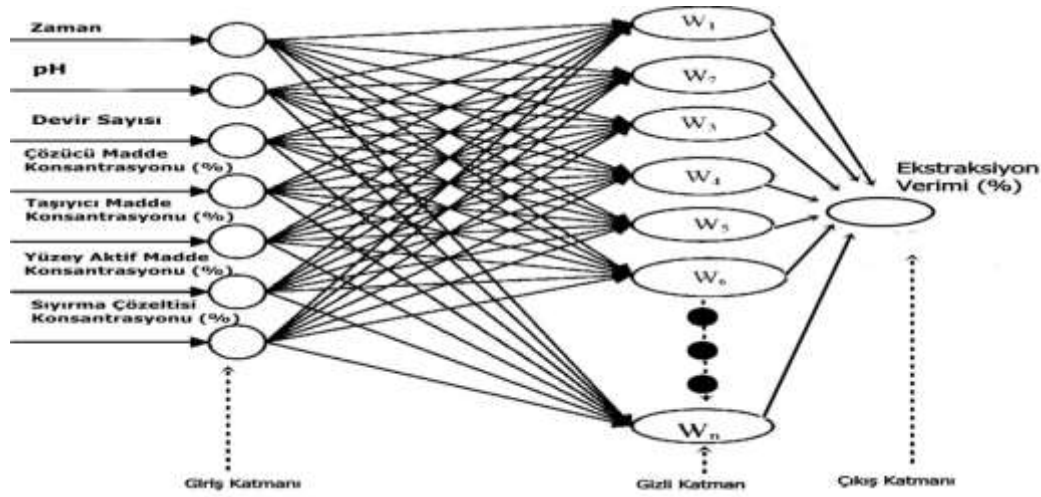
Şekil 8.11. Eğitim, doğrulama ve test hata çubukları

Model ekstraksiyon etkinliğini ortalama $<1\%$ hata ile tahmin eder. YSA modeller performansını Ortalama Karesel Hata (OKH), Ortalama Mutlak Hata (OMH) ve Korelasyon katsayısı (R) ile değerlendirildi. Modelleme sonuçları, deneysel veriler ve tahmini değerleri Şekil 8.12.(a), (b) arasında mükemmel bir uyuşmanın olduğunu göstermektedir.



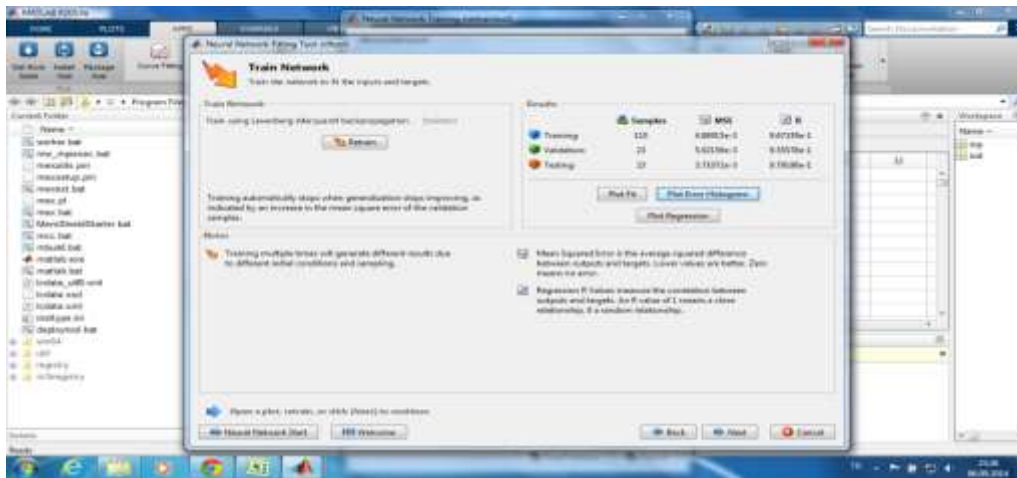
Şekil 8.12. (a), (b) Eğitim ve test verileri için tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması

YSA yapısı Şekil 8.13 de görüldüğü gibi değişkenlerin girildiği giriş katmanı, gizli katman ve çıktı katmanı olarak ekstraksiyon verimi olmak üzere 3 farklı katmandan oluşmaktadır. Gizli katmanda sigmoid transfer fonksiyonu ve çıkış katmanında ise doğrusal transfer fonksiyon ağı kullanılmıştır. Gizli katman sayısı 20' ye çıkış katmanı ise 1 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 8.13. YSA mimarisi (**Çözücü Madde**; Kerosen, Toluen, Escaid 100. **Taşıyıcı Madde**; TOPO, TBP, Amberlite LA2, Alamine 300)

Model ağın eğitim safhası son görünümü Şekil 8.14 verileri ise Tablo 8.3 de görüldüğü gibidir.

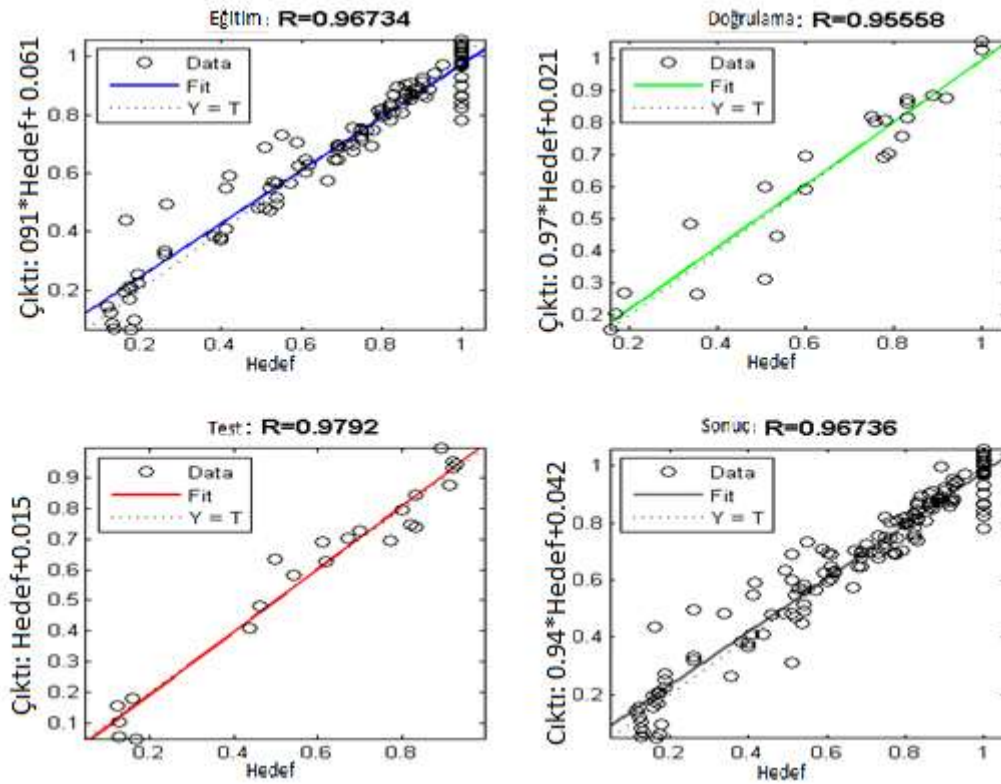


Şekil 8.14. YSA modelin eğitim aşaması

Tablo 8.3. YSA modelin eğitim aşaması değerleri

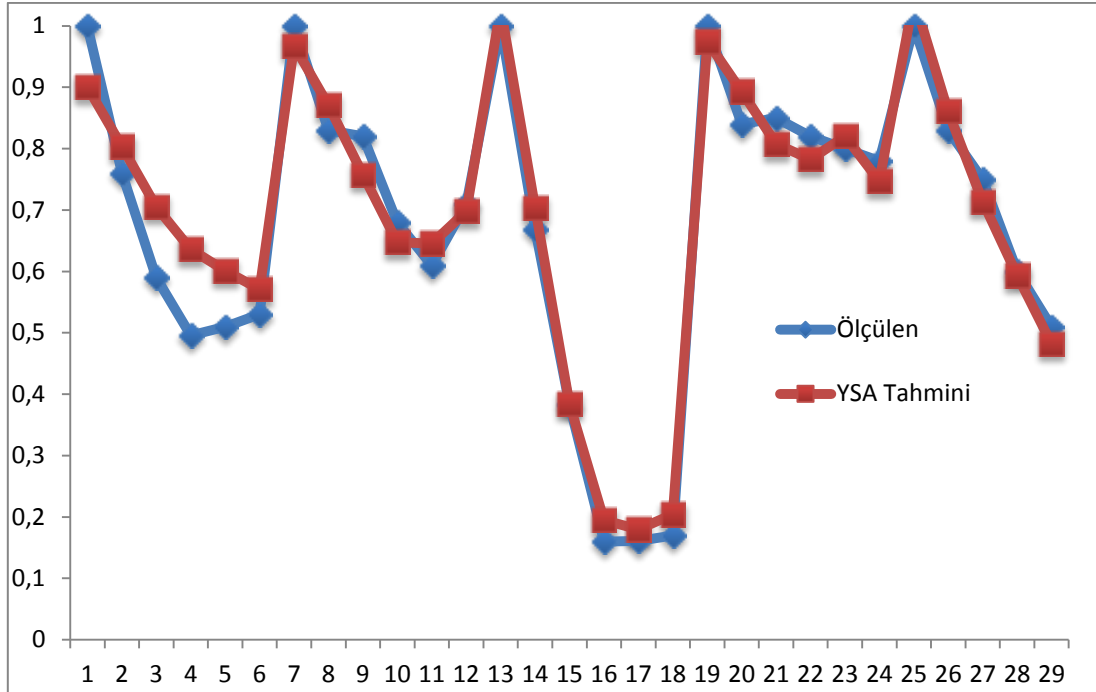
	Veriler	R	OKH (Ortalama karesel hata)
Eğitim	110	9.67339×10^{-1}	4.88915×10^{-3}
Doğrulama	23	9.55578×10^{-1}	5.92159×10^{-3}
Test	23	9.79198×10^{-1}	3.71072×10^{-3}

Şekil 8.15 de regresyon doğruları gösterilmektedir. Bunlar ağ çıkışları ile ilgili eğitim, doğrulama ve test ayarlar için hedefleri görüntüler. Ağ çıkışlarını doğrusal çizgi boyunca gösteren tüm veri düşüşleri ile hedefler neredeyse eşittir. Amacımız için uygun R^2 değerleri 1 e her durumda yakın olup şekilde de tüm veri kümelerinin iyi durumda oldukları görülmektedir.



Şekil 8.15. Regresyon Doğrusu

Şekil 8.16 da eğitim, doğrulama ve sınav hata çubuklarını göstermektedir. Şekil 8.17, Şekil 8.18 ve Tablo 8.4 de deneysel sonuçlarla elde edilen ekstraksiyon verileri ile YSA'nın tahmin ettiği değerler arasındaki ilişki gösterilmiştir.



Şekil 8.18. Tahmini ve deneysel sonuçların karşılaştırılması (İlk 30 veri için)

Tablo 8.4 Deneysel verimler ile YSA tahmin verimi veri setleri

Numune No	Deneysel verim	YSA tahmin verim	Hata
1	1	0.900609352	0.099390648
2	0.76	0.803378714	-0.043378714
3	0.59	0.7054176	-0.1154176
4	0.496	0.635921038	-0.139921038
5	0.51	0.601151737	-0.091151737
6	0.53	0.570817492	-0.040817492
7	1	0.967858888	0.032141112
8	0.83	0.8707884	-0.0407884
9	0.82	0.757403794	0.062596206
10	0.68	0.647765327	0.032234673
11	0.61	0.645221476	-0.035221476
12	0.71	0.698303031	0.011696969
13	1	1.029060582	-0.029060582
14	0.669	0.703162543	-0.034162543
15	0.383	0.384771468	-0.001771468
16	0.16	0.194932357	-0.034932357
17	0.161	0.179819431	-0.018819431

Tablo 8.4'ün devamı

18	0.17	0.204150728	-0.034150728
19	1	0.974597676	0.025402324
20	0.84	0.893229512	-0.053229512
21	0.85	0.807470507	0.042529493
22	0.82	0.782524348	0.037475652
23	0.8	0.819990056	-0.019990056
24	0.78	0.747145337	0.032854663
25	1	1.044416699	-0.044416699
26	0.83	0.860776926	-0.030776926
27	0.75	0.713694525	0.036305475
28	0.6	0.593558	0.006442
29	0.51	0.482372996	0.027627004
30	0.41	0.410053816	-5.38E-05
31	1	1.000468226	-0.000468226
32	0.83	0.872305185	-0.042305185
33	0.81	0.797341923	0.012658077
34	0.8	0.795234186	0.004765814
35	0.75	0.751918627	-0.001918627
36	0.77	0.695880849	0.074119151
37	1	0.865994464	0.134005536
38	0.263	0.494757945	-0.231757945
39	0.17	0.167918863	0.002081137
40	0.175	0.062967828	0.112032172
41	0.159	0.157281363	0.001718637
42	0.176	0.207015724	-0.031015724
43	1	0.779510369	0.220489631
44	0.163	0.436982894	-0.273982894
45	0.123	0.157323945	-0.034323945
46	0.132	0.0689467	0.0630533
47	0.128	0.10380513	0.02419487
48	0.123	0.122398439	0.000601561
49	1	1.030187846	-0.030187846
50	0.776	0.693770732	0.082229268
51	0.399	0.369560392	0.029439608
52	0.356	0.265830101	0.090169899
53	0.399	0.380291636	0.018708364
54	0.339	0.48497799	-0.14597799
55	1	0.842118701	0.157881299

Tablo 8.4'ün devamı

56	0.418	0.589908654	-0.171908654
57	0.438	0.408546776	0.029453224
58	0.536	0.448730897	0.087269103
59	0.665	0.572241144	0.092758856
60	0.592	0.625102072	-0.033102072
61	1	1.056196872	-0.056196872
62	0.776	0.691928796	0.084071204
63	0.261	0.333210773	-0.072210773
64	0.13	0.084802101	0.045197899
65	0.128	0.054975947	0.073024053
66	0.114	0.142194833	-0.028194833
67	1	0.901394192	0.098605808
68	0.413	0.549600482	-0.136600482
69	0.19	0.225015525	-0.035015525
70	0.167	0.048869489	0.118130511
71	0.182	0.094887655	0.087112345
72	0.17	0.208854801	-0.038854801
73	1	0.976744951	0.023255049
74	0.87	0.908921056	-0.038921056
75	0.83	0.843194814	-0.013194814
76	0.8	0.794267915	0.005732085
77	0.8	0.800036105	-3.61E-05
78	0.75	0.749317847	0.000682153
79	1	0.973473554	0.026526446
80	0.95	0.971054186	-0.021054186
81	0.93	0.942024055	-0.012024055
82	0.91	0.873980446	0.036019554
83	0.88	0.868950233	0.011049767
84	0.76	0.746473209	0.013526791
85	1	0.969705103	0.030294897
86	0.86	0.902163519	-0.042163519
87	0.83	0.809956941	0.020043059
88	0.7	0.725362807	-0.025362807
89	0.69	0.69678196	-0.00678196
90	0.61	0.602197486	0.007802514
91	1	0.861254439	0.138745561
92	0.55	0.731210006	-0.181210006
93	0.54	0.582977981	-0.042977981

Tablo 8.4'ün devamı

94	0.54	0.493031952	0.046968048
95	0.54	0.563827545	-0.023827545
96	0.57	0.564407493	0.005592507
97	1	0.822735246	0.177264754
98	0.51	0.689182264	-0.179182264
99	0.52	0.54876203	-0.02876203
100	0.52	0.471844117	0.048155883
101	0.49	0.481673623	0.008326377
102	0.51	0.31178841	0.19821159
103	1	1.011249115	-0.011249115
104	0.92	0.93058881	-0.01058881
105	0.83	0.816322123	0.013677877
106	0.83	0.738820804	0.091179196
107	0.86	0.852134944	0.007865056
108	0.88	0.885906697	-0.005906697
109	1	0.930049073	0.069950927
110	0.6	0.695600319	-0.095600319
111	0.46	0.480230007	-0.020230007
112	0.26	0.32081661	-0.06081661
113	0.19	0.272130333	-0.082130333
114	0.19	0.251332588	-0.061332588
115	1	1.055574703	-0.055574703
116	0.86	0.853530522	0.006469478
117	0.79	0.705142884	0.084857116
118	0.73	0.677320117	0.052679883
119	0.69	0.695796054	-0.005796054
120	0.69	0.647231229	0.042768771
121	1	0.98017709	0.01982291
122	0.9	0.911791811	-0.011791811
123	0.87	0.851195358	0.018804642
124	0.82	0.834041234	-0.014041234
125	0.78	0.808183907	-0.028183907
126	0.73	0.695543268	0.034456732
127	1	1.019804605	-0.019804605
128	0.93	0.942358134	-0.012358134
129	0.92	0.876217493	0.043782507
130	0.91	0.860311477	0.049688523
131	0.89	0.883794648	0.006205352

Tablo 8.4'ün devamı

132	0.89	0.892228137	-0.002228137
133	1	0.984824985	0.015175015
134	0.9	0.923905795	-0.023905795
135	0.9	0.870824328	0.029175672
136	0.85	0.840887081	0.009112919
137	0.79	0.814895843	-0.024895843
138	0.75	0.727863536	0.022136464
139	1	1.034005155	-0.034005155
140	0.89	0.994393278	-0.104393278
141	0.92	0.951085311	-0.031085311
142	0.92	0.885995117	0.034004883
143	0.86	0.868171347	-0.008171347
144	0.87	0.871336576	-0.001336576
145	1	0.9785129	0.0214871
146	0.82	0.829472328	-0.009472328
147	0.82	0.747357858	0.072642142
148	0.73	0.753596608	-0.023596608
149	0.61	0.691849065	-0.081849065
150	0.54	0.514094798	0.025905202
151	1	1.009332093	-0.009332093
152	0.75	0.820780483	-0.070780483
153	0.69	0.683706619	0.006293381
154	0.62	0.628948948	-0.008948948
155	0.62	0.624761508	-0.004761508
156	0.69	0.693864538	-0.003864538

BÖLÜM 9. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

1. Çeşitli organik asitlerin geri kazanımında tersiyer aminlerle ilgili pek çok çalışma vardır. Bu çalışmada ekstraktant olarak Amberlite LA-2 (sekonder amin), Alamine 300 (tersiyer amin), TOPO ve TBP kullanılmıştır. En yüksek ekstraksiyon verimi Amberlite LA-2 ile sağlanmıştır.

2. Çözücü olarak toluen, kerosen ve Escaid 100 kullanılmıştır. Organik çözücülerin emülsiyon stabilitesine, ekstraksiyon oranı ve şişmede etkisi mevcuttur. Escaid 100 ExxonMobil' in ticari bir ürünüdür ve alifatiktir, kompleks bir karışımdır. Aminler, alifatik, aromatik, dört karbonlu alkoller ve bunların kombinasyonlarında çözülebilir. Genellikle çeşitli çözücüler ekstraktantların fiziksel özelliklerini (viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi) düzenlemek için kullanılır. Çözücüler aminlerin viskozitesini azaltmak ve bu şekilde kompleksin difüzyon hızını arttırmada kullanılırlar. Çözücünün rolü sadece ekstraksiyon sisteminin fiziksel özelliklerini geliştirmek için değil aynı zamanda etkileşim ürününü de taşımaya yardımcı olurlar. Daha düşük viskoziteli organik çözücüler daha iyi bir ekstraksiyon verimine sahip oldukları görülmektedir. Çözücülerin özellikleri Tablo 9.1 'de verilmiştir. Daha düşük viskozite emülsiyon stabilitesi üzerinde negatif etkide bulunur. Farklı ekstraktant ve farklı çözücüler ile deneyler yapılmıştır (Şekil 7.7, Şekil 7.3). Yapılan deneylerde en iyi ekstraktant Amberlite LA-2, en iyi çözücü Escaid 100 olarak bulunmuştur.

Tablo 9.1 Çözücülerin bazı özellikleri

Çözücü tipi	Dielektrik sabiti	Viskozite (mPa s)	Yoğunluk (kg/m ³)	Aromatiklik (%)
Toluene	2.24	0.59	860	100
Kerosene	2.2	1.6	830	15
Escaid 100	-	1.6	815	24

3. Karıştırma hızının oksalik asit ekstraksiyonu üzerindeki etkileri Şekil 7.11' de gösterilmiştir. 300 dev/dak. den 500 dev/dak karıştırma hızına artışta oksalik asit ekstraksiyon oranında artış gözlemlendi. Karıştırma hızı arttıkça, dış faz içinde dağılmış emülsiyon globül boyutları azalır ve dolayısıyla kütle transferi için ihtiyaç duyulan yüksek bir yüzey alanı oluşur. Karıştırma hızı oranında sınırsız bir artış, istenmeyen bir duruma neden olabilir. Emülsiyon bozulabilir. Sonuç olarak, en uygun karıştırma hızı 500 dev/dak' dir.

4. Oksalik asidin ekstraksiyonunda Amberlite LA-2 konsantrasyonunun etkisi ağırlıkça % 5 (wt %) ve % 7 (wt %) olarak incelenmiştir. Bu çalışma Şekil 7.13' de gösterilmiştir. Veriler göz önünde bulundurulduğunda, % 5 (wt %) den % 7 (wt %) ye doğru konsantrasyon artışının ekstraksiyon oranında bir artışa yol açtığı görülmektedir. Daha yüksek konsantrasyonlu taşıyıcı ihtiva eden emülsiyonların stabilitelelerinin iyileşmesi bunların yüksek viskozitelerinden dolayıdır.

5. Ekstraksiyon oranı besleme pH duyarlıdır. Oksalik asidin ekstraksiyon oranı ve nihai verimliliği artırmak için pH azaltılır. Sulu besleme çözeltisinin pH değeri, karboksilik asitlerin iyonizasyonunu etkiler. Şekil 7.10 da besleme fazın pH' ı, 1,8-3 olarak gösterilmektedir. Oksalik asit ekstraksiyonu, pH artışı ile birlikte azalmaktadır. pH arttıkça, dış faz hidrojen iyonu konsantrasyonu azalır, oksalik asitlerle birleşen aminlerin miktarları azalır ve böylece ekstraksiyon verimi azalır.

6. Uygun sıyırma çözeltisi seçimi etkili bir ELM için ana faktörlerden biri olduğu kabul edilir. ELM sistemlerinde oksalik asidin ekstraksiyonu için itici kuvvet besleme ve sıyırma fazları arasındaki pH farkıdır. Organik asitlerin taşınması zorunlu olarak, membranın karşı tarafında aynı anda bir geri ekstraksiyon veya sıyırma adımını gerektirir. Sıyırma işleminde, ekstraktant ve organik asit birbirlerinden ayrılırlar. Na_2CO_3 sıyırma çözeltisi olarak kullanılmıştır. Sıyırma çözeltisi Na_2CO_3 konsantrasyonunun etkisi araştırıldı ve sonuçlar Şekil 7.12' de gösterilmektedir. Sodyum karbonat konsantrasyonundaki artışla ekstraksiyon artar. 5% (w/v) sıyırma konsantrasyonunda en yüksek ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

7. Uygun yüzey aktif madde seçimi çözünenin ekstraksiyonu için önemli bir faktördür. Yüzey aktif madde konsantrasyonunun artışı emülsiyon sıvı membranın stabilitesini arttırmaktadır. Membran kırılma oranı genellikle yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması ile genellikle azalır. Çok az miktarda yüzey aktif madde membranı zayıf hale getirir. Yüzey aktif madde konsantrasyonu % 5 ila % 9 arasında

değişen deneyler yapıldı ve elde edilen sonuçlar Şekil 7.9' da gösterilmektedir. Yüzey aktif maddenin aşırı kullanımı daha yüksek ara yüzey direncini arttırdığından dolayı düşük ekstraksiyona yol açar. % 7 konsantrasyondaki gözlemler oksalik asit için en iyi yüzey aktif madde konsantrasyonu olarak kabul edilmiştir.

8. Organik asit içeren sulu çözeltilerden asitlerin emülsiyon tipi sıvı membran prosesiyle ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimini deneysel verileri kullanarak tahmin eden bir YSA modeli geliştirilmiş ve modelin tahmin yeteneği test edilmiştir. Bu çalışmada zaman, yüzey aktif madde konsantrasyonu, ekstraktant tipi, ekstraktant konsantrasyonu, çözücü tipi, çözücü konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıyırma çözültisi konsantrasyonu, giriş verileri olarak kullanılmıştır. Geliştirilen YSA modeliyle ekstraksiyon verimi tahmini etkin bir şekilde gerçekleştirilebilir. Modelleme sonuçlarında deneysel veri ve tahmin edilen değerler arasında mükemmel bir uyuma olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] MARR, R., KOPP, A., Liquid Membrane Technology-a Survey of Phenomena Mechanisms, and Models, Inter. Chem. Eng., 22(1), Austria, 1982.
- [2] NEPLENBROEK, T., Stability of Supported Liquid Membranes, Ph.D. diss., University of Twente The Netherlands, 1989.
- [3] MANZAK, A., Sulu Çözeltilerden Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesiyle Sitrik Asidin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 1999.
- [4] SONMEZOĞLU, M., Sulu Çözeltilerden Emülsiyon Tipi Sıvı Membran Prosesiyle Asetik Asidin Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 2008.
- [5] 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.
- [6] [http://tr.wikipedia.org/wiki/Dikarboksilik asit](http://tr.wikipedia.org/wiki/Dikarboksilik_asit) 2011, Erişim Tarihi: 28.05.2014.
- [7] <http://www.acdlabs.com/ACD/ChemScetch>, Erişim Tarihi: 25.05.2014.
- [8] [http://www.acdlabs.com/ACD/3D Viewer](http://www.acdlabs.com/ACD/3D_Viewer), Erişim Tarihi: 25.05.2014.
- [9] [http://www.turkcebilgi.com/oksalik asit/ansiklopedi](http://www.turkcebilgi.com/oksalik_asit/ansiklopedi), Erişim Tarihi: 28.05.2013.
- [10] [http://www.solverkimya.com/site/makaleler/hammaddeler-ve makaleleri/oksalik-asit-ve-kullanimi-hammaddeler-ansiklopedisi.html](http://www.solverkimya.com/site/makaleler/hammaddeler-ve_makaleleri/oksalik-asit-ve-kullanimi-hammaddeler-ansiklopedisi.html), Erişim Tarihi: 28.05.2014.
- [11] <http://www.kimyasanal.net/konugoster.php?yazi=dmrtsioaeq>, Erişim Tarihi: 28.05.2014.
- [12] [http://forum.bilgenesil.com/fizik-kimya/79598-oksalik-asit-ve-kullanim- alanlari](http://forum.bilgenesil.com/fizik-kimya/79598-oksalik-asit-ve-kullanim-alanlari), Erişim Tarihi: 28.05.2014.

- [13] SKOOG, D., HOLLER, F.J., NİEMAN, T.A., Enstrümental Analiz İlkeleri, Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Bilim Yayıncılık, Ankara, 299-347, 674-766, 1998.
- [14] DEMIRKAYA F. KARBEMAZEPİNİN UV-Visible spektrofotometri ve HPLC yöntemleriyle miktar analizi. Atatürk Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya Anabilim Dalı.Yüksek Lisans tezi Erzurum. 2003.
- [15] MEYER, V.R. Practical High Performance Liquid Chromatography (V. Cottrell, Cev.): John Wiley and Sons, 1988.
- [16] KRSTULOVIC, A.M., BROWN, P.R.. Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography. New York: John Wiley and Sons. 1982.
- [17] KILIÇ, E., KÖSEOĞLU, F.. Analitik Kimya Temelleri, 7. Baskı, 2. Cilt, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [18] HONG, Y. K.; HONG, W. H. Equilibrium studies on reactive extraction of succinic acid from aqueous solutions with tertiary amines. BioprocessEng., 22, 477–481, 2000.
- [19] SKOOG, DA, LEARY, JJ. Principles of Instrumental Analysis, 4th Edition. Harcourt Brace College Publishers, New York, 150,629, 1992.
- [20] GUNDUZ T. İnstrümental Analiz, Altıncı Baskı. Gazi Kitapevi, Ankara, 1357, 2002.
- [21] SOLICHEN, M.S.,O'BRIEN, D.O. HAMMOND, E.G. GLATZ, C.E. Membrane-based extractive fermentation to produce propionic and acetic acids: toxicity and mass transfer considerations, Enzyme Microb. Technol. 23–31, 17, 1995.
- [22] <http://www.baktabul.net/kimya/192722-ekstraksiyon-nedir.html>
Aralık 2010.
- [23] MARTAK, J., SABOLOVA, E., SCHLOSSER, S., M. ROSENBERG, M., KRISTOFIKOVA, L., Toxity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by Rhizopus arrhizus, Biotechnol. Tech. 71–75, 11, 1997.
- [24] GEFVERT, D.L., Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8, 1989.
- [25] PUVVADA, G.V.K., Liquid-liquid Extraction of Gallium From Bayer Process Liquor Using Kelex 100 in the Presence of Surfactants, Hydrometallurgy, 52, 9-19, 1999.

- [26] WRIGHT, J.H. ROFFMAN, H.K., Coal Ash- A Potential Mineral Source, Proceedings of the Institute of Environmental Sciences 22nd Annual Meeting, Philadelphia, April 26-28, pp 163-173, 1976.
- [27] NOBLE R.D., STERN S.A., "Membrane Separations Technology", Elsevier Science, New York, 738s, 1995.
- [28] Franken T., "Liquid Membranes- Academic Exercise Or Industrial Separation Process", Membrane Technology, 85, 6-10, 1996.
- [29] WILDER, J., LORETH, M.J., KATRAK, F.E. AGAWAL, J.C., Gallium, in Encyclopedia of Chemical Processing and Design (Ed. McKetta), Vol. 24, 79-92, pp. , 1986.
- [30] KLEIN, D.H., et al., Pathways of Thirty-Seven Trace Elements Through Coal-Fired Alumina Power-Plants Environ. Sci. Technol. 9(10), 973-979, 1975.
- [31] AHIMINA Process Feasibility Study and Preliminary Plant Design; Task 2 Report: Comparison of Two Processes, Kaiser Engineers, Prepared for U.S. Bureau of Mines, Contact, No. J 0265048, 1979.
- [32] TOSUN, H., GÖNÜL Ş. A. Survival Of Acid Adapted *Escherichia coli* O157:H7 In Some Acidic Foods. Gıda 5: 267–273, 2006.
- [33] TOSUN, H., DEMİREL, N. N., ÇOBAN, H. Üzüm ve üzüm ürünlerinde okratoksin A sorunu. CBÜ. Fen Bilimleri Dergisi. 141–145, 2006.
- [34] KEDEM, O., BROMBERG, L., Ion exchange membranes in extraction processes, J. Membr. Sci. 78, 255, 1993.
- [35] EYAL, A.M., BRESSLER, E., Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes; applicability, process consideration and potential advantages, Biotechnol. Bioeng. 287–295, 41, 1993.
- [36] FAHIM, M.A., QUADER, A. Extraction equilibria of acetic and propionic acids from dilute aqueous solution by several solvents, Sep. Sci. Technol. 27 1809–1821, 1992.
- [37] DEVULAPALLI R., JONES F., "Separation of Aniline from Aqueous Solutions Using Emulsion Liquid Membranes", Journal of Hazardous Materials, B70, 157-170, 1999.
- [38] BANDYOPADHYAYA R., BHOWAL A., DATTA S. et.al., "A New Model of Batch Extraction in Emulsion Liquid Membrane: Simulation Of Globule-Globule Interaction And Leakage", Chemical Engineering Science, 53, 15, 2799-2807, 1998.

- [39] LIZON T.G., ORTIZ E.S.P., "Drop Sizes in Liquid Membrane Dispersions", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 5020-5028, 2000.
- [40] LIN C.C., LONG R.L., "Removal of Nitric Acid by Emulsion Liquid Membrane: Experimental Results and Model Prediction", *Journal of Membrane Science*, 134, 33-45, 1997.
- [41] OKAMOTO Y., NOMURA Y., NAKAMURA H. et.al., "High Preconcentration of Ultra Trace Metal Ions by Liquid-Liquid Extraction Using Water/Oil/Water Emulsions as Liquid Surfactant Membranes", *Microchemical Journal*, 65, 341-346, 2000.
- [42] BHOWAL A., DATTA S., "Studies on Transport Mechanism of Cr (VI) Extraction from an Acidic Solution Using Liquid Surfactant Membranes", *Journal of Membrane Science*, 188, 1-8, 2001.
- [43] CORREIA P.F.M.M., CARVALHO J.M.R., "Recovery of 2-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Emulsion Liquid Membranes: Batch Experimental Studies and Modeling", *Journal of Membrane Science*, 179, 175-183, 2000.
- [44] MARTAK, J., SABOLOVA, E., SCHLOSSER, S., ROSENBERG, M., KRISTOFIKOVA, L., Toxicity of organic solvents used in situ in fermentation of lactic acid by *Rhizopus arrhizus*, *Biotechnol. Tech.* 11 71-75, 1997.
- [45] GEFVERT, D.L., Dioxime Kinetic Enhancer for Solvent Extraction of Gallium From Basic Aqueous Solutions There of, US Patent No. 4, 855, 114 August 8, 1989.
- [46] COLOMBAN, A., ROGER, L., BOYAVAL, P., Production of propionic acid from whey permeate by sequential fermentation, ultrafiltration, and cell recycling, *Biotechnol. Bioeng.* 1091-1098, 42 1993.
- [47] SCHLICHER, L.R., CHERYAN, M., Reverse osmosis of lactic acid fermentation broth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 129-140, 49, 1990.
- [48] TIMMER, J.M.K., VAN DER HORST, H.C., ROBBERTSEN, T., Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 85,205-216, 1993.
- [49] SCHLICHER, L.R., CHERYAN, M., Reverse osmosis of lactic acid fermentation broth, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 129-140, 49, 1990.
- [50] TIMMER, J.M.K., VAN DER HORST, H.C., ROBBERTSEN, T., Transport of lactic acid through reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 85, 205-216, 1993.

- [51] CRESPO, J.P.S.G., MOURA, M.J., CARRANDO, M.J.T. Ultrafiltration membrane and cell recycle for continuous culture of *Propionibacterium*, *J. Membr. Sci.* 61, 303–314, 1991.
- [52] TIMMER, J.M.K., KROMKAMP, J., ROBBERTSEN, T., Lactic acid separation from fermentation broths by reverse osmosis and nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 92,185–197, 1994
- [53] SATA, T., Ion exchange membranes and separation processes with chemical reactions, *Rev. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 283–294.
- [54] HONGO, M., NOMURA, Y., IWAHARA, M., Novel method of lactic acid production by electrodialysis fermentation, *Appl. Environ. Microbiol.* 52, 314–319, 1986.
- [55] NOMURA, Y., IWAHARA, M., HONGO, M., Acetic acid production by an electrodialysis fermentation method with a computerized control system, *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 137–172, 1988.
- [56] WAY J.D., HO W.S.W., "A Tribute to Norman N. Li", 209th National Meeting of the American Chemical Society, California, USA, April, 11-15, 1995.
- [57] MELSA, P. J. W. (1989). *Neural Networks: A Conceptual Overview Report TRC-89-08*, Tellabs Research Center.
- [58] WIDROW, B., HOFF, M. (1962). *Generalization And Information Storage In Networks Of Adaline •Neurons'*. Self Organizing Systems. Spartan Bodes, Washington D. C.
- [59] WIDROW, B. (1963). *Adaline and Madallne*. BEEE-ICNN.
- [60] HUE, B. ve MIYAKE, S. (1988). *Capabilities Of Three-Layered Perception In Proceedings IEEE Int. Conf. On Neural Networks*.
- [61] ARBEB, M. (1987). *Brains, Machines And Mathematics*. Springer Verlag. Inc. Newyork. 2nd Edition.
- [62] RUMELHART, D. HINTON, G. E. ve WILLIAMS, R. J. (1986). *Parallel Distributed Processing: ExplaratlonsIn The MIcrostructure Of Congnition*. The MIT Press. Cambridge.
- [63] KOHONEN, T. (1981). *Automatic Formation Of Topological Maps Of Patterns In A Self-Organizing System*. In *Prceedrngs. Seconds Scandinavian Conf. On Image Analysis*. pp: 214-220.
- [64] KOHONEN, T. (1982). *Self-Organized Formation Of Topologically Correct Feature Maps*. *Biological Cybernetics*, 43. pp:59-69.

- [65] HOPFIELD, J. J. (1984). Neurons With Graded Reponse Have Collective Computational Properties Like Those Of Two-State Neurons Proceedings of The National Academy Of Science, 81. pp:3088-3092.
- [66] EYUPOGLU, V., EREN, B., DOGAN, E., (2010). Prediction of Ionic Cr (VI) Extraction Efficiency in Flat Sheet Supported Liquid Membrane Using Artificial Neural Networks (ANNs). Int. J. Environ. Res., Volume:4, Number:3 ,pp:463-470.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet İNAL, 10.10.1983 de Malatya merkeze bağlı Hanımınçiftliği Beldesi'nde doğdu. İlköğretim eğitimini Hanımınçiftliği İlköğretim Okulu'nda, lise eğitimini ise Malatya Lisesi'nde tamamladı. 2008 yılında Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldu. 2008-2009 eğitim öğretim yılında İnönü Üniversitesinde yüksek lisansa başladı. Ancak eğitimine 3 ay sonra ara vererek İçişleri Bakanlığı Emniyet Genel Müdürlüğünün yaptığı Polis Memuru alımlarına katıldı ve 2009 yılından beridir emniyet teşkilatı bünyesinde görev yapmaktadır. İlk görev yeri olan Sakarya ilinde yarım bıraktığı yüksek lisans eğitimine tekrardan başlamış ve eğitimini bitirmek için gerekli gayreti göstermeye çalışmıştır. Hala şu an Diyarbakır ilinde görev yapmaktadır. Evli ve 1 çocuk babasıdır.