



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**BETAİNİN ŞEKER PANCARI İŞLEME
SÜRECİ YAN ÜRÜNLERİNDEN TEPKİMELİ
ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE GERİ
KAZANIMI**

Sinem ALTINIŞIK

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sinem ALTINIŞIK tarafından hazırlanan “Betainin Şeker Pancarı İşleme Süreci Yan Ürünlerinden Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Geri Kazanımı” adlı tez çalışması 21/01/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

Üye

Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 117M059 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

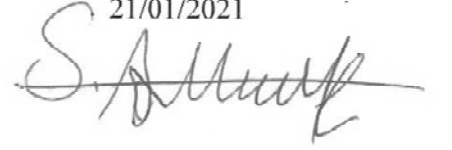
Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

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

Sinem ALTINIŞIK

21/01/2021



ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BETAİNİN ŞEKER PANCARI İŞLEME SÜRECİ YAN ÜRÜNLERİNDEN TEPKİMELİ ÖZÜTLEME YÖNTEMİ İLE GERİ KAZANIMI

Sinem ALTINIŞIK

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

2021, 57 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI
Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ
Doç. Dr. Özlem ŞAHİN

Betain (N,N,N-trimetilglisin), ilk olarak şeker pancarından (*Beta vulgaris*) izole edilmiş olan zwitter iyon yapıdaki küçük bir amonyum bileşiğidir. Hücreleri osmotik strese karşı koruyan ve aynı zamanda karaciğerde metiyonin döngüsüne katılan önemli bir aminoasittir. Bu yüksek lisans tezinde tarım, kozmetik, yem, ilaç ve sağlık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan betainin sulu çözeltilerinden ve şeker endüstrisi yan ürünlerinden tepkimeli özütleme tekniği ile geri kazanımı incelenmiştir. Sabit betain derişiminde özütleyici miktarı, çözücü türü, sıcaklık ve pH gibi çeşitli parametrelerin işleme etkileri incelenmiştir. Sulu fazlardaki betain derişimi HPLC ile belirlenmiştir. Sonuçlar, dağılım katsayısı (K_D) ve özütleme derecesi (%E) değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

İlk olarak kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve sulu betain çözeltisinden organik fazbetain transferi melas ve şilempe sulu çözeltilerine göre çok daha kısa sürede tamamlanmıştır. Çalışmalar başlangıç pH değerinin betainin sulu çözeltilerinden geri kazanımına önemli bir etkisinin olmadığını gösterilmiştir. Melas ve şilempe çözeltileri ile elde edilen en yüksek ayırma verimlerine sırasıyla pH=6 ve pH=5'te ulaşılmıştır. Başlangıç özütleyici derişimindeki artışla geri kazanım yüzdesi de artmıştır. Çalışmada dört organik faz çözücüsü (1-oktanol, tolüen, dimetil fitalat ve metil izobütül keton) test edilmiş ve apolar çözücülerin daha başarılı olduğu gözlenmiştir. Elde edilen en yüksek geri kazanım verimleri betain sulu çözeltisi, melas ve şilempe çözeltileri için sırasıyla %E = %71,2 ($K_D = 2,47$), %67,5 ($K_D = 2,08$), %74,2 ($K_D = 2,88$)'dir. Şeker içeren sentetik betain çözeltisi ile yürütülen çalışmalar ortamdaki sükroz varlığının ayırma verimliliği üzerinde kritik bir role sahip olmadığını göstermiştir. Organik faza aktarılan betain ikinci sulu faza özütlenerek geri kazanılmıştır. Organik fazdaki betainin önemli bir kısmı ikinci sulu faza iletilmiştir. Çalışmada betainin sulu çözeltilerden uygun çözücüler ve özütleyici kullanılarak tepkimeli özütleme yöntemi ile geri kazanılabileceği gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Betain, Geri Kazanım, Melas, Özütleyici, Şilempe, Tepkimeli Özütleme.

ABSTRACT

MS THESIS

RECOVERY OF BETAIN FROM SUGAR BEET MANUFACTURE PROCESS BY-PRODUCTS BY USING REACTIVE EXTRACTION METHOD

Sinem ALTINIŞIK

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI

2021, 57 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI
Assoc. Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ
Assoc. Prof. Dr. Özlem ŞAHİN

Betaine (N,N,N-trimethylglycine) is a small ammonium compound in zwitterion structure, which was first isolated from sugar beet (*Beta vulgaris*). It is an important amino acid that protects cells against osmotic stress and also participates in the methionine cycle in the liver. In this MS thesis, the recovery of betaine from its aqueous solutions and sugar industry by-products, which is widely used in the agriculture, cosmetics, feed, pharmaceutical and health industries by the reactive extraction technique was investigated. The effects of various parameters such as the amount of extractant, the use of different solvent type, temperature and pH at the determined betaine concentration were investigated. The betaine concentration in the aqueous phases was determined by HPLC. The results were used to calculate the distribution coefficient (K_D) and degree of extraction (E%) values.

Firstly, kinetic studies were performed and betaine transfer from aqueous solutions to the organic phase was completed faster than the transfer rate in the solutions of molasses and vinasse decreased as the phases approached equilibrium. Studies have shown that the initial pH value does not have a significant effect on the recovery of betaine from aqueous solutions. The highest separation efficiencies obtained with molasses and vinasse solutions were at pH = 6 and pH = 5, respectively. The percentage recovery increased with the increase in the initial extractant concentration. Four organic phase solvents were tested in the study, and apolar solvents were observed to be more successful. The highest recovery percentage obtained is E% = 71.2% ($K_D = 2.47$), 67.5% ($K_D = 2.08$) 74.2% ($K_D = 2.88$) for betaine aqueous solution, molasses and vinasse solutions, respectively. The presence of sucrose in the environment does not play a critical role in the separation efficiency. The betaine transferred to the organic phase was recovered by extracting into the second aqueous phase. A significant amount of the betaine in the organic phase was transformed into the second aqueous phase. In the study, it has been shown that betaine can be recovered from aqueous solution by reactive extraction method using suitable solvents and extractants.

Keywords: Betaine, Extractant, Molasses, Recovery, Reactive Extraction, Vinasse.

ÖNSÖZ

Beni büyük bir heyecanla çalıştığım bu tez konusuna yönlendiren, araştırma ve deneylerimin her aşamasında bilgileri ile destekleyen danışmanım Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yeni fikir ve önerileri ile bana yol gösteren Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ'a

Tecrübeleri ve bilgileriyle bana yol gösteren ve yardımını esirgemeyen Dr. Hani ZEİDAN'a

Çalışmalarına katkı sağlayan ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım Murat IŞIK, Aybikenur ERDAŞ, Merve YURDAKUL, Aylin GÜLER, Meryem COPLAN ve Bahar ERKMAN'a

Her anımda daima yanımda olan canım dostum Zeynep Nur SAVRAN'a, aynı yolları paylaştığım, desteğini asla esirgemeyen değerli dostum Sibel UYGUN'a ve kendine has yöntemleriyle beni her zaman motive eden Dilan GÖRÜR'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman her koşulda beni destekleyen asla yalnız bırakmayan en büyük destekçilerim annem Emel ALTINIŞIK ve babam Celil ALTINIŞIK ise teşekkürlerin en büyüğünü hak ediyor.

Sinem ALTINIŞIK
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Betain	3
1.2. Betainin Kullanım Alanları.....	5
1.3. Betain Üretim Yöntemleri	6
1.4. Betainin Üretim Ortamlarından Geri Kazanımı.....	8
1.4.1. Adsorpsiyon ve İyon Değiştirme	8
1.4.2. Kristallendirme	9
1.4.3. Tepkimeli Özütleme	10
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
2.1. Betainin Diğer Ayırma İşlemleri ile Uygulamaları Üzerine Yapılan Çalışmalar	14
2.2. Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile İlgili Çalışmalar	19
2.2.1. Betainin sulu çözeltilerden ayrımı	19
2.2.2. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ayrımı.....	19
2.2.3. Metallerin sulu çözeltilerden ayrımı	23
2.2.4. Aminoasitlerin sulu çözeltilerden ayrımı.....	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Materyal	27
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. Faz hazırlama	28
3.2.2. Hesaplamalar	29
3.2.3. Tepkimeli özütleme çalışmaları.....	30
3.2.3.1. Sulu faz pH değeri etkisi.....	31
3.2.3.2. Temas süresi etkisi.....	31
3.2.3.3. Sıcaklık etkisi.....	32
3.2.3.4. Derişim etkisi.....	32
3.2.4. Geri özütleme.....	32
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	33

4.1.	Denge Süresinin Belirlenmesi	33
4.2.	Sulu Çözelti pH Değeri	34
4.3.	Çözücü Seçimi ve Derişim Etkisi	40
4.4.	Sıcaklık Etkisi	43
4.5.	Sükroz Etkisi	45
4.6.	Faz Oranı Etkisi	46
4.7.	Geri Özütleme	47
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	49
5.1.	Sonuçlar	49
5.2.	Öneriler	50
KAYNAKLAR		51
EKLER		55
ÖZGEÇMİŞ		57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Betainin moleküler yapısı.....	4
Şekil 1.2. Kimyasal olarak betaine benzeyen diğer doğal bileşikler (a) Betainisin, (b) Pirolin betain, (c) Arsenobetain, (d) Karnitin, (e) Trigonellin, (f) Ergotiyonein ve (g) Dimetil sülfon propiyonat (DMSP)	4
Şekil 1.3. Kimyasal dengenin mekanizması HA: asit, T: özütleyici	11
Şekil 3.1. (A) Betain, (B) DNNDISA, (C) MIBK, (D) 1-Oktanöl, (E) DMF ve (F) Tolüen	28
Şekil 4.1. Betainin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi ($[B]_0 = 0,1$ mol/L, $[DNNDISA]_0=0,3$ mol/L, Çözücü türü: 1-Oktanöl).....	33
Şekil 4.2. Başlangıç sulu faz pH değeri değışiminin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[DNNDISA]_0=0,3$ mol/L, $[B]_0=0,1$ mol/L, Çözücü türü: 1-Oktanöl)	34
Şekil 4.3. Başlangıç sulu faz pH değeri değışiminin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[DNNDISA]_0=0,3$ mol/L, $[B]_0=0,1$ mol/L, Çözücü türü: Toluen ve 1-Oktanöl)	35
Şekil 4.4. Betainin sulu çözeltideki davranışları	36
Şekil 4.5. Düşük pH seviyelerinde betain asit katyonu ile DNNDISA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması.....	37
Şekil 4.6. Betainin doğal pH değerindeki zwitter iyon hali ile DNNDISA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması.....	38
Şekil 4.7. Bazik ortamda betain bazik anyonu ile DNNDISA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması	38
Şekil 4.8. Çözücü türü ve DNNDISA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Betain çöz.)	41
Şekil 4.9. Çözücü türü ve DNNDISA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Melas çöz.).....	41
Şekil 4.10. Çözücü türü ve DNNDISA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Şilempe çöz.).....	42
Şekil 4.11. Sıcaklığın betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Betain çöz., Çözücü türü: DMF)	43
Şekil 4.12. Sıcaklığın betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L Sulu faz türü: Betain çöz., Çözücü türü: Tolüen)	44
Şekil 4.13. Sükrozun betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü türü: Tolüen ve DMF, $[B]_0=0,1$ mol/L Betain çöz.).....	45
Şekil 4.14. Fazların hacimsel oranının ($V_{org} / V_{sulu,s}$) betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L Sulu faz türü: Sentetik betain çöz., Çözücü türü: DMF).....	46
Şekil 4.15. Geri özütleme mekanizması (Sıyırma çözeltisi=1 mol/L NaOH).....	47

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Doku özütlerindeki hedef bileşiklerin geri kazanım yüzdeleri (Charest ve Dunn, 1984)	15
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan betainin, özütleyicinin ve çözücülerin fiziksel özellikleri	27



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

[B] _o	Sulu çözültide betainin başlangıç derişimi
C _{B,b}	Sulu çözültide betainin başlangıç derişimi
C _{B,s}	Sulu çözültide betainin son derişimi
C _{B,org}	Oganik faza aktarılan betainin derişimi
E	Özütleme verimi
HA	Asit
Ha	Hatta sayısı
HR	DNNDSA birimleri
K _D	Dağılım katsayısı (ileri özütleme)
K _{DB}	Dağılım katsayısı (geri özütleme)
V _{sulu,b}	Başlangıç sulu faz hacim değeri
V _{sulu,s}	Süreç sonu sulu faz hacim değeri
V _{org}	Organik faz hacim değeri
Z	Yükleme oranı değeri

Kısaltmalar

BADH	Betain aldehid dehidrojenaz
BHMT	Betain homosistein metiltransferaz
CPE	Bulut noktası ekstraksiyonu
DNNDSA	Dinonilnaftalin disülfonik asit
DMG	N,N-dimetilglisin
DMF	Dimetil fitalat
DMSP	Dimetil sülfon propiyonat
EOR	Petrol geri kazanımı
MCAA	Monokloroasetik asit
MIBK	Metilizobütil keton
SDBS	Sodyum dodesil benzen sülfonat
SMB	Simüle edilmiş hareketli yatak ünitesi
TBP	Tribütilfosfat
TMA	Trimetilaminin
TMAO	Trimetilamin oksit
TOA	Trioktilmain

1. GİRİŞ

Glisin betain (N,N,N-trimetilglisin), ilk olarak şeker pancarından (*Beta vulgaris*) izole edilmiş, zwitter iyon yapıda olan dördüncül, küçük bir amonyum bileşimidir (Giacobello ve ark., 2000; Escudero ve Ruiz, 2011). 1860'larda Alman kimyager Scheibler tarafından bulunmuştur. Betain sentetik yolla üretilebildiği gibi ayrıca beslenme kaynaklı da tedarik edilebilmektedir. Betain başta pancar ailesinde olmak üzere tahıllar (özellikle buğdayda), ıspanak ve pazı gibi sebzelerde de bol miktarda bulunmaktadır (Lever ve Slow, 2010).

Hücre içi çözünen madde derişimlerinin ve hücre hacminin sabit olması, optimum hücre fonksiyonu için bilindiği gibi bir ön koşuldur. Betain stres altındaki hücreleri koruyan organik ve biyouyumlu bir osmolit olup hücre hacminin ve sıvı dengesinin korunmasında rol oynamaktadır (Moeckel ve ark., 2002). Özellikle bitkilerde ve mikroorganizmalarda betainin temel rolü, hücreleri osmotik etkinsizliğe karşı korumaktır. Betain hücrelerin su tutma oranını artıran, inorganik tuzların yerini alan ve hücre içi enzimleri koruyan bir amino asittir (Craig, 2004). Glisin betain bugüne kadar karakterize edilen en etkili osmolit olup dehidrasyon koşulları altında hücrenin daha iyi büyümesine olanak vermektedir (Capp ve ark., 2009).

Ayrıca transmetilasyon yoluyla biyokimyasal süreçlere katılan katabolik bir metil grubu kaynağıdır. Bir metil donörü olarak görevi ise başta insan karaciğeri ve böbreklerinde olmak üzere metiyonin döngüsüne katılmasıdır (Craig, 2004). Memelilerde glisin betain, protein ve nükleik asitlerin sentezi için bir metil donörü görevi görür (Delgado-Gaytán ve ark., 2020). Betain metabolizma sonucu ortaya çıkan, karaciğer ve böbrekte kolinin önemli bir ara ürünüdür ve diğer dokularda kolin metabolizmasının önemli bir ürünüdür. Bu özellikleri, zwitter iyon yapısından ve enzim katalizli reaksiyonlarda ortama sağladığı metil gruplarından kaynaklanmaktadır (Zhang ve Zhu, 2007). İnsan kanındaki yüksek homosistein derişimi kardiyovasküler hastalıklar için bir risk faktörüdür. Mükemmel bir metil grubu donörü olarak betain homosisteini metiyonine dönüştürür, böylece kalp hastalığı riskini azaltır. Vücutta metil grupları sentezlenemediğinden ve metil gruplarının eksikliği doğrudan kansere yol açtığından, metil gruplarının dışarıdan alınması önemlidir. Hayvanlarda betain, süt yağı sentezi için kullanılan asetata dönüştürülür, bu nedenle süt ineklerinde betain takviyesi ile süt verimi artırılır (Mohammadzadeh ve ark., 2018). Sentetik betain, uzun yıllardır yem

verimliliğini artırmak için hem kümes hayvanları hem de domuz yetiştiriciliğinde yaygın olarak kullanılan bir yem katkı maddesidir (Zhang ve Zhu, 2007).

Şeker pancarındaki temel çözünenler sükroz, glisin betain, pirolin ve Na⁺ gibi inorganik iyon ve bileşiklerdir. Pancardaki toplam çözünür azotun %40'ını amino azot bileşikleri oluşturur ve bu azotun %30'u glisin betain kaynaklıdır (Draycott, 2006). Bu sebeple en önemli betain kaynakları melas ve şilempe gibi şeker pancarı işleme sürecinin yan ürünleridir. Şeker üretimindeki son işlemde (kristalizasyon işlemi), daha fazla kristalleştirilmenin neredeyse imkânsız olduğu düşük saflıkta yoğun bir karışım elde edilir, bu yoğun karışım süreçten yan ürün olarak ayrılan melastır. Pancardan şeker işleme sürecinde yaklaşık %4-5 oranında melas üretilir (Mohammadzadeh ve ark., 2018). Şeker pancarı melası %23-26 su, %47-48 şeker, %9-14 mineral (Mg, Mn, Al, Fe ve Zn) ve %8-12 azotlu bileşikler (amino asitler, proteinler vb.) içerir (Marzo Gago ve ark., 2019). Şeker pancarı melasındaki yüksek şeker içeriği, hayvan yemi için kullanılmasına olanak sağlar. Ayrıca fermantasyon yoluyla katma değeri yüksek ürünler (enzimler, lipitler, etanol, asitler, maya vb.) için ucuz hammadde kaynağıdır (Razmovski ve Vučurović, 2012). Sürecin ekonomisini geliştirmek için melasın içindeki çözünmüş şekeri ve atık akımındaki değerli ürünlerin geri kazanılması giderek önem kazanmaktadır. Bu değerli ürünler arasında betain, genellikle kütlice %4 ile 7 arasındaki derişimlerde bulunan önemli bileşiklerden biridir (Giacobello ve ark., 2000).

Şilempe ise doğrudan şeker pancarı mahsulünden üretilemez, melas fermente edildiğinde ortaya çıkar (Draycott, 2006). Melasta bulunan şeker, maya tarafından alkole dönüştürülür ve ürün distilasyon ile ayrılır. Ayırma sisteminin altından alınan atığa şilempe ismi verilir. Şilempe organik ve inorganik pek çok bileşikten oluşan bir karışımdır. Yaklaşık %80-90 su ve %10-15 arasında organik ve inorganik madde içerir (Selengil, 2008). Melasın ihtiva ettiği betain miktarı ağırlıkça %7'ye varan derişimlerde iken şilempe için bu değer Fermantasyondan sonra ağırlıkça yaklaşık %12'lik bir derişim değerindedir (Escudero ve Ruiz, 2011).

Kozmetik, yem, ilaç ve sağlık endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan betainin melas ve şilempe kaynaklarından ayrımı üzerine yapılan çalışmaların pek çoğunda katyonik reçinelerin kullanıldığı iyon değiştirme ve kromatografik yöntemlerinden yararlanılmaktadır (Escudero ve Ruiz, 2011). Kolon, alkali metal formunda bir polistiren sülfonat katyon değişim reçinesi içermektedir. Ayrılan fraksiyonların kuru madde miktarı düşüktür, bu nedenle buharlaştırılma işlemi de gerektirmektedir. Kompleks parçalardan oluşan yöntem zaman alan ve maliyetli bir süreçtir. Ayrıca,

kromatografi cihazları kompleks aletlerdir ve maliyetlidir (Mohammadzadeh ve ark., 2018).

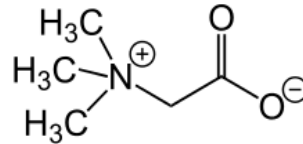
Kullanılan yöntemlerin çeşitli olumsuz özelliklerinden ötürü betain geri kazanımı için daha avantajlı alternatiflere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca literatürde betainin geri kazanımı üzerine gerçekleştirilmiş ve yayınlanmış çalışma sayısı çok azdır. Var olan çalışmaların da önemli bir kısmında karmaşık ve yüksek maliyetli sistemler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada betain maddesinin şeker endüstrisi yan ürünlerinden tepkimeli özütleme ile geri kazanımı amaçlanmıştır. Çeşitli geri kazanım proses parametrelerinin sürece etkileri araştırılmıştır. Süreç için optimum ortam şartları rapor edilmiştir. Çalışmada ilk olarak HPLC ile şeker üretim süreci yan ürünleri olan melas ve şilempenin ihtiva ettiği betain miktarı belirlenmiştir. Bu doğrultuda tepkimeli özütleme çalışmalarında kullanılan sulu çözeltilerin başlangıç betain derişimi belirlenmiştir. Özütleyici ajanı olarak ise Dinonilnaftalin disülfonik asit (DNND SA) ve onun çeşitli organik çözücülerde çözünmesiyle hazırlanan organik fazlar kullanılmıştır. Betainin melas ve şilempeden ayırımına dair kayda değer sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca proses parametrelerinin sürece etkisinin anlaşılabilmesi adına özütleyici ile betain arasında meydana gelen tepkime mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

1.1. Betain

1860'larda Alman kimyager Scheibler, şeker pancarından (*Beta vulgaris*) yeni bir organik bileşik izole etti ve bu bileşiği betain olarak adlandırdı. Ayrıca N,N,N-trimetilglisin moleküler yapısına sahip olduğunu gösterdi. Pancar hâlâ betainin ana kaynağı olarak bilinmektedir ve piyasada bulunan betain, şeker pancarı endüstrisinin doğal bir yan ürünü olarak elde edilmektedir (Lever ve Slow, 2010).

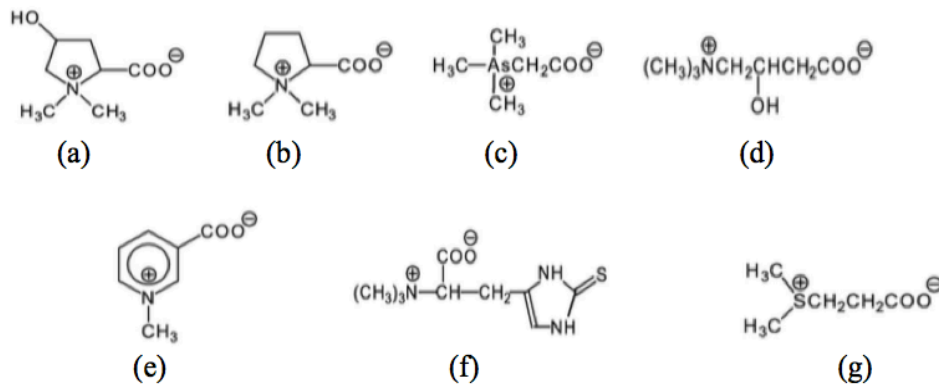
Betain ((CH₂)₂NCH₂COOH) azot atomu üzerinde pozitif bir yük ve oksijen atomu üzerinde negatif bir yük varmış gibi, oksijen ve azot arasındaki kuvvetli dipolar moment nedeniyle düşük pH seviyelerinde katyonik davranış sergileyen, iyonik olmayan yüzey etken bir maddedir. Alkali koşullar altında amin-oksit grubundaki net sıfır yükü nedeniyle zwitter iyon olma özelliğine sahiptir (YU Yangxin, 2008). Şekil 1.1 betainin molekül yapısını göstermektedir.



Şekil 1.1. Betainin moleküler yapısı

Negatif yük kaynağı karboksilat grubu iken pozitif yük kaynağı amonyum grubudur. Zwitter iyonlar genellikle amfoterik olarak da isimlendirilebilirler. Betain bu özelliği sayesinde düşük pH değerlerinde yukarıda bahsedildiği gibi katyonik formda bulunurken, yüksek pH değerlerine geçildiğinde ise anyonik bir bileşiğe dönüşür. Ne asit ne de baz bölgesi kalıcı olarak yüklenmez, yani bileşik sadece belirli bir pH aralığında zwitter iyon şeklindedir (Holmberg, 2003). Bir amino asit olmasına rağmen serbest (ve dolayısıyla tepken) amino grubuna sahip değildir (Draycott, 2006). İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayan yüzey etken maddelerin davranışlarına benzemektedir. İzoelektrik noktasının altında ve üstünde sırasıyla katyonik ve anyonik karaktere doğru kademeli bir değişim söz konusudur. Betainin net yükü olmadığı için yani iç tuz yapısında olduğu için izoelektrik noktası aynı zamanda doğal pH değerine eşittir ve bu değer 5,96'dır (Atkins, 2001).

Kimyasal olarak betain ile ilişkili bazı doğal bileşikler Şekil 1.2'de gösterilmektedir. Bunlar oldukça polar olan nötr zwitter iyonik bileşiklerdir. Katyonik fonksiyonel gruplarının protonunu muhafaza etme ve yüklerini yüksek pH değerlerinde dahi tutma özellikleri vardır. Scheibler tarafından açıklanan bileşik şimdilerde ilgili bileşiklerden ayırt edebilmek için sıklıkla glisin betain olarak adlandırılmaktadır. Suda çözünürlüğü çok yüksek iken çoğu organik çözücünde neredeyse hiç çözünmezler (Lever ve Slow, 2010).



Şekil 1.2. Kimyasal olarak betaine benzeyen diğer doğal bileşikler (a) Betonisin, (b) Pirolin betain, (c) Arsenobetain, (d) Karnitin, (e) Trigonellin, (f) Ergotiyonein ve (g) Dimetil sülfon propiyonat (DMSP)

Betain en basit yüzey etken madde sınıfında yer almaktadır. Temel yapısından beklenilenlere göre daha polar bir yapıdadır ve çoğu amino asidin aksine akiral bir bileşiktir. Kristal katı formundadır ve erimemelerine rağmen ısıtılırsa 233°C'da bozunmaktadır. Betain temel olarak elektrolit özellik taşımayan bileşikler gibi davranır. Ancak düşük pH'da veya anyonik yüzey etken maddelerin varlığında katyonik konjugat asidini oluşturmak üzere protonlanır. Anyonik yüzey aktif madde ile protonlanan amin oksit arasında 1:1 oranında tuz oluşur ve oluşan bu tuzun yüzey aktifliği çok yüksektir (Atkins, 2001; Holmberg, 2003).

1.2. Betainin Kullanım Alanları

Göz ve cilt tahrişi çok düşük olduğu için şampuanlarda ve diğer kişisel bakım ürünlerinde kullanım için betain çok uygundur. Betainin, alkil eter sülfatlar gibi anyonik bileşiklerin sebep olduğu cilt tahrişinde çok belirgin bir azalma sağladığı bilinmektedir. Bu özelliğin betain yüzey etken maddesinin karboksil grubunun protonlanması ile katyonik bir yüzey aktif maddeye dönüştürülmesi ve daha sonra anyonik yüzey aktif madde ile birlikte karışık misellere paketlenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Holmberg, 2003). Amfoterik yüzey aktif maddelerin pH değeri ile yük değerlerinin değişmesi bileşiklerin köpüklenme, ıslanma, temizleme gücü vb. özelliklerini etkiler. Bu nedenle betain deterjan gibi yıkama ürünlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Koyulaştırıcı kullanmadan yoğunlaştırıcı görevi görmesi ve mükemmel sıcaklık stabilitesi sağlaması gibi nedenler deterjan bileşimine eklenmesini açıklamaktadır. Bileşiminde anyonik yüzey aktif madde karışımı içeren betain, sultain veya tercihen ikisinin karışımı, sabuna koyulaşma ve yüksek köpürme özelliği sağlayabilmektedir (YU Yangxin, 2008).

Betainin enerji tüketimini ve metabolik ısı üretimini en aza indirdiği ve hücre içi osmotik dengeyi koruyarak ısı stresinin olumsuz etkilerini azalttığı bilinmektedir. Bu özelliği sayesinde hayvan yetiştiriciliğinde yem katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Çeşitli besin maddelerinin takviyesi, hayvanlarda ısı stresinin olumsuz etkisini iyileştirmek için uygun maliyetli ve basit bir yöntemdir. Isı stresi hayvancılık endüstrisinin karşılaştığı en büyük zorluklardan biridir ve hayvanların üretimi ve sağlığı üzerine olumsuz etkilere sahiptir. Betainin hücrelerin osmotik dengesini koruması, bağırsak hücrelerini desteklemesi ve bağırsak mikroplarının büyümesine yardımcı olması gibi özellikleri nedeniyle hayvanlarda yem alımını artırmaktadır. Isı stresi altında

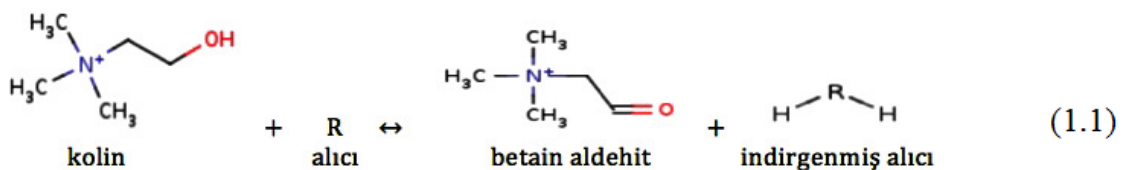
bulunan koyunlara betain takviyesi yapılması fizyolojik tepkilerini artırabilmektedir ve yaz aylarında ısıya daha dayanıklı hale getirebilmektedir. Ayrıca betain takviyesi süt ineklerinin süt kalitesini ve antioksidan kapasitesini artırmaktadır (Lakhani ve ark., 2020).

Bilindiği üzere sporcularda egzersize bağlı olarak vücutlarında laktat birikimi artmaktadır. Yüksek laktat birikimi ile sonuçlanan egzersizler yapan bireyler için bu değerin betain takviyesi ile dengelenebileceği bilinmektedir. Bu nedenle egzersiz performansını iyileştirmek amacıyla sporcu içeceklerine betain takviyesi yapılmaktadır. Betain içecek bileşenleri ile uyumlu ve ortak olarak hareket etmektedir (Trepanowski ve ark., 2011).

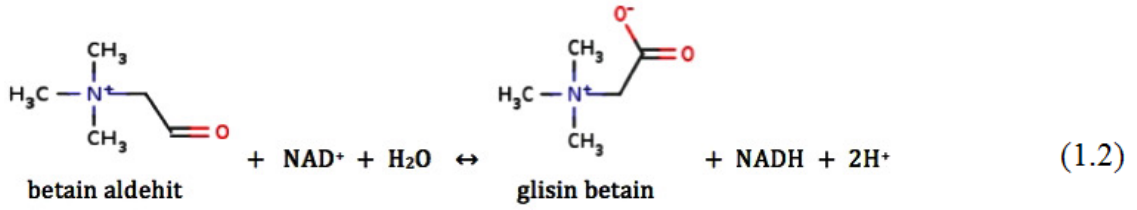
Betain, metil donörü özelliği sayesinde son günlerde birçok kronik metabolik hastalığın müdahalesi için de yeni bir alternatif haline gelmiştir. Betain ayrıca bir lipotropik etki maddesi olarak da kabul edilmektedir. Bu özellikleri sayesinde betain takviyesinin DNA metilasyon modifikasyonlarının hepatic lipit metabolizmasında yer alan genleri değiştirdiği ve dolayısıyla hepatic trigliserit birikimini hafiflettiği düşünülmektedir. Betainin hepatic ve vasküler koruyucu etkileri, karaciğer yağlanması gibi birçok hastalığın önüne geçilmesinde kullanımı için umut vericidir (Wang ve ark., 2013).

1.3. Betain Üretim Yöntemleri

Glisin betain canlılarda biyosentez yoluyla doğal olarak üretilebildiği gibi ayrıca kimyasal olarak yani sentezlenerek sentetik olarak da üretilmektedir. Hayvan hücrelerinde glisin betain, betain aldehyd dehidrojenaz (BADH) enzimi tarafından sentezlenmektedir. Glisin betain sentezi esas olarak balıklarda ve bazı omurgasızlarda osmoregülatör dokularda görülmektedir. Glisin betain, iki aşamalı kolin oksidasyonunun son ürünüdür. Kolin dehidrojenaz (CDH: EC 1.1.99.1), ilk adımı katalize ederek kolinden betain aldehyt üretmektedir (Eş. 1.1).



İkinci reaksiyon (Eş. 1.2) ise glisin betain üreten betain aldehid dehidrojenaz (BADH: EC 1.2.1.8) ile katalize edilmektedir (Delgado-Gaytán ve ark., 2020).



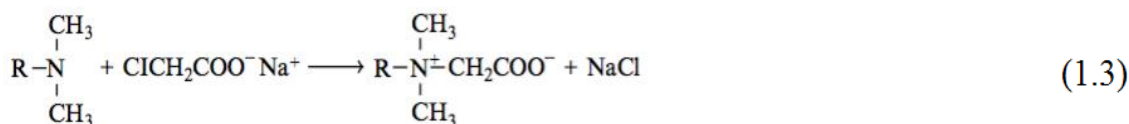
Memelilerdeki betain biyosentezinde de kolin, kolin dehidrojenaz ve betain aldehid dehidrojenaz enzimlerini içeren iki aşamalı bir tepkime sonucu betaine dönüştürülmektedir. Bu enzimler genellikle “kolin oksidaz” olarak gruplandırılırlar. Kolin oksidaz, kolinin moleküler oksijen ile betaine dönüşümünü katalize eden bakteriyel bir enzimdir. Bu sürecin birincil kontrol noktası kolinin mitokondriye taşınmasıdır. Mitokondriden betain aktarımı için aktif bir taşıma işlemi tespit edilmediğinden pasif difüzyonla iletildiği düşünülmektedir. Betain homosistein metiltransferaz (BHMT), metil grubunun betainden homosisteine transferini katalize ederek N,N-dimetilglisin (DMG) ve metiyonin oluşturmaktadır. BHMT karaciğerdeki bağlı çinkonun çoğunu oluşturan bir çinko metalloproteindir.

Memelilerde iki temel fonksiyon için betain kullanıldığı daha önce belirtilmişti. Bunlardan ilki hücre hacminin düzenlemesine yardımcı olmak için çoğu dokuda biriken başlıca osmolitlerden biri olması ve diğeri de homosisteinin metiyonine yeniden metillenmesi için bir metil donörü olmasıdır. Metiyonin, BHMT ile katalize edilmiş reaksiyon ile N,N-dimetilglisin tarafından üretilmektedir. Memelilerde dimetilglisin varlığı, homosisteinin betain tarafından metiyonine metillendiğinin kanıtıdır. Betainin iki rolü birbirinden bağımsız değildir. Çünkü BHMT osmotik basınç düzenleme özelliğine de sahiptir. Böylece osmolit derişiminin korunması gerektiği durumlarda betain metabolizmasını (ve dolayısıyla metil gruplarının transferi) yavaşlatır (Lever ve Slow, 2010).

Betain, bir iyon değıştirme işlemi içeren monokloroasetik asit (MCAA) ile trimetilaminin (TMA)'in reaksiyonu ile kimyasal olarak sentezlenmektedir. TMA, katalizör kullanılarak amonyak ve metanolün reaksiyonu ile üretilir. Bu reaksiyon diğerk metilaminleri (monometilamin ve dimetilamin) de üretir. MCAA ise esas olarak asetik asidin klorlanması ile üretilir. Sentetik betain sentezi için, TMA ve MCAA'nın, bir

reaktörde sulu çözelti içinde reaksiyona girmesi sağlanarak Betain HCl oluşturulur. Esas olarak betain HCl ve tortusal TMA içeren reaksiyon karışımı, serbest TMA'nın uzaklaştırılması için buharlaştırılır. Daha sonra geri kalan çözelti, güçlü bir anyon değişim reçinesinden geçirilir. Burada NaOH, betain HCl'yi betain ve NaCl fraksiyonlarına ayırmak için kullanılır. Saflaştırılmış betain çözeltisi buharlaştırılır ve susuz betain elde etmek üzere tamamen kurutulur (DuPont, 2015).

Uzun zincirli bir aminin sodyum kloroasetat veya bir akrilik asit türevi ile reaksiyona girmesiyle, nitrojen ve karboksilat grubu arasında sırasıyla bir ve iki karbonlu yapılar oluşur. Örneğin tipik bir betain yüzey etken bileşiği, alkildimetil aminin sodyum monokloroasetat ile reaksiyonu sonucu (Eş. 1.3) elde edilmektedir (Holmberg, 2003).



1.4. Betainin Üretim Ortamlarından Geri Kazanımı

Ticari olarak temin edilebilen doğal betainin büyük kısmı şeker pancarı işleme sürecinin bir yan ürünü olan şeker pancarı melasından elde edilmektedir (DuPont, 2015). Pancar melasından betainin ayrımı üzerine yapılan çoğu araştırma, katyonik reçineler ve kromatografik teknikler kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişimi yöntemine odaklanmaktadır (Escudero ve Ruiz, 2011). Bu yöntem, melas gibi betain içeren karışımların, tipik olarak alkali metal formunda bir polistiren sülfonat katyon değişim reçinesi içeren kolonun üstünden geçirilmesi ile gerçekleşen kromatografik bir ayırma işlemidir. Reçine yatağının aşağı akımındaki betain, sükröz ve artık melasın geri kazanılması için su ile yıkama işlemi gerçekleştirilir. Ayrıca sıvı-sıvı özütleme, kristallendirme ve adsorpsiyon gibi ayırma teknikleri de betainin su bazlı ortamlardan geri kazanımı için test edilmiştir (Paananen, 2010).

1.4.1. Adsorpsiyon ve İyon Değiştirme

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme yöntemleri birbirine benzer süreçlerle gerçekleşir, çünkü her iki süreçte de sıvı veya gaz fazdan katı fazındaki bileşen katı faza bir adsorban veya reçine yardımıyla aktarılır. Her iki yöntem de endüstriyel

uygulamalarda saflaştırma ve geri kazanım amacıyla yaygın olarak kullanılan proseslerdir.

Adsorpsiyon fazlar arasındaki ara yüzey derişiminin artması veya başka bir deyişle moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağılı olarak, o yüzeyde birikmesi olarak tanımlanabilir. Yüzeye tutunan madde adsorbat olarak adlandırılırken, tutunulan madde veya adsorplayan madde ise adsorban olarak adlandırılır (Hamutoğlu ve ark., 2012). Adsorban ve adsorbat molekülleri arasında zayıf etkileşimler yani Wan der Waals kuvvetleri etkiliyse süreç fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorban ve adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi veya elektron ortaklaşması söz konusu değildir (Can, 2018). Kimyasal adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyondan farkı ise süreç sırasında adsorban ile adsorbat molekülleri arasında elektron alışverişi veya ortaklaşması sonucu oluşan zayıf Van der Waals kuvvetlerine göre daha kuvvetli olan kimyasal bağlar oluşmasıdır. Genellikle tersinmezdir ve yüksek seçiciliğe sahiptir. Katı yüzeye tutunan moleküller sayesinde adsorbe edilen parçacıkların kinetik enerjisi düşer ve ısı açığa çıkar. Açığa çıkan ısı enerjisinin artması adsorbat ile adsorban arasındaki bağıın güçlenmesine sebep olur (Berk, 2018).

İyon değıştirme bir tür adsorpsiyon işlemi olup sabit ve akışkan fazlar arasında iyonların değışmesi işlemidir. Adsorpsiyon sürecine benzer olarak iyon değıştirme sürecinde de fonksiyonel gruplara sahip reçine ismi verilen adsorbanlar kullanılır. Gerçekleşen bu tepkime ile çözeltildeki iyonların tamamının uzaklaştırılması ya da belirli iyonların seçici olarak ayrılması gerçekleştirilebilir (Erdaş, 2019).

1.4.2. Kristallendirme

Çözeltiden kristalleştirme, katı bir fazın ana çözeltiden ayrıldığı bir ayırma tekniğidir. Bir çözeltiyi bir katıya dönüştürmek için aşırı doymuş bir çözeltinin çözüneni kimyasal denge kontrollü bir işlemle çekirdeklendirilir (Beckmann ve Budde, 2000). Bu işlem yalnızca kristalizasyon için itici güç görevi gören, çözeltinin süper doymuluk seviyesine ulaşmasıyla meydana gelir. Kristalizasyon yöntemi esas olarak bileşiğin ve çözücünün termodinamik ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra ürünün gerekli saflığına göre de seçilmektedir. Diğer ayırma işlemlerinin aksine, nihai ürün çok sayıda katı parçacıktan oluşan dağınık bir fazdır. Parçacıkların ana çözeltiden kolayca ayrılması gerektiğinden süzülebilirlik ve yıkanabilirlik ile ilgili ek ekipmanlara

gereksinim duyulabilmektedir. Katı fazın çoğunlukla rijit yapıda olması nedeniyle katı parçacıkların oluşumu oldukça yavaş bir işlemdir ve kabul edilebilir bir üretim hızına ulaşmak için genellikle büyük tanklara ihtiyaç vardır. Öte yandan, bu sert yapı yabancı maddelerin veya çözücü moleküllerin katılmasını engeller ve sadece bir ayırma basamağında saf bir katı ürün elde edilmesini sağlar (Kramer, 2000).

1.4.3. Tepkimeli Özütleme

Sıvı-sıvı (veya çözücü) özütleme yöntemi, çözülmüş bir maddenin iki fazın fiziksel teması ile iki faz arasında dağıldığı veya sulu bir fazdan organik faza aktarıldığı işlemdir. Sıvı-sıvı özütleme yöntemi düşük enerji gereksinimi ve süreç basitliği gibi avantajları sebebiyle sıklıkla uygulanan bir yöntemdir. Geleneksel çözücülerle özütleme işlemi düşük verimler sebebiyle betainin geri kazanımı için uygun değildir. Çünkü sulu fazdaki betainin düşük aktivite katsayısı betainin çözücüye transferine izin vermemektedir.

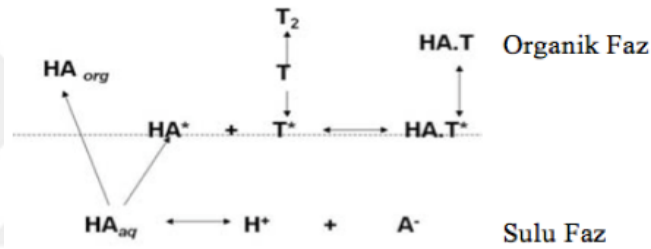
Klasik sıvı-sıvı özütleme tekniğinin modifiye edilmiş hali olan ve son yıllarda geliştirilen tepkimeli özütleme yöntemi fiziksel özütlemenin yanında kimyasal özütleme aracılığı ile de transfer edilmesi istenen hedef maddeyi sulu fazdan organik faza aktarabilmektedir. Bu sayede hedef maddenin geri kazanım verimleri büyük ölçüde artmaktadır (Zeidan, 2019). Yöntemde, kompleks yapıcı bir madde (özütleyici), çözünen maddenin fonksiyonel grubu ile kompleks yapı oluşturarak çözünen maddeyi organik fazın içine çekmektedir. Kompleksleşme tersine çevrilebilir ki böylece çözülmüş madde faz ayırımından sonra organik fazdan geri kazanılabilmektedir. Tamada ve King (1990) kompleksleşme ile özütleme yönteminin diğer ayırma yöntemlerine önemli üstünlükleri olduğunu söylemiştir (Tamada ve King, 1990).

Tepkimeli özütlemelerde organik fazlar organik faz çözücüsü içerisinde özütleyicinin belirli miktar veya derişimde çözünmesiyle hazırlanmaktadır. Aktarılmak istenen madde için fazlar arası denge oluşuncaya kadar temas devam ettirilir. Fazların teması sırasında sulu fazdaki hedef madde ile organik fazdaki özütleyici ara yüzeyde karşılaşır tepkimeye girerek çözünen madde-özütleyici kompleks yapısını oluşturur ve organik faza transfer olur. Sürecin dengeye ulaşması ile birlikte hedef madde kaynaktan uzaklaştırılmış yani organik faza aktarılmış olur (Marti ve ark., 2011).

Sulu fazdan organik faza transfer edilen hedef madde damıtma ile geri kazanılabilir. Bundan başka geri özütleme işlemi ile organik fazdan ikinci bir sulu faza

aktarılarak geri kazanım da gerçekleştirilebilir. Bu şekilde hedef maddeden kurtarılmış özütleyici başka bir tepkimeli özütleme işleminde tekrar kullanılabilir. Tepkimeli özütleme süreci özütleyici türü, asit çeşidi, çözücü türü, sulu fazın pH değeri, sıcaklık, özütleyici derişimi ve asit derişimi gibi sistem değişkenlerinden etkilenmektedir (Wasewar ve ark., 2004).

Literatürdeki araştırmalar tepkimeli özütleme ile karboksilik asitlerin ayırımında kullanılan kompleks yapıcı ajanların genellikle katı veya viskoz kimyasallar olduğunu ve bu nedenle organik faz çözücülerinde çözmeleri gerektiğini belirtmiştir. Kimyasal özütleme mekanizması Şekil 1.3'te paylaşılmıştır (Wasewar ve ark., 2011). Özütleme mekanizması özütleyicinin asit-baz özelliklerine ve özütlenen asidin özelliklerine bağlıdır. Özütleme süreci asit anyonu ile bazik aminin iyon çifti oluşturması ile yönetilir. Sürecin iyon çifti oluşumu yoluyla gerçeleşmesi nedeniyle işlem sulu fazın pH değişimine duyarlıdır (Canari ve Eyal, 2003).



Şekil 1.3. Kimyasal dengenin mekanizması HA: asit, T: özütleyici

Organik fazdaki bazik özellik gösteren bir aminin sulu bir fazdan bir asitle nötralle edilmesinde özütleme mekanizması çoğu durumda aşağıdaki dört eşitlik ile tanımlanan iyon çifti oluşumudur (Canari ve Eyal, 2003).

1. Asidin sulu fazda kısmi iyonlaşması:



2. Amin özütleyicinin protonlanması:



3. Asit-amin kompleks oluşumu:



4. Net tepkime:



Asitlerin geri kazanımında tepkimeli özütleme yönteminin kullanıldığı ilk çalışmalardan biri King ve Kertes (1986) tarafından gerçekleştirilmiştir. Kertes ve King özütleyicileri üç ana türe ayırmıştır: (I) Geleneksel oksijen taşıyan hidrokarbon özütleyicileri [metil izobütil keton (MIBK), oktanol, dekanol, vb.], (II) Fosfor bağlı oksijen taşıyan özütleyiciler (tribütil fosfat, Tri-n-Oktil Fosfin Oksit vb.) ve (III) Yüksek moleküler ağırlıklı alifatik aminler (Tricaprylylmethylammonium chloride, N,N-dioctyl-1-octanamine vb.) (Kertes ve King, 1986; Wasewar ve ark., 2004).

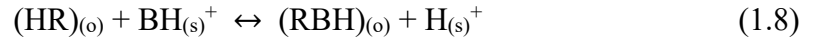
İlk kategori tepken olmayan özütleyicileri içerir. Güçlü kovalent bağlardan ve iyonik etkileşimlerden ayırt edilecek olan donör bağlar ile asidin çözünmesine dayanır. Bir karboksilik asidin su ile polar olmayan bir hidrokarbon arasındaki dağılımı fiziksel bir dağılım olarak kabul edilmektedir. Fosfor bağlı oksijen verici özütleyiciler karbon bağlı oksijen verici özütleyicilere kıyasla önemli ölçüde daha yüksek dağılım katsayılarına ulaşılmasını sağlarlar (Wasewar ve ark., 2004).

Proton taşıyan organik ve inorganik bileşiklerin sulu ortamdan su ile karışmayan organik çözücüler içinde çözülmüş uzun zincirli alifatik aminler ile özütlenmesinin tarihi yaklaşık otuz yılı bulmaktadır. Kimyasal yapılarına göre aminler birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül aminler olarak sınıflandırılırlar. Karboksilik asitlerin özütlenmesinde kullanılan oksijen ve azot taşıyan bazik özütleyiciler arasındaki temel fark, asit protonunun sulu bir çözücüden organik çözücüye aktarımı sırasındaki davranışdır. Amin içeren bir organik faz ile kompleks yapı oluşturarak özütlenen karboksilik asit artık bir asit olarak değil, amonyum tuzu olarak kabul edilir. Oluşan kompleks yapının kararlılığı alkilamonyum katyonu ile asit radikali arasındaki iyon çiftinin bağlanma derecesine bağlıdır (Kertes ve King, 1986). Üçüncül aminler karboksilik asitlerin tepkimeli özütlenmesinde en çok tercih edilen özütleme ajanlarıdır. Uzun zincirli alifatik aminler su içinde çok düşük çözünürlük değerlerine sahiptirler. Ayrıca ısı kararlılıkları sayesinde damıtma ile geri kazanılabilirler (Martı, 2010).

Üçüncül aminler karboksilik asitler için iyi bir özütleyici olmalarına karşın yüksek viskozite ve korozyon özellikleri nedeniyle organik çözücülerde çözülerek yani çözücü haline getirilerek şekilde kullanılırlar. Çözücülerin fonksiyonel gruplara sahip olmalarının bir aminin özütleme davranışını önemli ölçüde etkileyebileceği bulunmuştur. Çözücülerin özellikleri asit-amin komplekslerinin stokiometrisini, aminin yüklenmesini ve üçüncü faz oluşumunu etkiler. Çözücüler aktif ve aktif olmayan çözücüler olarak sınıflandırılabilir. Aktif çözücüler klorlu hidrokarbon, keton, alkol ve

halojenli aromatik çözücülerdir. Alkanlar, benzen ve alkil içeren aromatik bileşikler ise inaktif çözücülerdir (Hong ve ark., 2001).

Escudero ve Ruiz (2011) çalışmalarında betainin özütlenmesi sırasında sulu fazdaki katyonik betain formu (BH^+) ile organik fazdaki DNNSA (HR) molekülleri arasında arayüzeyde kimyasal reaksiyon gerçekleştiğini belirtmişlerdir (E. 1.8).



Sitokiyometrik olarak 1:1 kompleks yapısı oluştuğunu ve denge sabiti değerinin (K_E) Eş. 1.11'ie göre hesaplandığını belirtmişlerdir (Escudero ve Ruiz, 2011).

$$K_E = \frac{[RBH]_{(o)}[H^+]_{(s)}}{[HR]_{(o)}[BH^+]_{(s)}} \quad (1.9)$$

Bu yüksek lisans tezinde tepkimeli özütleme yöntemi ile betainin sentetik sulu çözeltiler ile melas ve şilempe yan ürünlerin seyreltilmiş çözeltilerinden DNNSA özütleyicisi kullanılarak ayrımı araştırılmıştır. Karboksilik asitler için önerilen özütleyicilerden farklı olarak özütleyicinin yapısında sülfonik asit bulunmaktadır. Bir ayırma işleminin uygulanabilir olması için seçici ve ekonomik olması gerekmektedir. İkinci bir parametre ise enerji ve kimyasal tüketimin en aza indirilmesidir. Diğer yöntemlere kıyasla tepkimeli özütleme sürecinin belirtilen bu avantajlara sahip olması betain ayırma sürecinde yöntemin kullanılabilirliğini aklagetirmiştir. Dört farklı organik faz çözücüsünün sürece etkisi test edilmiştir. Deneysel veriler sentetik çözeltiden ve karmaşık ortamdan betain kazanım veriminin birbirleriyle kıyaslanmasının yanında kullanılan organik faz çözücülerinin sürece etkilerinin karşılaştırılmasında da kullanılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde betainin şeker eldesi sürecinin yan ürünlerinden düşük maliyetli, hızlı ve yüksek verimle geri kazanılabilmesi için gerçekleştirilen çalışmaların yok denecek kadar az olması sebebi ile yeni ve endüstriyel çözüm odaklı çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır. Tepkimeli özütleme yönteminde su tabanlı çözelti içindeki hedef madde organik çözücüler içinde çözülmüş özütleyici ile organik faza aktarılır. Organik fazdaki hedef madde pek çok yöntemle geri kazanılabilir. Bir alternatif de hedef maddenin organik fazdan ikinci sulu faza bir geri özütleyici yardımıyla iletimidir. Süreç sonunda bulunduğu karmaşık ortamından ayrılan ve saflaştırılan hedef maddenin sulu çözeltisi elde edilirken organik faz ileri özütleme adımı tekrar kullanılabilir. Aşağıda literatürde betainin geri kazanımı üzerine gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiştir. Ayrıca tepkimeli özütleme yöntemi ile ilgili de literatüre ait özet paylaşılmıştır. Bu nedenle karboksilik asitler gibi katma değerli diğer ürünlerin aynı yöntemle saflaştırılması üzerine gerçekleştirilmiş bazı çalışmalar da aşağıda özetlenmektedir.

2.1. Betainin Diğer Ayırma İşlemleri ile Uygulamaları Üzerine Yapılan Çalışmalar

Charest ve Dunn (1984) deniz balıkları dokularından özütlenen kolin, trimetilamin (TMA), trimetilamin oksit (TMAO) ve betainin ayırımı için sıralı iyon değiştirme kolonlarının kullanıldığı kromatografik bir prosedür aktarmışlardır. AG 5OW-X8 (Na⁺, pH 9) ve AG 5OW-X8 (H⁺, pH 4) ardışık sütunları üzerinde kolin, TMA, TMAO ve betainin ayırımı için sıyırma profilleri oluşturulmuştur. Aminleri içeren doku özütü başlangıçta AG 5OW-X8 (Na⁺, pH 9) kolonuna beslenmiştir. Kolonda önce bağlanmamış aminleri geri kazanmak için 100 mL 0,1 N NaOH çözeltisi ile, daha sonra bağlı kolini geri kazanmak için 100 mL 0,5 N NaOH çözeltisi ile yıkanarak sıyırma işlemi yürütülmüştür. İlk kolondan ayrılan 60 mL bağlı olmayan aminler, doğrusal bir NaCl gradyanı (500 mL H₂O, 500 mL 1,0 M NaCl) ile AG 5OW-X8 (H⁺, pH 4) kolonunda yeniden kromatografi işlemine tabi tutulmuştur. Bu kromatografik prosedür, 20 g kadar balık dokusundan hazırlanan özütler içindeki hedef maddelerin ayırımı ile sonuçlanmıştır.

Tablo 2.1. Doku özütlerindeki hedef bileşiklerin geri kazanım yüzdeleri (Charest ve Dunn, 1984)

Bileşik	Geri Kazanım Yüzdesi	
	Karaciğer Dokusu	Kas Dokusu
TMA	99,6±0,5	98,6±0,4
TMAO	99,1±1,3	100,3±0,9
Betain	98,2±0,9	98,6±0,7
Kolin	99,4±0,5	98,8 ±0,4

Başlangıçta karaciğer ve kas özütlerinde bulunan organik aminlerin kromatografik bir yöntemle ayrılmasından sonra elde edilen geri kazanım yüzdeleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir (Charest ve Dunn, 1984).

Giocebella vd. (2000) sükroz-betain karışımının ayrımı için simüle edilmiş hareketli yatak ünitesi (SMB) tasarımı gerçekleştirmişlerdir. Endüstriyel ölçekli bir ayırma ünitesinin modellenmesi ve tasarımı için adsorpsiyon dengesine ve kütle aktarım verimliliğine etki eden parametreleri incelemiş ve kullanmışlardır. Geliştirilen laboratuvar kolonunda doğrusal kromatografi teorisi ile birleştirilmiş deneysel çalışmalar parametrelerin değerlendirilmesinde faydalı olmuştur. Kolon bir kuvvetli asit iyon değişim reçinesi olan Dowex 50 W-X8-400 (K⁺ formu) ile yüklenmiştir. Deneyler, iki farklı ön çalışma modunun ardından gerçekleştirilmiştir. İlk durumda iki bileşeni de içeren sulu çözelti altı yönlü vana vasıtasıyla kolona beslenmiştir. İkinci durumda ise aynı çözelti sürekli olarak haznedan kolona beslenmeye devam ettirilmiştir. Elde edilen sonuçlar pancar melasındaki betaini sükrozdan ayırmayı amaçlayan simüle edilmiş bir hareketli yatak tesisinin ön tasarımında kullanılmıştır. Geleneksel tasarım prosedürlerine göre, öncelikle bir karşı akım ünitesi (gerçek hareketli yatak, TMB) dikkate alınmıştır ve daha sonra eşdeğer SMB ünitesinin çalışma koşulları belirlenmiştir. Her iki bileşen için McCabe-Thiele metoduna göre diyagramlar çizilerek çözümlenmiştir. TMB ünitesi referans alınarak istenen ayrımı elde etmek için gereken minimum denge kademe sayısı tahmin edilmiştir. Her bir bileşen ayrı ayrı referans olarak alınarak, her kesit için kademe sayıları, Kremser denklemi kullanılarak elde edilmiş, böylece ünitenin şekli tasarlanmıştır. Toplam teorik kademe sayısı $N = 66$ olarak bulunmuştur ve bu değer ayırma gereksinimi karşılamaktadır. TMB ünitesi kademe sayısı değeri, SMB ünitesi için karşılık gelen kademe sayısı değerini tahmin etmek için kullanılmıştır. Araştırmacılar deneysel olarak elde edilen denge sabiti ve kolon verimi değerlerini kullanarak seyreltilmiş sulu çözeltilerden %99'dan fazla betain

ve sükrözün geri kazanılabileceğini rapor etmişlerdir. Denge değerleri, sükröz için incelenen tüm derişim aralığı için doğrusal iken betain için doğrusal olmayan bir durum ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu bileşenin izoterminin doğrusal bir davranış sergilemesi için daha sonra gerçekleştirilen deneyler ile eşik derişimi tespit edilmeye çalışılmıştır. Uygun besleme derişimleri kullanılarak farklı ölçeklerde SMB üniteleri tasarlanmıştır. Araştırmacılar çalışmanın pancar melasındaki gerçek derişimleri ile simüle edebilmek için tasarım metodolojisinin daha büyük besleme derişimlerine uygulanması gerektiğini belirtmişlerdir. Böylece dengenin doğrusal olmama durumu için de hesaplama yapılmış olacaktır (Giacobello ve ark., 2000).

Paananen vd. (2010) betainin geri kazanımı için nanofiltrasyon ve kromatografi adımlarını içeren bir yöntem uygulamışlardır. İşlemden fraksiyonlara ayrılacak çözelti tipik bir şeker pancarı yan ürün türevidir. Pancar melasından ve şilempeden betainin iyon derişimi yöntemiyle hidroklorür ile kristallendirildiği veya kromatografik tekniklerle geri kazanıldığı bilinmektedir. Araştırmacılar tarafından geliştirilen bu yöntem sanayide kullanılan diğer yöntemlere göre nihai ürünün saflığının ve geri kazanım veriminin artmasını sağlamaktadır. İşlemden betainin yanında diğer ürünler de yüksek verim ve saflıkla geri kazanılabilmektedir. Ayrıca nanofiltrasyonun kromatografi ile birleştirilmesiyle sürecin ekonomisi de geliştirilmiştir. İlk adımda betain ve sükröz içeren pancar melası kromatografik ayırmaya tabi tutulur ve betain-sükröz ile zenginleştirilmiş bir faz elde edilir ve isteğe bağlı olarak artık fazdan betain ve sükrözün geri kazanımını gerçekleştirilir. İkinci adım ise betain ve sükröz açısından zenginleştirilmiş fraksiyonun nanofiltrasyon işlemine tabi tutulması ile betaince zenginleştirilmiş bir fraksiyonun ve sükrözce zenginleştirilmiş ikinci bir fraksiyonun elde edilmesidir. İlk aşamadaki kromatografik ayırma simüle edilmiş bir hareketli yatak ünitesinde gerçekleştirilmektedir. Nanofiltrasyon adımı sükrözce zenginleştirilmiş fraksiyon, nanofiltrasyon sonrası filtreden geçmeyerek ayrılan kısım olarak elde edilirken betaince zenginleştirilmiş fraksiyon ise nanofiltrasyon işlemi sonrası filtreden geçen süzöntü içerisinde elde edilmiştir. Kromatografik ayırma ile elde edilen örneğin analizinde sükrözce zenginleştirilmiş fazın sükröz içeriğinin kuru ağırlıkça yaklaşık %85 ile %99 arasında değişebildiği ve sükrözce zengin fazın betain içeriğinin ise kuru ağırlıkça yaklaşık %0,01 ile %10 arasında olduğu bulunmuştur. Betaince zenginleştirilmiş fazın betain içeriği ise yaklaşık %20 ile %95 arasında değişmektedir ve betaince zengin bu fazın sükröz içeriğinin yaklaşık %5 ile %40 arasında değişebildiği rapor edilmiştir (Paananen, 2010).

Li vd. (2011) amfoterik yüzey aktif bir bileşik olan betainin farklı ham petrol türleri için petrol-su arayüzey gerilimini azaltmada yüksek performans sergilediğini, ancak petrol rezervuar eden kayalardaki adsorpsiyon davranışına dikkat edilmediğini belirtmişlerdir. Bu nedenle çalışmalarında betain ve sodyum dodesil benzen sülfonatın (SDBS) adsorpsiyonunu ölçmek için HPLC yöntemini kullanarak bunların kuvars kumu üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını araştırmış ve her iki yüzey aktif madde ile elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. NaCl, Ca²⁺ ve çözelti bazikliğinin, nötr betain yüzey aktif maddesi ile anyonik SDBS yüzey aktif maddesi adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırılmıştır. NaCl derişiminin artması farklı adsorpsiyon davranışlarının görülmesine sebep olmuştur. Betainin kuvars kumu üzerine adsorpsiyonu başlangıçta düşük bir değerdeyken NaCl derişiminin artırılması ile birlikte artış göstermiştir. SDBS'nin adsorpsiyonun ise her iki durumda da fazla olduğu rapor edilmiştir. NaCl derişimi ağırlıkça %5 ve %10-20 olduğunda betain adsorpsiyonunda nispeten düşüş gözlenmiştir. Betain ile karşılaştırıldığında, çözeltideki NaCl derişimi ağırlıkça %1 olduğunda SDBS'nin adsorpsiyonun betainden en az %30 daha düşük, NaCl derişimi ağırlıkça %5'ten fazla olduğunda ise betainden en az %50 daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu davranışlar araştırmacılar tarafından yüzey aktif maddeler ve kuvars kumu yüzeyi arasındaki elektriksel olaylar temelinde açıklanmıştır. Kuvarsın izoelektrik noktası yaklaşık 1,5-3,7 pH olduğundan, kuvars kumu nötr pH koşulu altında negatif yüklenmektedir. Çözeltideki NaCl derişiminin artışı kuvars kumu yüzeyinin elektronegatifliğini bastırmaktadır. Benzer koşullar altında SDBS molekülü de negatif yüklüdür. Bu nedenle NaCl içeriğinin artması sadece SDBS ve kuvars kumu yüzeyi arasındaki elektrostatik itmeyi azaltmakla kalmamış aynı zamanda SDBS'nin çözelti içindeki çözünürlüğünü de zayıflatmıştır. Bu nedenle SDBS'nin "görünür adsorpsiyonu" tuz derişimi ile birlikte artmıştır. Bununla birlikte betain için farklı sonuçlar bulunmuştur. Betain yüzey aktif maddesi suda mükemmel çözünürlüğe sahip olduğu için çoğu durumda NaCl'den zayıf bir şekilde etkilenmektedir. Öte yandan, betainin bir molekülünde hem pozitif hem de negatif elektrik merkezleri bulunmasına rağmen, pozitif elektrik merkezi olağan koşullar altında adsorpsiyon işleminde baskın rol oynamaktadır. Bu nedenle çözeltideki tuz derişiminin artması betainin pozitif bölgesi ile kuvars yüzeyinin negatif bölgesi arasındaki elektrostatik çekimi zayıflatmıştır. Böylece betainin kuvars kumu yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonu azalır. NaCl derişimi %20'den fazla olduğunda, yüksek tuzluluk oranı betainin çözünürlüğünü azaltmıştır ve adsorpsiyonun kademeli olarak artmasına yol açmıştır. Ağırlıkça %1

NaCl çözeltisine Ca^{2+} eklenmesi, kuvars kumu üzerindeki betain adsorpsiyonunu belirgin bir şekilde azaltırken, SDBS adsorpsiyonunu artırmıştır. Sulu çözelti bazikliğinin artırılmasıyla betain yüzey aktif maddesinin adsorpsiyonu bu artışa bağlı olarak azalmıştır. Araştırmacılar sonuçlara göre betainin hem NaCl hem de Ca^{2+} iyonuna karşı dirence sahip olduğunu ve petrol geri kazanımı (EOR) verimini artırabileceğini belirtmişlerdir (Li ve ark., 2011).

Mohammadzadeh vd. (2018) pancar melasından betaini geri kazanmak için bulut noktası ekstraksiyonu (CPE) yönteminin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Araştırmacılar yöntemi basitliği, düşük maliyetli ekipman gereksinimi, toksik etkisi az olan yüzey aktif maddelerin kullanımı ve çözücü kullanılmaması gibi avantajlarından dolayı tercih etmişlerdir. Belli bir sıcaklığın, yani bulutlanma noktasının üzerinde, yüzey aktif maddenin sulu çözeltileri bulanıklaşmakta olup seyreltik bir sulu faz ile yüzey aktif madde bakımından zengin bir faza ayrılır. Bu bulanıklığın oluşmasının sebebi, ısıtmadan dolayı su molekülü ile yüzey aktif maddenin hidrofilik kısmı arasındaki hidrojen bağının zayıflaması sonucu yüzey aktif maddenin sulu ortamdaki çözünürlüğünün azalmasıdır (misel oluşumu). Çözelti sıcaklığının bulut noktası sıcaklığının üzerine çıkarılması ile faz ayrımı gerçekleşir. Daha küçük olan faz, yüzey aktif maddenin çoğunu içermektedir ve genellikle dibeye çöker. Misellerin hidrofobik çekirdeğinde çözdürülen analit çözeltiden ayrılır. Pancar melasından betain geri kazanımının verimliliğine yüzey aktif madde derişimi, melas içindeki betain derişimi, inkübasyon süresi, pH etkisi, elektrolit derişimi, karıştırma süresi ve yüzey aktif madde tipinin etkilerinin değerlendirmesi için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca her değişkenin etkilerini ve etkileşimlerinin betain geri kazanımının verimliliği üzerindeki etkisini tahmin etmek için matematiksel bir model geliştirilmiştir. Pancar melasından betainin geri kazanımının tahmin edilebilmesini sağlayan ikinci dereceden polinom denklem en uygun yüzey aktif maddenin Triton X-114 olduğunu işaret etmiştir. Optimum koşullar altında toplam %1,5 (küt. / hac.) yüzey aktif maddeye sahip üç CPE adımı kullanıldığında pancar melasından betain geri kazanımının %80'e ulaştığı rapor edilmiştir. Çözelti pH değeri 2,5'e ayarlandıktan sonra 40°C'de tekrar inkübasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve yüzey aktif madde bakımından zengin olan fazdan betainin yaklaşık %100'ü geri kazanılmıştır. Araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlar, önerilen yöntemin pancar melasından betainin özütlenmesi için uygun olduğunu göstermiştir (Mohammadzadeh ve ark., 2018).

2.2. Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile İlgili Çalışmalar

2.2.1. Betainin sulu çözeltilerden ayrımı

Escudero ve Ruiz (2011) şeker pancarı işleme tesislerinin akımlarından betaini geri kazanmak için membran kontaktör ekipmanını kullanmışlardır. Sürecin yan ürünlerinden biri olan pancar melasında ağırlıkça %7 ve fermantasyon sonrası elde edilen diğer bir yan ürün olan şilempe içerisinde ise ağırlıkça %4 derişimlerinde betain bulunduğu saptanmıştır. Membran modülü, kabuk içindeki akış dağılımını kolaylaştırmak için merkezi bir bölme ile donatılmıştır. Boşluklu fiberlerin kullanıldığı membran kontaktörlerin sıvı-sıvı tepkimeli özütleme yöntemi ile birleştirildiği bu teknoloji ile betainin ayrımı üzerine çalışılmıştır. Özütleyici olarak n-heptan ile seyreltilmiş dinonilnaftalin sülfonik asit (DNNSA) çözeltisi kullanılırken sıyırma işlemi için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Özütleme ve sıyırma işlemleri için farklı çalışma koşulları tek boşluklu fiber kontaktör kullanılarak test edilmiştir. Daha sonra her iki süreç seri olarak iki kontaktörün kullanımı ile aynı anda çalıştırılarak denenmiştir. Araştırmacılar çalışmalarında DNNSA ile betainin katyonik formu arasındaki kimyasal tepkimeye dayanan bir denge modeli geliştirerek boşluklu fiberlerde betainin transferi için itici gücü tahmin etmeye çalışmışlardır. Sulu ve organik faz her bir modülde eşzamanlı olarak temas ettirilirken fazların akış hızları, besleme çözeltisi betain derişimi, organik fazdaki özütleyici derişimi, sıcaklık, başlangıç sulu faz pH değeri gibi değişkenlerin ayırma sürecine etkileri incelenmiştir. Yazarlar denge modeline göre katyonik betain türlerinin özütlenme derecesinin optimum şartlarda olması için başlangıç sulu faz pH değerinin betainin pK_b değerinden daha düşük olması gerektiğini söylemişlerdir. Sıyırma fazındaki betain miktarının besleme çözeltisindeki başlangıç miktarlarına oranı 6,5 saat sonra melas içeren sistemde %30, sükroz içeren sentetik sistemde %35 ve sükroz içermeyen saf betain çözeltisi için %46'dır. Her iki kontaktörde de kütle transferi için itici güç olan kompleks oluşumunun artan sıcaklık değerleri ile azaldığı rapor edilmiştir (Escudero ve Ruiz, 2011).

2.2.2. Karboksilik asitlerin sulu çözeltilerden ayrımı

Kertes ve King (1986) glikozun oksijenli fermantasyonu sonucu elde edilen propiyonik, laktik, pirüvik, süksinik, fümariik, maleik, malik, itakonik, tartarik, sitrik ve izositrik gibi karboksilik asitlerin mevcut geri kazanım teknolojilerini geliştirmek amacıyla çalışmalarda bulunmuşlardır. Asitlerin tepkimeli özütleme kimyasının

açıklanabilmesi için çok bileşenli heterojen sistemlerdeki denge durumu ile ilgilenilmiş ve denge kütle transfer mekanizması Nernst Yasası'na dayandırılmıştır. Özütleme süreci çeşitliliğinin transferi yöneten tepkime tipinden kaynaklandığı belirtilmiş ve çeşitliliğin bu tepkimelerde kullanılan özütleyici ve çözücüye bağlı olduğu gösterilmiştir. Karboksilik asitlerin tepkimeli özütlenmesinde karbon bağlı oksijen verici malzemeler, fosfor bağlı oksijen verici bileşenler ve alifatik amin özütleyiciler test edilmiştir. İlk iki tür kuvvetli kovalent bağlar ve iyonik etkileşimlerden ayırt edilebilen bir çeşit verici bağ ile asidin çözünmesini içermektedir. Bu kategorilerde ayırmanın çözünürlük bağlarının gücüne ve çözünme özelliğine dayandığı belirtilmiştir. Fosfor bağlı oksijen verici özütleyiciler ile yapılan çalışmalarda karbon bağlı oksijen verici özütleyiciler ile yapılan çalışmalara göre çözünme sürecini daha spesifik hale getiren özütlenen asit başına çözücü molekülleri sayısının daha fazla olduğu görülmüştür. Üçüncü durum ise asit ve amin arasında gerçekleşen asit-baz tipi tepkimeye dayanmaktadır. Karbon bağlı oksijen verici özütleyicilerin hidrokarbon çözücüler ile seyreltildiği sistemlerde sulu faz içinde asidin kısmen ayrışması fiziksel dağılım olarak kabul edilmiştir ve hidrokarbon içeren fazda asidin genellikle dimerleştiği bildirilmiştir. Ara yüzeyde asidi hidratlayan su molekülleri ile etkili bir rekabet için çok sayıda çözücü molekülünün gerekli olduğu rapor edilmiştir. Alifatik amin özütleyicilerin kullanıldığı çalışmalar ise proton transferi veya iyon çifti oluşumu ile asit geri kazanımını içermektedir. Amin içeren organik faza özütlenen asit artık bir amonyum tuzudur ve bu alkil amonyum tuzu ile asit radikali arasında oluşan iyon çiftinin derecesi özütlenebilirliğin bir ölçüsü olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmalar ketonlar, alkoller ve eterlerin kullanıldığı geleneksel özütleme sistemlerinin fermantasyon ortamlarında bulunan karboksilik asitlerin geri kazanımı için nispeten verimsiz olduğunu göstermiştir. Bu nedenle araştırmacılar fermantasyon ürünü olan karboksilik asitler için yeni geri kazanım süreçlerini geliştirmek amacıyla en uygun başlangıç noktasının daha güçlü özütleyicilerin tanımlanması olduğunu vurgulamışlardır (Kertes ve King, 1986).

Martı vd. (2011) gerçekleştirmiş oldukları çalışmada piruvik asidin tepkimeli özütlenme ile geri kazanımı için 1-oktanol veya oleyil alkol içinde çözülmüş Trioktilamin (TOA) ve Alamine 336 (trioktil / desil-amin karışımı) özütleyicilerini kullanmışlardır. 1-Oktanol, TOA ve Alamine 336, karboksilik asitlerin özütlemesindeki etkinlikleri nedeniyle, oleyil alkol ise birçok karboksilik asit üreten mikroorganizma için toksik olması nedeniyle seçilmiştir. Denge çalışmaları ile dağılım katsayısı ve

yükleme oranı değerleri belirlenirken hız sabiti ve reaksiyon derecesi, deneysel kinetik veriler ve Doraiswamy ve Sharma tarafından önerilen model kullanılarak hesaplanmıştır. Sulu fazın doğal pH değerinde ve organik fazda özütleyici kullanılmadığı durumda 1-oktanolün, 0,30 dağılım katsayısı (K_D) değeri ile oleyil alkolden daha fazla piruvik asit özütlediği görülmüştür. 1-Oktanol ile elde edilen K_D değerinin oleyil alkole kıyasla daha yüksek olması 1-oktanolün daha düşük molekül ağırlığına ve daha yüksek dielektrik sabiti değerine sahip olması ile açıklanmıştır. Bu eğilim, üçüncül aminler özütleyici olarak kullanıldığında da gözlenmiştir. Öte yandan, TOA ve Alamine 336 özütleyicileri kullanılarak elde edilen K_D değerlerinin önemli ölçüde farklı olmadığı ve bu eğilimin, daha yüksek özütleyici derişimlerinde de değişiklik göstermediği bulunmuştur. Asidin K_D değerlerinin TOA'nın başlangıç derişimindeki artışla arttığı ve sulu fazdaki piruvik asidin denge derişimi ile birlikte azaldığı görülmüştür. Sulu fazdaki düşük denge piruvik asit derişimlerinde K_D değerlerinin son derece yüksek olduğu bulunmuştur. Asit derişiminin 0,2 mol/L değerine yükselmesiyle K_D değerlerinin çok keskin bir şekilde azaldığı rapor edilmiştir. Yükleme oranının (z) sulu fazdaki piruvik asidin denge derişimi ile arttığı ve organik fazdaki başlangıç TOA derişiminden bağımsız olduğu görülmüştür. 1:1 asit-amin kompleksi oluşumunun, $z < 0,5$ olduğu durumlar için 10^{-4} ila 10^{-3} mol/L derişim aralığında oluşması beklenmiştir. Araştırmacılar yükleme oranının 0,5'ten küçük olduğu durum için kompleksleşme sabiti değerini 768,17 L/mol olarak hesaplamış ve piruvik asidin sulu faz denge derişiminin $1,2 \times 10^{-3}$ mol/L'den küçük olduğunu bulmuşlardır. Üçüncül aminler yalnızca ayrışmamış asitlerle reaksiyona girdiği için sulu fazın başlangıç pH değerindeki artış K_D değerlerini düşürmüştür. Sulu faz pH değeri 4 olduğunda TOA derişiminin piruvik asit özütlemesi üzerindeki etkisi kaybolmuş ve çalışılan tüm derişim seviyeleri için yaklaşık 0,10'luk bir dağılım katsayısı elde edilmiştir. Piruvik asidin %97'si bu pH değerinde iyonlarına ayrıştığı için organik faza asit transferi gerçekleşmemiştir. Kinetik çalışmalar 1-oktanolde çözülmüş TOA ve piruvik asit arasındaki tepkimenin Doraiswamy ve Sharma teorisine (1984) göre rejim 3'e uyduğunu ortaya koymuş ve özütleme sürecine difüzyon filminde meydana gelen hızlı bir kimyasal reaksiyonun eşlik ettiğini belirtmişlerdir. Reaksiyonun tepkenlerin derişimine göre birinci derece olduğu bulunmuş ve hız sabiti 0,94 L/mol·s olarak hesaplanmıştır (Marti ve ark., 2011).

Krzyzaniak vd. (2014) laktik asidin fermentasyon ortamından ayırımı için sıvı-sıvı tepkimeli özütleme yöntemine odaklanmışlardır. Araştırmacılar karboksilik asitlerin

özütlenmesi sürecinde elli yıldan fazla bir süredir kullanılan üçüncül aminler yerine asitlerin daha yüksek dağılım katsayısı değerlerine sahip olmasını sağlayan yeni özütleyiciler geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bu amaca ulaşmak için özütleyicilerin hidrofobikliği ve aside karşı olan ilgisini göz önüne almışlardır. Deney tasarımında farklı fonksiyonel grupların karşılaştırılması amaçlandığı için ve sıvı-sıvı özütleme deneyleriyle doğrudan karşılaştırma yapılamayacağı sonuçlar düşük adsorban madde ve besleme çözeltisi cinsinden (kg sulu laktik asit çözeltisi başına kg silika cinsinden) elde edilmiştir. Araştırmacıların adsorplama özelliklerinden yararlanarak yeni özütleyiciler geliştirmeyi hedeflemiştir. Çalışmada laktik asidin fonksiyonelleştirilmiş silika ile adsorpsiyon yöntemi ile fermantasyon ortamından kazanılabileceği gösterilmiştir. Azot içeren fonksiyonelleştirilmiş silika tanelerinin laktik aside karşı ilgisinin anlaşılabilmesi için gerçekleştirdikleri deneyler sayesinde çoklu azot atomları içeren fonksiyonel gruplara sahip moleküllerin, sulu çözeltilerinden laktik asidin geri kazanımı için kullanılabilir potansiyel özütleyiciler olabileceğini vurgulamışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarından hareketle özütleme çalışmalarında kullanılmak üzere 1-(12-((2-heksildesil)oksi)dodesil)-2,3,4,6,7,8-heksahidro-1H-pirimi-do[1,2] pirimidin (2 numaralı özütleyici) ve N,N-didodesilpiridin-4-amin (3 numaralı özütleyici) özütleyicilerini tasarlayıp, sentezlemiş ve uygulamışlardır. Ayrıca ticari olarak alınan LIX7950 de özütleyici olarak kullanılmıştır. 3 numaralı özütleyici çalışılan tüm koşullar altında referans özütleyici olan trioktilaminden daha yüksek dağılım katsayısı değerleri vermiştir. Düşük başlangıç asit derişimlerinde de 2 numaralı özütleyici ile yüksek dağılım katsayısı değerleri elde edilmiştir. Çözünürlüğü sınırlı olması nedeniyle 3 numaralı özütleyici ağırlıkça %20'lik maksimum derişimde iken ve ağırlıkça %1,2 başlangıç laktik asit derişimi ile 25°C'de gerçekleştirilen deneyler ile TOA ile gerçekleştirilen deneylere kıyasla neredeyse 1,5 kat daha yüksek dağılım katsayısı değeri elde etmişlerdir. Ağırlıkça %0,12 başlangıç asit derişiminde ise maksimum dağılım katsayısı değeri, TOA ile gözlemlenen maksimum dağılım katsayısının üç katı olmuştur. 2 numaralı özütleyicinin birçok koşul için emülsiyon oluşumuna yol açtığını bulmuşlardır. 1 ve 2 numaralı özütleyicilerin bulunduğu sistemlerde emülsiyon oluşumu eğiliminin sebebini, laktik asit ve bu özütleyiciler arasında oluşan komplekslerin, guanidinin hidrofobik karakterine rağmen, yüzey aktif madde olarak davranması ve sulu fazda çözünür olması ile açıklamışlardır. Sulu faz pH değeri 7,5'e kadar yükseltildiğinde laktik asidin protonlandığını ve özütleyici verimini ve dağılım katsayısını güçlü bir şekilde düşürdüğünü bulmuşlardır. Araştırmacılar deneysel

çalışmalarda kullanılan seyrelticilerin sürece etkisini de incelemişler ve polaritesi düşük seyrelticilerde laktik asit-özütleyici kompleksinin stabilitesinin ve dağılımlarının önemli ölçüde daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Seyreltik organik faz çözeltileri ile gerçekteşirilen geri özütleme deneyleri ile tek kademedede %80'e kadar geri özütleme verimi sağlanmıştır (Krzyzaniak ve ark., 2014).

Martı ve Gürkan (2015) üç asitli sulu çözeltilerden pirüvik asidin seçici geri kazanımını çalışmışlardır. Çözeltilerdeki pirüvik, asetik ve laktik asidin derişimleri sırasıyla 0,75, 0,08 ve 0,05 mol/L olarak belirlenmiştir. Tek asitli sistemlerden pirüvik, asetik ve laktik asidin ayrımını incelediklerinde sulu çözelti pH=2 ile pH=3 değerleri arasında üç asit için büyükten küçüğe doğru K_D değerlerinin pirüvik asit, laktik asit ve asetik asit şeklinde sıralandığını görmüşlerdir. Belirlenen pH değerleri aralığında K_D değerindeki en fazla düşüş pirüvik asitte gözlenmiştir. Diğer iki asidin K_D değerlerinin birbirine yakın olduğu ve pirüvik asitten yüksek olduğu bulunmuştur. Çalışmada çok asitli sistemlerde başlangıç pH değerleri, asit derişimi ve TOA miktarının karboksilik asitlerin dağılım katsayıları üzerine etkileri incelenmiştir. Çok asitli sistemler ile elde edilen K_D değerlerinin tek asitli çözeltilerde elde edilenlerden büyük ölçüde düşük olduğu bulunmuştur. En yüksek pK_a değerine sahip asetik asit, organik faza aktarılan ilk asit olmuştur. Asetik asidin ortamdaki uzaklaştırılması ile ortamda pirüvik asit ve laktik asit kalmış ve araştırmacılar bu ortamdaki pirüvik asidi seçici olarak yüksek verimle geri kazanabilmişlerdir (Martı ve Gurkan, 2015).

2.2.3. Metallerin sulu çözeltilerden ayrımı

Lu vd. (2017) farklı karboksilik asitler ile modifiye edilmiş kaliksarenlerin Evropiyum (III) ve Neodimyum (III)'e karşı özütleme davranışlarını test etmişlerdir. Bu özütleyicilerin Eu (III) ve Nd (III) özütleme kapasiteleri pH etkisi, özütleyici derişimi ve sıcaklık etkisi dahil olmak üzere farklı koşullar altında kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir. Araştırmacılar önceki çalışmalara dayanarak dört farklı karboksilik asit ile modifiye edilmiş kaliksaren türevi bileşikleri seçerek sulu çözeltilerden Eu(III) ve Nd(III) özütleme kapasitelerini değerlendirmek üzere karşılaştırılmışlardır. Karboksilik asit ile modifiye edilmiş kaliks[6]aren(özütleyici-2), Eu (III) ve Nd (III) için oldukça yüksek özütleme kabiliyeti göstermiştir. Bu özütleyici ile Eu (III) için maksimum özütleme yüzdesinin %95'in üzerinde olduğu rapor edilmiştir. Özütlenen türlerin stokiyometrisi, özütleyici derişiminin etkisi incelenerek belirlenmiştir ve bir özütleyici-

2'nin sadece bir Eu (III) veya Nd (III) özütleyebildiği bulunmuştur. Termodinamik parametreler (entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi) belirlenmiştir. Sıcaklığın sürece etkisi incelenmiş ve sonuçlar özütleme reaksiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Eu (III)'ün özütleyici-2 ile özütlenmesi bir katyon değiştirme reaksiyonu ile meydana gelmektedir. Eu (III)'ün özütleyici-2 ile tepkimeli özütlenmesinin kinetik çalışmaları karıştırılmalı bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Eu (III)'ün kloroform içindeki kütle transfer katsayısı değeri $3,35 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Kimyasal reaksiyon ve kütle transferi arasındaki ilişkiyi ifade etmek için kullanılan bir parametre olan boyutsuz Hatta sayısı (Ha) hesaplanmıştır ve değerinin $3,80 \times 10^{-4} - 9,10 \times 10^{-4}$ aralığında değiştiği gözlenmiştir. Ha sayısının değeri arttıkça kütle transferinin süreç üzerindeki rolü de artmaktadır. Karıştırma hızı, faz hacim oranı ve tür derişimlerinin başlangıç özütleme hızı ve Ha sayısı üzerindeki etkileri, kimyasal reaksiyonun organik fazın büyük kısmında meydana gelen çok yavaş bir işlem olduğunu göstermiştir. İleri ve geri reaksiyonların hız sabitleri sırasıyla $3,05 \times 10^{-2} (\text{kmol.m}^{-3})^{-0,64} \cdot \text{s}^{-1}$ ve $1,55 \times 10^{-3} (\text{kmol.m}^{-3})^{-2,64} \cdot \text{s}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Araştırmacılar bu çalışmanın, radyonüklitlerin sıvı atıklardan karboksilik asit ile modifiye edilmiş kaliksaren türevleri ile geri kazanılması için özütleme sürecinin tasarımına yardımcı olabileceğini belirtmişlerdir (Lu ve ark., 2017).

Kanth vd. (2019) n-dodekanda seyreltilmiş (Tribütilfosfat) TBP özütleyicisini kullanarak HNO_3 içeren sulu bir fazdan plütonyum (IV) elementinin geri kazanımı için bir model sunmuşlardır. İki fazın denge bileşimlerini tahmin etmek için kullanılan termodinamik model, işlemin performansını optimize etmede yararlı olmuştur. Bu çalışmada sistemin karmaşıklığının indirilmesi için araştırmacılar her biri ayrı ayrı modellenen daha basit alt aşamalı sistemler oluşturmuşlardır. Bir alt sistemin termodinamik modeli, daha yüksek seviye bir alt sistemin modelinin oluşturulmasında kullanılmıştır (Seviye 1: İncelenen iki alt sistem, sulu asit alt sistemi (1A) ve sulu metal alt sistemidir (1B); Seviye 2: Bu seviyede dikkate alınan iki alt sistem, sulu asit-metal alt sistemi (2A) ve sulu asit-özütleyici (inaktif bir seyreltici içinde) alt sistemidir (2B); Seviye 3: Dört türün tümünü içeren sistemdir.). Bu yaklaşım, her aşamada tahmin edilecek parametre sayısını azaltarak sistemi güvenilir hale getirmiştir. Modelin 0,1-4,0 N HNO_3 derişim aralığında metal dağılım katsayısının tahmin edilebilmesini sağladığı bulunmuştur. Önerilen yaklaşım ayrıca, asit ve özütleyici kullanımını en aza indirmek için özütleme sürecini optimize etmede yararlı olacak tüm türlerin denge derişimlerini bulmayı da sağlamıştır. Metal özütleme sürecinin denge özelliklerinin

modellenmesi için elementin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılımına odaklanılmıştır. Organik fazdaki toplam metal derişiminin sulu fazdaki toplam metal derişimine oranı olarak tanımlanan dağılım katsayısı (K_D) değeri için bir korelasyon geliştirilmiştir. Hacimce %30 TBP özütleyicisi içeren organik faz ile 0,83 M Pu (IV) içeren 4,0 N'lik bir asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen deneyden elde edilen sonuçlar araştırmacılar tarafından geliştirilen model kullanılarak dağılım katsayısı hesaplanmasında kullanılmıştır. Dağılım katsayısı değeri 0,39 olarak rapor edilmiştir. Geliştirilen modelin, nükleer endüstride önemli derecede ilgi gören U, Th, Np gibi elementlerin geri kazanılması için yeni modeller geliştirmek üzere kullanılabileceği belirtilmiştir (Kanth ve ark., 2019).

2.2.4. Aminoasitlerin sulu çözeltilerden ayrımı

Buchbender ve Wiese (2018) çalışmalarında γ -aminobutirik asidin (GABA) fermantasyon ortamından geri kazanımını araştırmışlardır. Hem sentetik hem de fermente çözeltiler kullanılarak, GABA'nın di-(2-etilheksil) fosforik asit + izododekan özütleyicisi ile tepkimeli olarak özütlemesi gerçekleştirilmiştir. Geri özütleme için farklı mineral asitler incelenmiştir. Özütleme ve geri özütleme verimini artırmak için pH ayarlamaları yapılarak çok kademeli karşı akımlı tepkimeli özütleme süreci, fermente çözeltideki GABA'nın ayrımı için pilot tesis ölçeğinde yürütülmüştür. Geri özütlemeyen elde edilen GABA tuzu ise bipolar elektrodializ yoluyla ayrılmıştır. Araştırmacılar GABA'nın ultrafiltrasyon işlemi uygulanmış fermantasyon ortamından geri kazanılabileceğini ve tepkimeli özütleme, geri özütleme ve bipolar elektrodializ yöntemlerinin kombinasyonu kullanılarak konsantre edilebileceğini göstermişlerdir. D2EHPA gibi güçlü bir hidrofobik asit kullanıldığında GABA ile asit arasında iyonik bir bağ oluşarak GABA asidin katyonik formuna aktarılır. Bu sayede D2EHPA GABA'nın özütlenmesine olanak sağlar. Geri özütleme için sülfürik asit kullanımından kaçınılmış çünkü geri özütleme sırasında kalsiyum sülfat (alçıtaşı) olarak çöküp geri özütleme adımının faz ayırıcısında ve elektrodializ membranlarında birikerek kirlenmeye yol açtığı görülmüştür. Bu nedenle geri özütleme adımında hidroklorik asit kullanılması bu sorunu çözmüştür. GABA'yı tuz formundan ayırmak için elektrik (0,95 kWh/kg_{GABA}) uygulanmıştır. Sentetik bir GABA çözeltisi için, %90'dan daha yüksek özütleme verimleri (tek aşamalı) elde edilebilmiştir. Fakat GABA'nın fermantasyon ortamından makul bir şekilde geri kazanımı (>%90) yüksek faz oranları kullanıldığında bile tek bir aşamada mümkün olmamıştır. Bu nedenle çok kademeli özütleme işlemi

kullanılarak GABA ayrımı değerlendirilmiştir. GABA'nın bu yöntem ile %96'nın üzerinde geri kazanılabildiği rapor edilmiştir (Buchbender ve Wiese, 2018).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

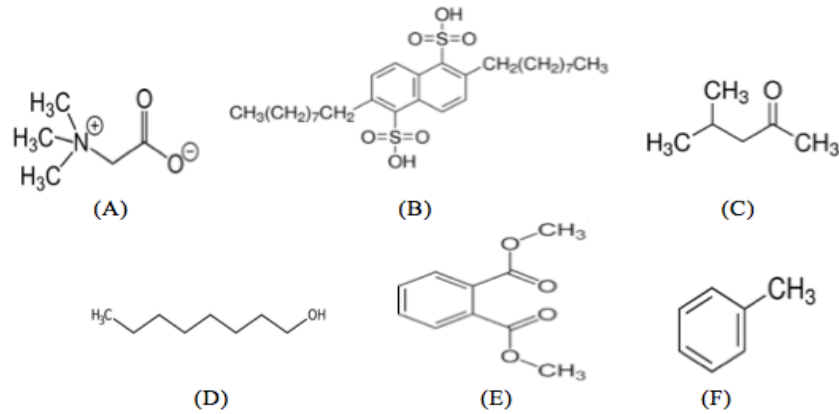
3.1. Materyal

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin tümü analitik saflıktadır. Ayrıca çalışmada kullanılan sulu çözeltilerin tamamı Millipore Direct-Q 3V sisteminden temin edilen ultra saf su kullanılarak istenilen derişimlerde ayarlanmıştır. Betain katı formda olup %98 saflıktadır ve Acros Organics firmasından tedarik edilmiştir. Ayrıca şeker pancarı üretim sürecinin iki farklı aşamasından alınan betain içeren melas ve şilempe yan ürünleri ise Konya Şeker Sanayi ve Ticaret A.Ş'den temin edilmiştir. Sulu faz pH değerinin ayarlanmasında kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) ve Hidroklorik asit (HCl) çözeltileri ise Merck firmasından edinilmiştir.

Deneyisel çalışmalarda, organik fazların hazırlanması sırasında organik faz çözücüsü olarak 1-oktanol (Merck), metil izobütil keton (MIBK) (Acros Organics), dimetil ftalat (DMF) (Acros Organics) ve toluen (Merck) kullanılmıştır. Özütleyici olarak ise aromatik bir sülfonik asit olan izobütanol içerisinde çözdürülmüş ağırlıkça %55'lik dinonilnaftalindisülfonik asit (DNNSA) çözeltisi (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Son olarak geri özütlemeye kullanılan sıyırma ajanı ise NaOH'tir. Deneylerde kullanılan kimyasallarının fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de verilmiş, yapısal formülleri ise Şekil 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan betainin, özütleyicinin ve çözücülerin fiziksel özellikleri

	Betain	DNNSA	1-oktanol	MIBK	DMF	Toluen
Kimyasal Formülü	C ₁₅ H ₁₁ NO ₂	C ₂₈ H ₄₄ O ₆ S ₂	C ₈ H ₁₈ O	C ₆ H ₁₂ O	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	C ₇ H ₈
Molekül Ağırlığı	117,148 g/mol	540,775 g/mol	130,23 g/mol	100,16 g/mol	194,184 g/mol	92,14 g/mol
Kaynama Noktası	-	101°C	195°C	118°C	283°C	110°C
Yoğunluk	-	980 kg/m ³	830 kg/m ³	800 kg/m ³	1190 kg/m ³	870 kg/m ³
Suda Çözünürlük	1600 g/L	-	0,3 g/L	14,1 g/L	0,4 g/L	0,52 g/L



Şekil 3.1. (A) Betain, (B) DNNSA, (C) MIBK, (D) 1-Oktanol, (E) DMF ve (F) Toluen

Fazların hazırlanması sırasında hassas terazi (HR-250 AZ), pH ölçer (WTW PH330i), manyetik karıştırıcı (MS300HS) ve Milli-Q (Millipore) cihazından temin edilen ultra saf su kullanılmıştır. Fazların temasında çalkalamalı su banyosu (Jeio Tech BS-21), fazların ayırımında santrifüj (VMR-CompactStar CS 4) ve sulu fazdaki betain derişiminin belirlenmesinde yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazından (HPLC, Agilent Technologies-1220 Infinity LC) yararlanılmıştır.

3.2. Yöntem

Tez kapsamında betainin tepkimeli özütleme ile geri kazanımında sentetik betain çözeltisi ile karışık ortamdan ayırımında elde edilen geri kazanım verimleri karşılaştırılmıştır. Deneyler boyunca sulu fazlarda bulunan betain başlangıç derişimi 0,1 mol/L olarak sabit tutulurken; organik fazlar, özütleyicinin 0,1-0,5 mol/L derişim seviyelerinde ilgili çözücüler içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Organik faz çözücüsü olarak dört farklı çözücü test edilmiştir. Deneysel çalışmalar ile elde edilen veriler tepkimeli özütleme değişkenlerinin hesaplanmasında ve süreç elemanlarının karşılaştırılmasında kullanılmıştır. İleri özütleme çalışmalarından sonra geri özütleme deneyleri en yüksek verimin elde edilmesini sağlayan organik faz çözücüsü ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.1. Faz hazırlama

Daha önce de belirtildiği gibi deneysel çalışmalarda kullanılan sulu çözeltiler olan sentetik betain çözeltisi ile melas ve şilempe çözeltilerinin başlangıç betain derişimi 0,1 mol/L olacak şekilde ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Melas ve

şilempenin yoğunluk değerleri yüksek olduğundan akışkanlıkları düşüktür. Bu nedenle çözeltiler hazırlanırken hassas terazi ile beherlere tartım alınarak 0,1 mol/L'den daha yüksek betain derişimine sahip çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin derişimleri HPLC aracılığı ile belirlenerek 0,1 mol/L betain derişimine sahip olacak şekilde seyreltilmiştir. Kullanılan diğer bir sulu faz olan sentetik betain çözeltisi ise katı formdaki betainin belirli miktarda tartılıp balon jodelere aktarılması ve hacim çizgisine UHP ile tamamlanması sonucu hazırlanmıştır. Sulu fazlar deneylerde kullanılmadan önce betain derişimi için tekrar analiz edilmiş ve başlangıç betain derişimi tepkimeli özütleme değişkenlerinin hesaplanması için önceden doğrulanmıştır. Seyreltme işleminde Eş. 3.1'den faydalanılmıştır.

$$C_B \times V_B = C_{BF} \times V_{BF} \quad (3.1)$$

Eşitlikte C_B ve C_{BF} sırasıyla stok ve final sulu çözeltilerin betain derişimlerini (mol/L), V_B ve V_{BF} de yine sırasıyla aynı çözeltilerin hacimlerini (mL) vermektedir. Hesaplamalar sonucunda stok çözeltiden alınacak hacim deneyde kullanılacak sulu fazın hazırlanacağı balon jodeye aktarılır. Balon jodeye hacim çizgisine kadar ultra saf su eklenir ve böylece tepkimeli özütleme işleminde kullanılacak sulu faz hazırlanmış olur.

Organik faz, çalışma kapsamındaki dört çözücü kullanılarak hazırlanan 0,1 ile 0,5 mol/L aralığında 5 farklı derişimdeki dinonilnaftalin disulfonik asit (DNNDSA) çözeltisidir. Organik faz hazırlamak için öncelikle Eş. 3.2'den yararlanılarak özütleyicinin derişimi hesaplanmıştır. Denklemde C_{DNNDSA} , kaynaktaki DNNDSA derişimini (mol/L), %küt. analitik saflık yüzdesini, d yoğunluğunu ve M_w molekül ağırlığını simgelemektedir. Eş. 3.2'ye göre molaritesi 0,997 mol/L olarak hesaplanan özütleme ajanı DNNDSA'nın akışkanlığının düşük ve viskozitesinin yüksek olması sebebi ile organik fazlar balon jode yardımı ile hazırlanmıştır.

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

3.2.2. Hesaplamalar

Özütleme verimi ve dağılım katsayısı gibi süreç değişkenlerinin hesaplanabilmesi ve işlem elemanlarının değerlendirilebilmesi amacıyla işlem öncesi ve sonrasında sulu çözeltideki betain miktarı belirlenmiştir. Çalışma boyunca sulu

fazlardaki betain derişimi HPLC (Agilent Technologies-1220 Infinity LC) aracılığı ile belirlenmiştir. UV dedektörü yardımıyla betainin varlığı ve derişimi 214 nm dalga boyunda ve 25°C kolon sıcaklığında tespit edilmiştir. Hacimce %0,1'lik fosforik asit çözeltisi mobil faz olarak kullanılmıştır. Üretici firma tarafından önerilen metoda bağlı olarak akış hızı 1,0 mL/dk olarak ayarlanmıştır.

Sulu çözeltideki başlangıç ve süreç sonu derişim ve hacim değerleri ($C_{B,b}$, $C_{B,s}$, $V_{sulu,b}$, $V_{sulu,s}$) kullanılarak organik faza iletilen betain miktarı hesaplanmıştır. Organik faza aktarılan betain derişimi ($C_{B,org}$), mol sayısının faz hacmine (V_{org}) bölünmesi ile hesaplanır (Eş. 3.3)

$$C_{B,b} \times V_{sulu,b} - C_{B,s} \times V_{sulu,s} = C_{B,org} \times V_{org} \quad (3.3)$$

Çalışmada hacimsel fazın oranı 1:1 olarak sabit tutulmuştur. Ön çalışmalarda işlem sonunda fazlarda hacimlerin yaklaşık olarak aynı kaldığı görülmüştür. Bu sebeple başlangıç sulu faz betain derişimi, iletim sonrası sulu faz betain derişimi ile organik faz betain derişiminin toplamına eşit olur. Böylece organik fazdaki betain derişimi ($C_{B,org}$, mol/L) belirlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler ve Eş. 3.4 kullanılarak özütlenme verimi (%E) ve Eş. 3.5 ile dağılım katsayısı (K_D) bulunmuştur.

$$\%E = \frac{C_{B,org} \times V_{B,org}}{C_{B,b} \times V_{B,b}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$K_D = \frac{C_{B,org}}{C_{B,s}} \quad (3.5)$$

3.2.3. Tepkimeli özütlenme çalışmaları

Tepkimeli özütlenme sürecine ait deneylerde hazırlanışı önceki bölümlerde açıklanan belirli özelliklere (derişim, tür, pH vb.) sahip iki fazın eşit hacimlerde erlenlere alınması ve çalkalamalı su banyosunda 150 rpm hızında karıştırılmasıyla yürütülmüştür. Deneylerin önemli bir kısmı 25°C'de (298,15K) gerçekleştirilmiştir. Temas süresi etkisinin incelendiği çalışmalar haricinde sentetik betain çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyler 2 saat, melas ve şilempe ile gerçekleştirilen deneyler 5 saat boyunca sürdürülmüştür. Dengeye erişen sistemler santrifüj tüpüne alınmış ve net bir

faz ayrımı gözleninceye kadar 6500 rpm hızında santrifüj edilmişlerdir. Tüpten alınan sulu faz, betain derişimi için analiz edilmek üzere saklanmıştır. Bölüm 3.2.2’de aktarıldığı gibi her numune betain derişiminin belirlenebilmesi için analiz edilmiştir.

3.2.3.1. Sulu faz pH değeri etkisi

Sulu faz başlangıç pH değerinin özütleme işlemine etkisinin incelendiği çalışmalarda 0,1 mol/L betain derişimine sahip olan sulu betain, şilempe ve melas çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltilerin başlangıç pH değerleri 2 ile 12 arasında değişmekte olup değerlerin ayarlanması için ve saf HCl ve 10 N NaOH kullanılmıştır. Hazırlanan belirli pH değerlerindeki çözeltilerin, betain derişimlerinin 0,1 mol/L olduğuna emin olmak adına tekrar HPLC ile analiz yapılmıştır. Organik fazlar ise 0,3 mol/L derişime sahip 1-oktanol ve tolüen içerisindeki DNNSA çözeltileridir. Eşit hacimlerde erlenmayerlere eklenerek karıştırılan organik ve sulu fazlar 25°C (298,15 K)’deki çalkalayıcı içerisinde sulu betain çözeltisi için 2 saat, melas ve şilempe çözeltileri için ise 5 saat boyunca 150 rpm’de çalkalanarak dengeye gelmişlerdir. Dengeye ulaşan fazların net bir şekilde ayrılabilmesi için 5 dakika boyunca 6500 rpm’de santrifüj edilmiş, sulu faz HPLC ile analiz edilmek üzere organik fazdan ayrılmıştır.

3.2.3.2. Temas süresi etkisi

Sistemin dengeye ulaşma süresinin belirlenebilmesi için gerçekleştirilmiş çalışmalardır. Farklı zaman aralıklarında kütle transfer sürecinin incelenmesi için 0,1 mol/L betain derişimine sahip doğal pH değerlerindeki sulu fazlar ve oktanol içerisinde 0,3 mol/L derişimde hazırlanmış DNNSA çözeltisi eşit hacimlerde erlenlere eklenmiştir. Temas süresi deneylerin aynı anda başlatılıp farklı zamanlarda tamamlanması ile yürütülmüştür. Çalışmalar sulu fazların 5 dakikadan 12 saate kadar 298 K sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilmesi ile yürütülmüştür. Sulu fazların ihtiva ettiği betain derişiminin belirlenebilmesi için analiz edilmek üzere organik fazdan santrifüj edilerek ayrılmıştır.

3.2.3.3. Sıcaklık etkisi

Sıcaklık artışının süreç üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile fazlar 298,15, 318,15 ve 338,15 K sıcaklık değerlerinde temas ettirilmiştir. Çözücü olarak DMF ve toluenin kullanıldığı 0,5 mol/L DNNDISA çözeltileri ile 0,1 mol/L sentetik betain çözeltisi arasında gerçekleşen betain transferi incelenmiştir. Çalkalayıcı 150 rpm hızında sabitlenerek işlem 12 saat sürdürülmüştür. Santrifüj işlemi sonrası ayrılan sulu faz betain miktarı için analiz edilmiştir. Deneysel veriler, sıcaklığın tepkimeli özütleme ile betain geri kazanımına etkisinin incelenmesinde yardımcı olmuştur.

3.2.3.4. Derişim etkisi

Derişim etkisinin incelendiği çalışmalarda eşit hacme sahip organik ve sulu fazlar sentetik betain çözeltisi için 2 saat boyunca, melas ve şilempe sulu çözeltileri için 5 saat boyunca sabit çalkalama hızı (150 rpm) ve sıcaklıkta (298,15 K) temas ettirilmiştir. Sulu çözeltiler en yüksek ayırma verimine ulaşılan pH değerinde tutulmuştur. Deneylerde betain derişimi 0,1 mol/L'de sabit tutulurken DNNDISA derişimi 0,1-0,5 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Sulu fazlar için en optimum derişim değerinin 0,1 mol/L betain içeren çözeltiler olduğuna karar verilmiştir. Fazların teması sonrasında keskin bir ara yüzey elde edebilmek amacıyla numuneler santrifüj edilmişlerdir. Sulu fazın analizi ile birlikte betain ve DNNDISA derişimlerinin ayırma verimine etkileri araştırılmıştır.

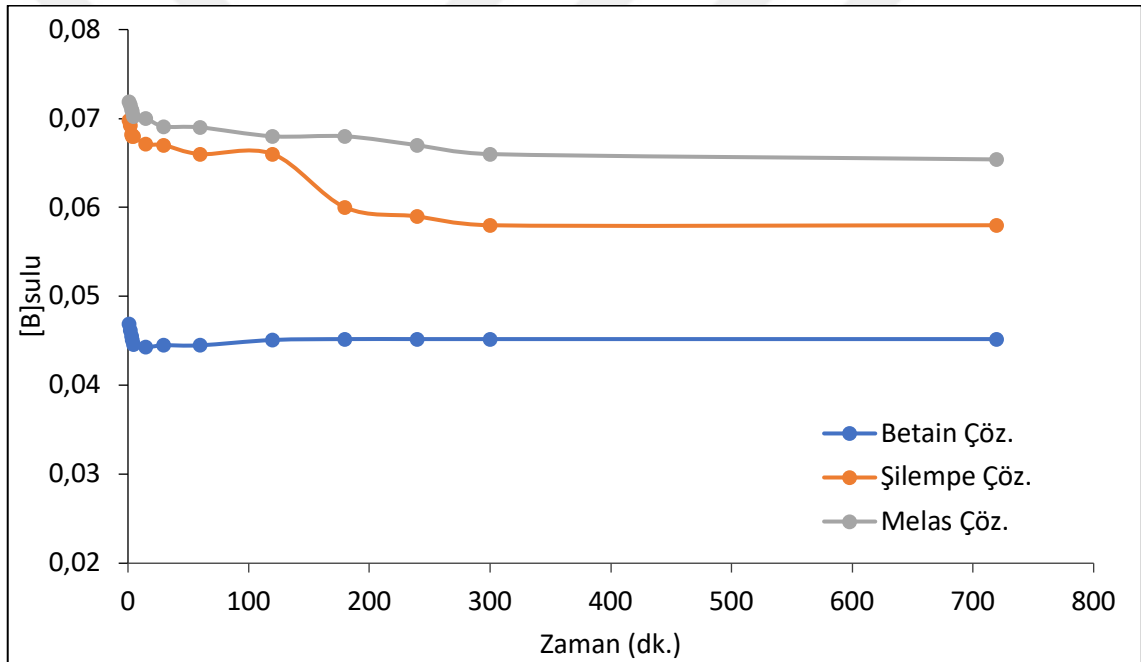
3.2.4. Geri özütleme

Tepkimeli özütleme işleminde sulu fazlardan organik faza transfer olan betain organik fazdan geri kazanılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla 0,1 mol/L sentetik betain çözeltisi ile DMF, 1-oktanol veya tolüen içindeki 0,5 mol/L DNNDISA arasında gerçekleşen betain transferi dengesi sonrası elde edilen organik fazlar kullanılmıştır. Betain ihtiva eden organik fazlara eşit hacimde 1 mol/L NaOH eklenerek fazlar sentetik betain çözeltisi ile gerçekleştirilen deneyler için 2 saat, melas ve şilempe ile gerçekleştirilen deneyler için 5 saat boyunca, 298 K sıcaklıkta ve 150 rpm hızda çalkalanarak temas ettirilmiştir. İlk adımda olduğu gibi bu sulu çözelti de ultra saf su ile hazırlanmıştır. Numuneler santrifüj edildikten sonra sulu faz analiz edilerek sulu faza kazanılan betain derişimi hesaplanmıştır.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Denge Süresinin Belirlenmesi

Yüksek lisans tezi kapsamında ilk olarak, çalışılan her bir sulu fazdan organik faza betain aktarımı için dengeye ulaşma sürelerinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Farklı zaman aralıklarında kütle transfer sürecinin incelenebilmesi için 0,1 mol/L betain derişimine sahip doğal pH değerlerindeki sulu fazlar ve oktanol içerisinde 0,3 mol/L derişimde hazırlanmış DNNDISA organik fazları kullanılmıştır. Çalkalamalı su banyosunda yürütülmüş deneylerde ortam sıcaklığı ve çalkalama hızı sırasıyla 298 K ve 150 rpm olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4.1 bu çalışmalara ait sonuçlarla hazırlanan grafikleri göstermektedir.

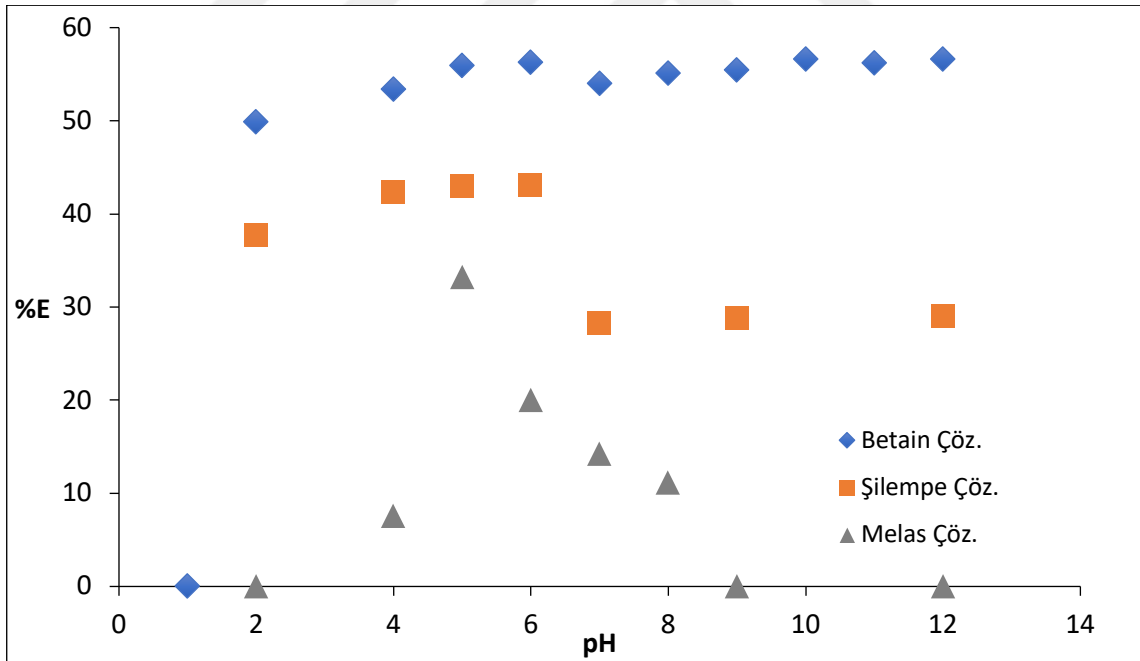


Şekil 4.1. Betainin tepkimeli özütlenmesi için denge süresinin belirlenmesi ($[B]_0 = 0,1$ mol/L, $[DNNDISA]_0 = 0,3$ mol/L, Çözücü türü: 1-Oktan)

Sonuçlar sulu betain çözeltisi ile yürütülen deneylerde tepkimeli özütleme ile betain iletiminin 2 saat içinde tamamlandığını göstermektedir. Şilempe ve melas çözeltileri için ise dengeye geliş sürelerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Şilempe ve melas sulu çözeltileri ile yürütülen çalışmalarda sistemlerin yaklaşık 5 saat içinde dengeye ulaşmaktığı gözlenmiştir.

4.2. Sulu Çözelti pH Değeri

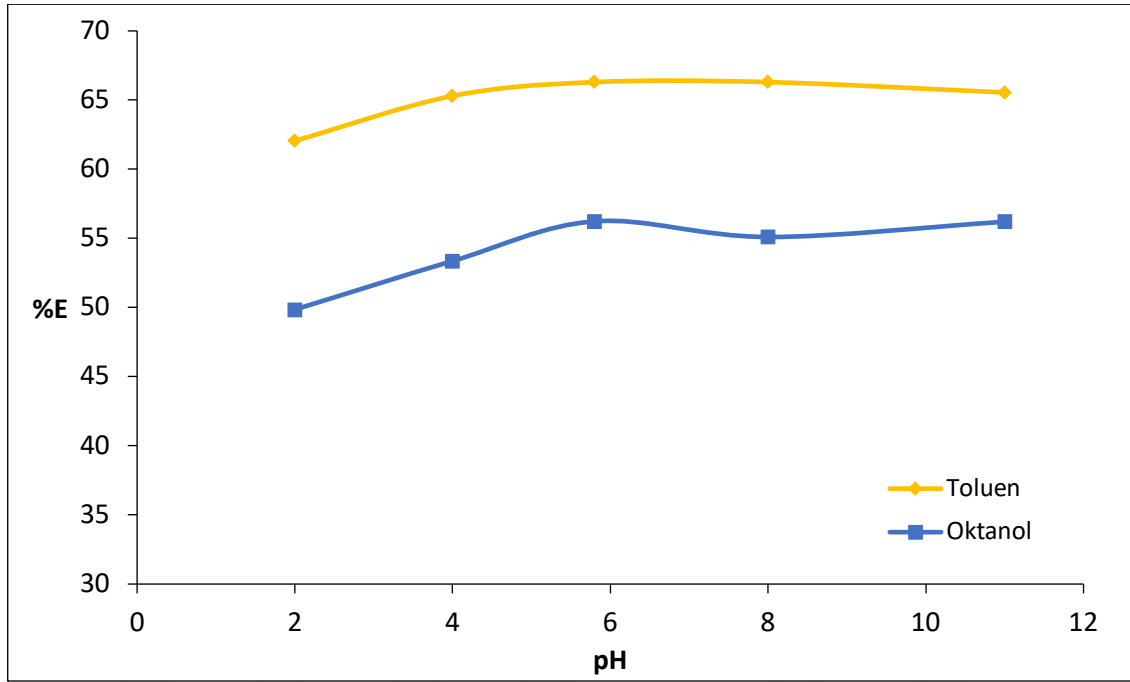
Sulu faz pH etkisinin incelendiği çalışmalarda başlangıç betain derişimi 0,1 mol/L ve özütleyici derişimi 0,3 mol/L olarak belirlenmiş ve deneyler 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında yürütülmüştür. Sulu faz pH etkisi pH= 2-12 değerleri arasında incelenmiştir. Ancak sadece betain sulu çözeltisinde pH 1 değerinde de özütleme çalışması yapılmıştır. Şekil 4.2, çalışılan başlangıç sulu faz pH değerleri arasında en yüksek geri kazanım verimi değerlerine şilempe ve sentetik betain çözeltisi için doğal pH değerlerinde (pH=5,97) erişildiğini göstermektedir. Melas ile ise en yüksek özütleme verimine pH=5'te ulaşıldığı görülmüştür. Sulu faz pH değerindeki artış ile birlikte betain ayırma veriminde şilempe ve melas ile gerçekleştirilen çalışmalarda net bir azalma gözlenmiştir. Ancak sulu betain çözeltisinden geri kazanımında artan pH değeri ile elde edilen özütleme dereceleri düşük pH değerlerinde elde edilen kazanımda değerler ile karşılaştırıldığında verim hemen hemen sabit kalmıştır.



Şekil 4.2. Başlangıç sulu faz pH değeri değişiminin tepkimeli özütleme verimine etkisi ([DNNSA]₀=0,3 mol/L, [B]₀=0,1 mol/L, Çözücü türü: 1-Oktanöl)

Sentetik betain çözeltisi ile elde edilen bu sonucun nedeninin çalışılan çözücü ile alakası olup olmadığını anlamak için aynı şartlar altında özütleyicinin tolüen ile hazırlanan organik fazları ile deneyler tekrar edilmiştir. Şekil 4.3 çözücü olarak oktanolün

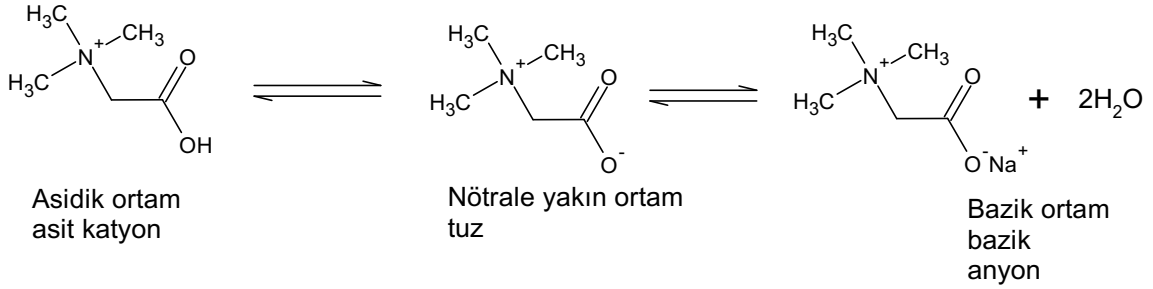
kullanıldığı organik faz sisteminde olduğu gibi tolüen çözücüsünün kullanıldığı sistemde de özütleme veriminin pH değişimine karşı duyarlı olmadığını göstermektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen bu sonuçlar betainin molekül yapısı ile açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.3. Başlangıç sulu faz pH değeri değişiminin tepkimeli özütleme verimine etkisi ($[DNNSA]_0=0,3$ mol/L, $[B]_0=0,1$ mol/L, Çözücü türü: Toluen ve 1-Oktanöl)

Amin-oksit esaslı bir yüzey etken madde olan betain, daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi amfoterik yüzey etken bileşikler olarak bilinen özel bir sınıfa aittir. Suda iyi çözünürlüğü, düşük sıcaklık bağımlılığı ve biyolojik olarak bozunabilirliği gibi birçok özelliğe sahiptir. Betain ve türevleri, nitrojen üzerinde pozitif bir yük ve oksijen üzerinde negatif bir yük varmış gibi, oksijen ve azot arasındaki güçlü dipolar moment nedeniyle düşük pH seviyelerinde katyonik davranış sergileyen iyonik olmayan yüzey aktif maddelerdir. Alkali koşullar altında ise amin oksit grubundaki net sıfır yük nedeniyle zwitteriyonik davranış sergilerler (Ríos ve ark., 2017). Yani betain, çözeltinin pH'ına bağlı olarak katyonik, zwitteriyonik veya anyonik yapıda olabilen bir bileşiktir (YU Yangxin, 2008). Bu bilgiler ışığında betainin sulu çözeltilerindeki davranışlarının Şekil 4.4'te gösterildiği gibi olduğu düşünülmektedir. Asidik (düşük pH) bir çözeltide fonksiyonel grup çözelti pH'ını düşürmek için kullanılan HCl tarafından protonlanarak amonyum karboksilik asit oluşturur. Çözelti pH değeri artırılırsa karboksil grubu proton vererek nötrale yakın bir noktada iç-tuz yapısına geçer. Ortam bazikleştirildiğinde ise

yine çözelti pH değerini ayarlamak için kullanılan NaOH'in Na^+ iyonu betainin karboksilat grubundaki oksijene bağlanarak betaini bazik bir anyona dönüştürür (Atkins, 2001).

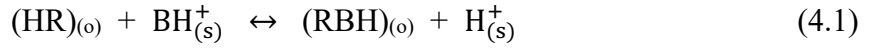


Şekil 4.4. Betainin sulu çözeltideki davranışları

Pozitif yük kaynağı neredeyse her zaman amonyum grubu olmasına rağmen, negatif yük kaynağı değişebilmektedir, ancak genellikle karboksilat grubudur. Betainin ne asit ne de baz bölgesi kalıcı olarak yüklenmez, yani bileşik sadece belirli bir pH aralığında zwitteriyon şeklindedir. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin davranışlarına benzemektedir. İç tuz derişiminin en yüksek olduğu sulu çözeltinin pH değeri betainin izoelektrik noktası olarak adlandırılmaktadır. Betain için bu değerin 5,97 olduğu görülmüştür. Net yükün sıfır olduğu durumda izoelektrik nokta ve pH değerleri birbirlerine eşittir. Yani betain doğal pH değeri olan pH 5,97'de nötral haldedir. İzoelektrik noktasının altında ve üstünde sırasıyla katyonik ve anyonik karaktere doğru kademeli bir değişim söz konusudur (Holmberg, 2003).

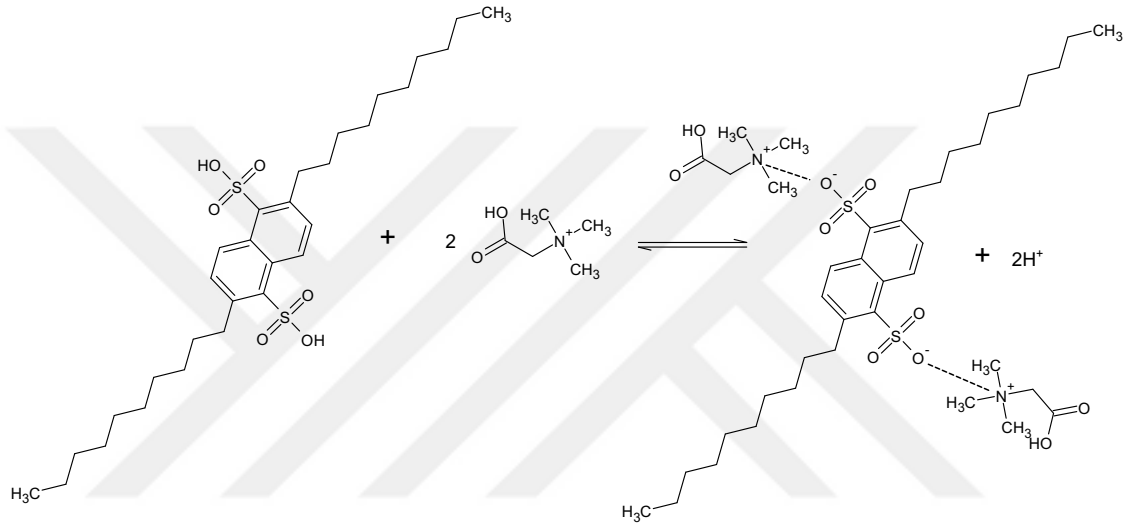
Betain miselleri nötr olmasına rağmen nitel sonuçlar misellerinin hidrofilik anyonları çekebileceğini düşündürmektedir, ancak bu konuda katyonik misellerden çok daha az etkilidirler. Aromatik bileşikler, miselin katyonik grubu ile güçlü etkileşimlere girerler (Bunton, 1989). Karboksil grubunun protonlanması ile katyonik bir yüzey aktif bileşiğe dönüşen betain anyonik bileşikler ile bağlanarak misellere paketlenir (YU Yangxin, 2008). Escudero ve Ruiz (2011) betainin özütlenmesi için sulu fazda mevcut olan katyonik betain formu (BH^+) ile Eş. 4.1'de gösterildiği gibi organik fazda mevcut olan DNNSA (HR) birimleri arasındaki arayüzey kimyasal reaksiyonunu rapor etmişlerdir. Katyonik betain derişiminin pH bağımlılığı dikkate alınarak (burada K_b

betain ayrılma sabitidir ($pK_b = 1,81$) Eş. 4.2'yi elde etmişlerdir (Escudero ve Ruiz, 2011).



$$[BH^+] = \frac{C_B}{1 + 10^{pH - pK_b}} \quad (4.2)$$

Bu reaksiyona benzer şekilde betain ve DNNSA arasında Şekil 4.5'te verilen mekanizmaya göre bir bağlanma olacağı tahmin edilmektedir.

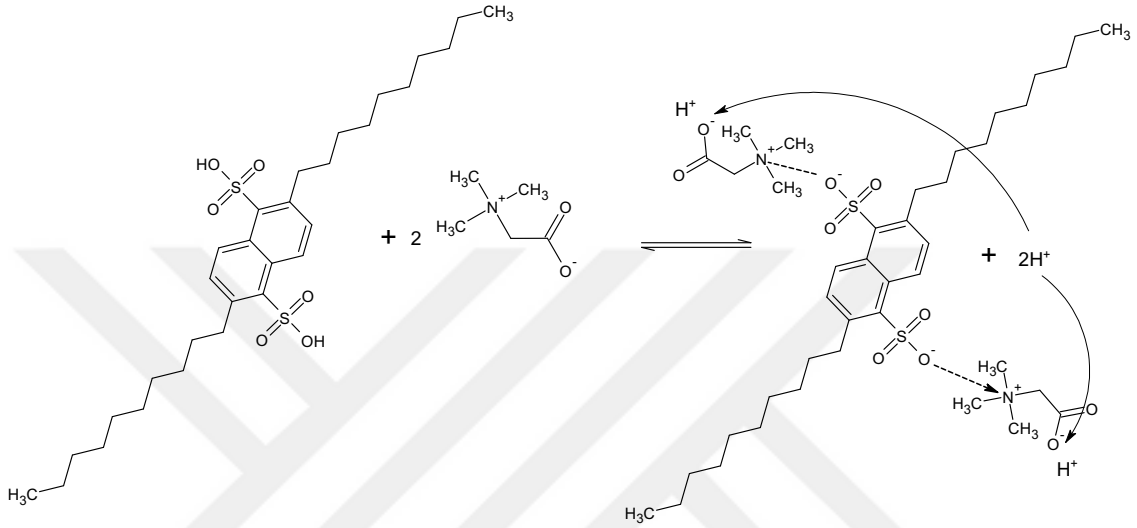


Şekil 4.5. Düşük pH seviyelerinde betain asit kasyonu ile DNNSA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması

DNNSA anyonik bir yüzey etken bileşiktir (Garai ve ark., 2010). Karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat, anyonik yüzey etken maddelerde bulunan polar gruplardır. DNNSA için sülfat grubu polar gruptur. En yaygın kullanılan karşı iyonlar ise sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve çeşitli protonlu aminlerdir (Holmberg, 2003). Buna göre tepkime DNNSA'daki SO_3^- ile betainin amin grubu arasındaki bağlanma ile gerçekleşebileceği düşünülmüştür. Ancak betain pK_a değerinin üzerinde bir pH seviyesinde protonlandığından bu değer altında tepkime gerçekleşmez. Sulu faz pH değeri $pH=1$ olduğunda tepkimeli özütleme işleminin gerçekleşmediği ve verimin sıfıra eşit olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin DNNSA'in pK_a değerinden düşük pH değerlerinde özütleyicinin deproton olmuyup betain amonyum grubu ile tepkime vermemesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Hu ve ark., 2018). Escudero ve Ruiz (2011) yapmış oldukları çalışmada sulu faz pH değeri 1 olduğunda yani pK_a değerinden daha düşük bir başlangıç pH değerinde en yüksek betain geri kazanım

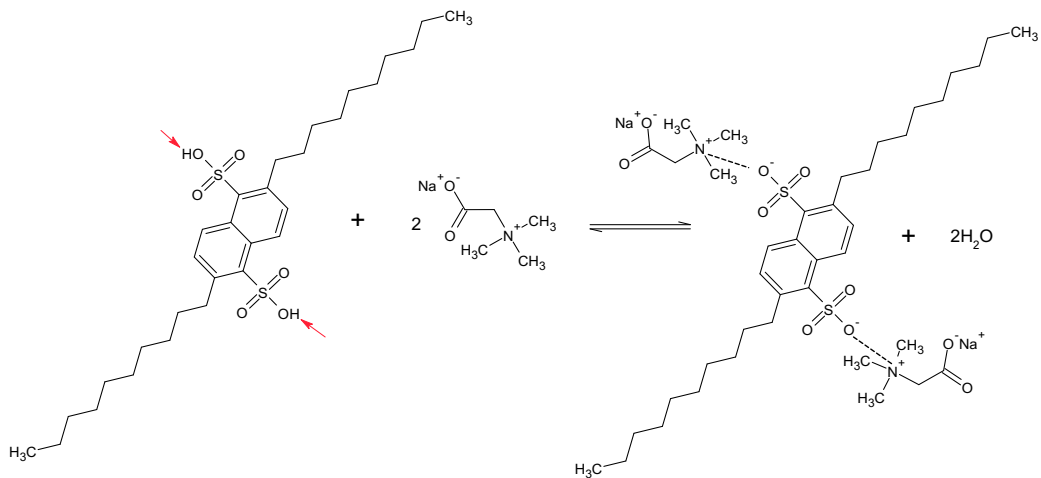
verimi elde ettiklerini belirtmişlerdir. Yüksek lisans tez çalışmasında elde edilen bulguların, teorik çalışmalar ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olduğu ancak Escudero ve Ruiz tarafından gerçekleştirilmiş çalışma ile çeliştiği görülmektedir.

Sulu betain çözeltisinin doğal pH değerinde olduğu iç tuz yapısı ile DNNDSA arasında Şekil 4.6’da gösterilen tepkimenin gerçekleştiği ve betainin bu şekilde organik faza iletilerek özütlendiği düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Betainin doğal pH değerindeki zwitter iyon hali ile DNNDSA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması

Bu mekanizmaya göre DNNDSA monomerlerindeki sülfü gruplarından birer proton kopmasıyla oluşan SO_3^- grupları ile betainin amin grubu arasında bağlanma gerçekleşir. Betainin yapısındaki karboksilat iyonu ($-\text{COO}^-$) ise sülfonik asitten ayrılan bu protonları tutarak kararlı hale geçer.



Şekil 4.7. Bazik ortamda betain bazik anyonu ile DNNDSA arasında gerçekleşen tepkime mekanizması

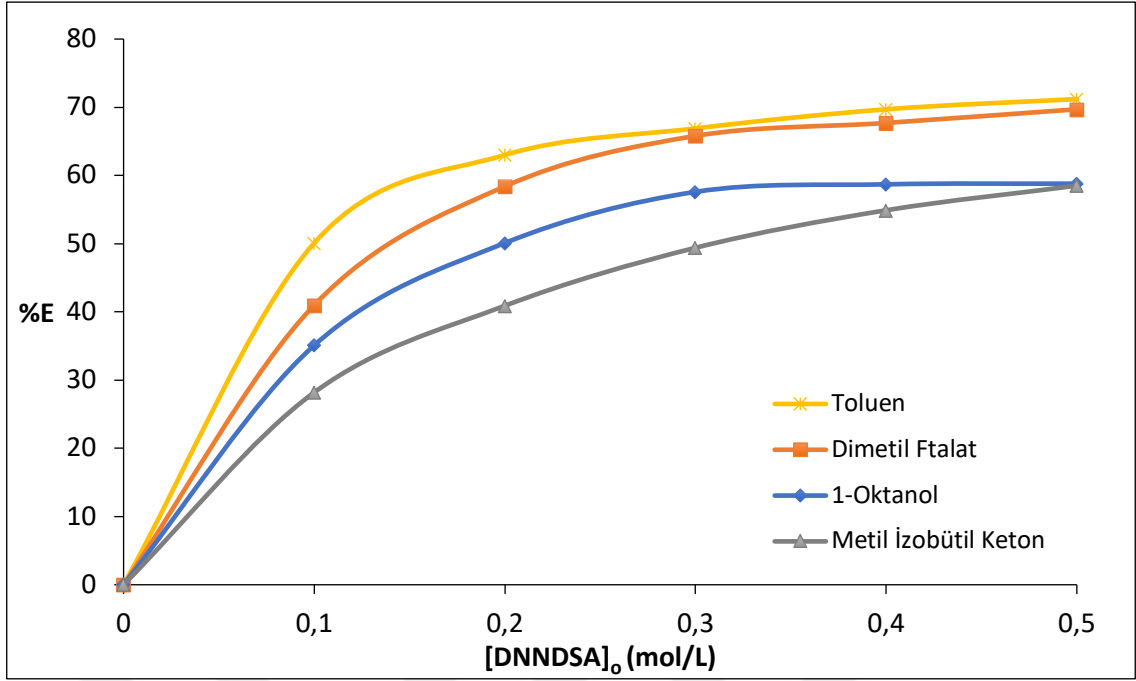
Belirli bir pH seviyesine kadar artan çözelti bazikliği ile tepkime, katyonik betain formu ve zwitter iyon yapısındaki betainin DNNSA ile bağlanma mekanizmasında olduğu gibi yine sülfonik asidin SO_3^- grubu ile betainin amin grubu arasında gerçekleşir. Sulu betain içeren fazın pH değerini yükseltmek için kullanılan NaOH çözeltisinin Na^+ iyonları betainin karboksilat grubuna bağlanırken DNNSA'dan ayrılan protonlar ile OH^- iyonları birleşerek su molekülünün oluşmasına sebep olur (Şekil 4.7).

Sonuç olarak çalışma pH = 1 de sentetik çözeltiler ile elde edilen eğilimden ötürü pH aralığı şilempe ve melas çözeltileri için pH 2 ve 12 arasında seçilmiştir. Sulu betain çözeltisi ile yürütülen çalışmalarda özütleme veriminin pH bağımlılığı yok denecek kadar az olduğu için sonraki çalışmalar betain çözeltisinin doğal pH değerinde yürütülmüştür. Organik faz derişimi 0,3 mol/L iken bu pH değerinde betain için erişilen geri kazanım yüzdesi %56,2 ($K_D=1,28$) olmuştur. Melas ve şilempe sulu fazlarından betain ayırımında sulu betain çözeltisi ile elde edilen sonuçlara göre farklı bir eğilim olduğu görülmüştür. En yüksek betain geri kazanım verimi melas ve şilempe için sırasıyla %33,2 ve %43,0'dır ve bu sonuçlara yine sırasıyla pH 5 ve pH 6 seviyelerinde ulaşılmıştır. Çözeltilerin pH değeri artırıldığında va azaltıldığında geri kazanım yüzdelerinde, özellikle melasta keskin bir düşüş gözlenmiştir. Bu duruma karmaşık ortamlı bir çözelti olmalarının sebep olduğu düşünülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi melas şeker üretimindeki son işlemden (kristalizasyon işlemi), daha fazla kristalleştirilmenin neredeyse imkânsız olduğu yoğun bir karışımdır. Şeker pancarı melası %23-26 su, %47-48 şeker, %9-14 mineral (Mg, Mn, Al, Fe ve Zn) ve %8-12 azotlu bileşikler (amino asitler, proteinler vb.) içermektedir. Şilempe ise doğrudan şeker pancarı mahsulünden üretilmez, melas fermente edildiğinde ortaya çıkar. Şilempede yaklaşık %90 su ve %11-15 arasında organik ve inorganik madde bulunmaktadır. Bu sulu fazlar ile gerçekleştirilen çalışmalarda özütleme ajanı DNNSA betain dışında ortamda bulunan diğer bileşikler ile de tepkime verme eğilimi gösterebileceğinden ayırma veriminin sulu betain çözeltisine göre daha düşük olduğu düşünülmektedir. Ayrıca nispi yüksek ve düşük pH değerlerinde sükrözün kısmi hidrolizinin de özütleme verim yüzdesini azalttığı düşünülmektedir.

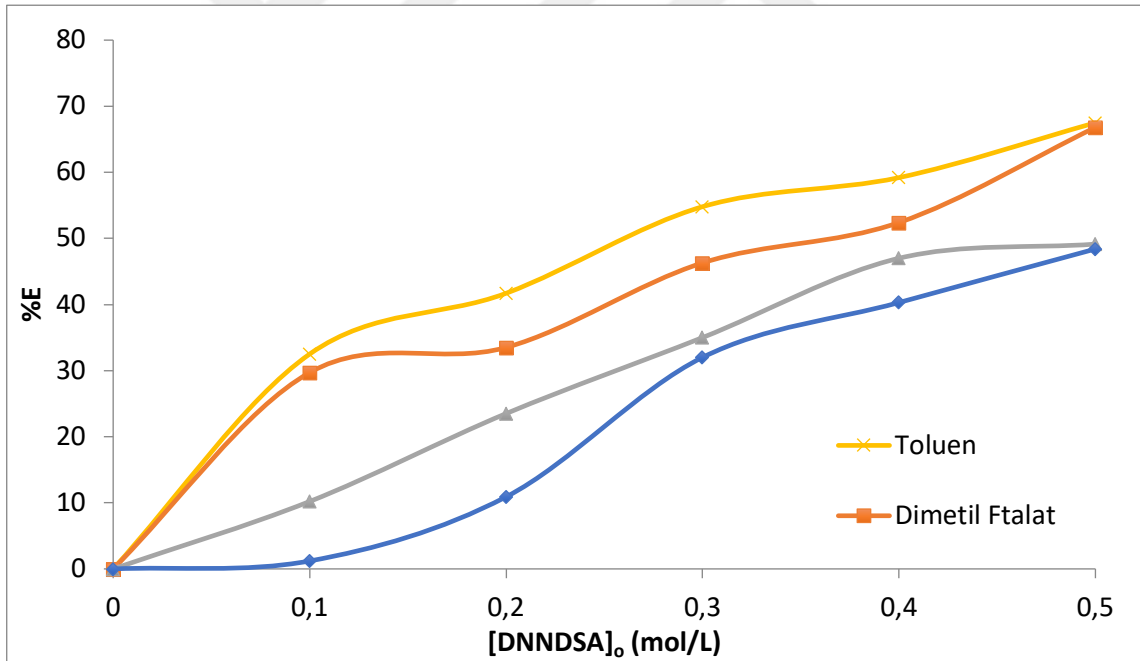
4.3. Çözücü Seçimi ve Derişim Etkisi

Fazlar arası teması ve çözme gücünü artırmak amacıyla özütleyiciler, tepkimeli özütleme işlemi sırasında hedef madde-özütleyici kompleks yapısının kararlı halde bulunabileceği uygun organik çözücülerde çözdürülürler. Çalışmada özütleyici olarak kullanılan DNNDSA, karboksilik asitleri geri kazanmak için kullanılan TOA gibi yüksek viskozite ve aşındırma gibi dezavantajlara sahiptir. Özellikle yüksek viskoziteye sahip olması tepkimeli özütleme işleminde organik fazın sulu faz ile temasını kısıtlamakta ve bu sebeple istenilen kütle iletimi verimleri elde edilememektedir. Bu nedenle organik fazlar özütleyicilerin çeşitli çözücüler içinde çözdürülmesi ile hazırlanır ve bu sayede sürecin hem yüksek verimler ile tamamlanması sağlanır hem de gereğinden fazla özütleyici kullanımının önüne geçilir. Organik faz çözücüsü olarak kullanılan kimyasalların fonksiyonel gruplara sahip olmaları ile betain-özütleyici kompleks yapısı ve çözücü arasında kısmen güçlü bağlar kurulur ve yapının kararlılığına katkı sağlar. Organik faz hazırlamada kullanılan çözücüler aktif ve inert çözücüler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılmaktadır (Zeidan, 2019).

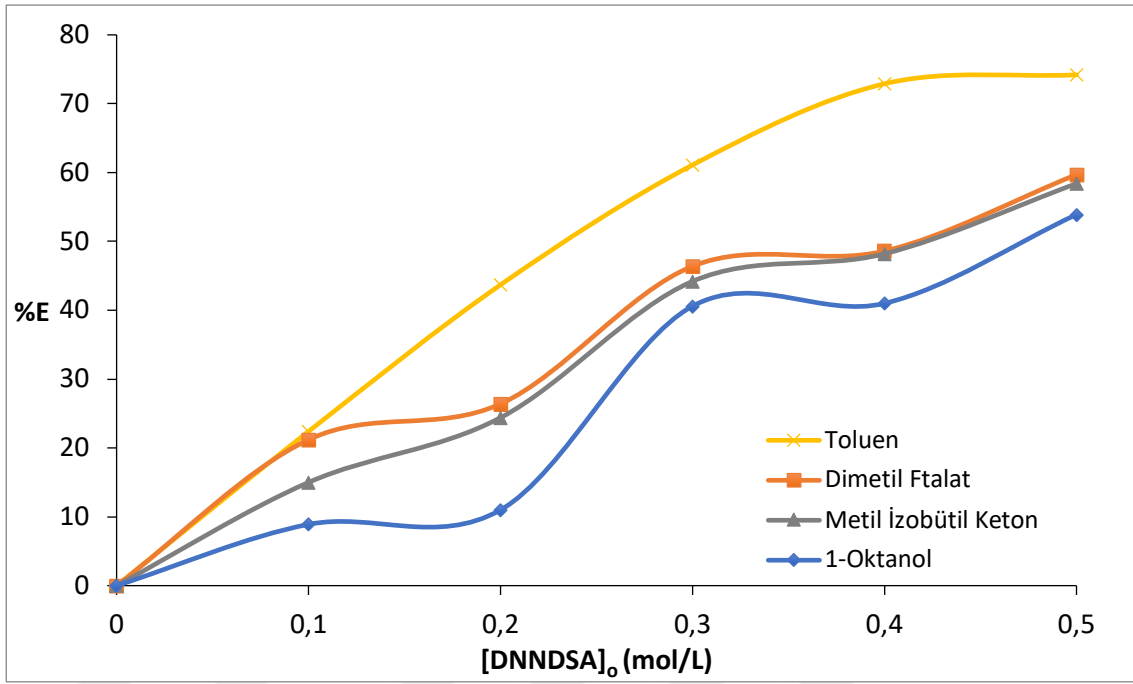
Tez bünyesinde betainin tepkimeli özütleme metoduyla sulu fazlardan ayrımı veya geri kazanımı için dört farklı organik faz çözücüsü test edilmiş ve bulgular karşılaştırılarak en etkili çözücü belirlenmeye çalışılmıştır. Bunlar tolüen, dimetil ftalat, metil izobütül keton ve 1-oktanoldür. Deneyler başlangıç betain derişiminin 0,1 mol/L olarak sabit tutulduğu üç farklı betain içeren sulu faz ile yürütülmüştür. Deneylerde kullanılan organik fazlar, DNNDSA'nın organik çözücüler içerisinde derişimi 0,1 – 0,5 mol/L arasında değişecek şekilde çözdürülmesi ile hazırlanmıştır. Fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında temas ettirilerek dengeye erişmişlerdir. Şekil 4.8-4.10 çalışmada kullanılan her bir sulu çözelti için (betain çözeltisi, melas ve şilempe çözeltileri) organik faz çözücüsü türünün tepkimeli özütleme ile ayırımına etkilerini göstermektedir. Üç sulu faz için de tepkimeli özütleme sürecinin sonuçları incelendiğinde, çalışılan tüm organik faz çözücülerini için ortama eklenen DNNDSA ile birlikte ayırma verimlerinin yükseldiği gözlenmiştir. En yüksek ayırma verimleri apolar (inaktif) bir çözücü olan tolüen ile elde edilmiş olup çözücülerin polarlığı arttıkça ayırma veriminde azalma olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. Çözücü türü ve DNNDISA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Betain çöz.)



Şekil 4.9. Çözücü türü ve DNNDISA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Melas çöz.)



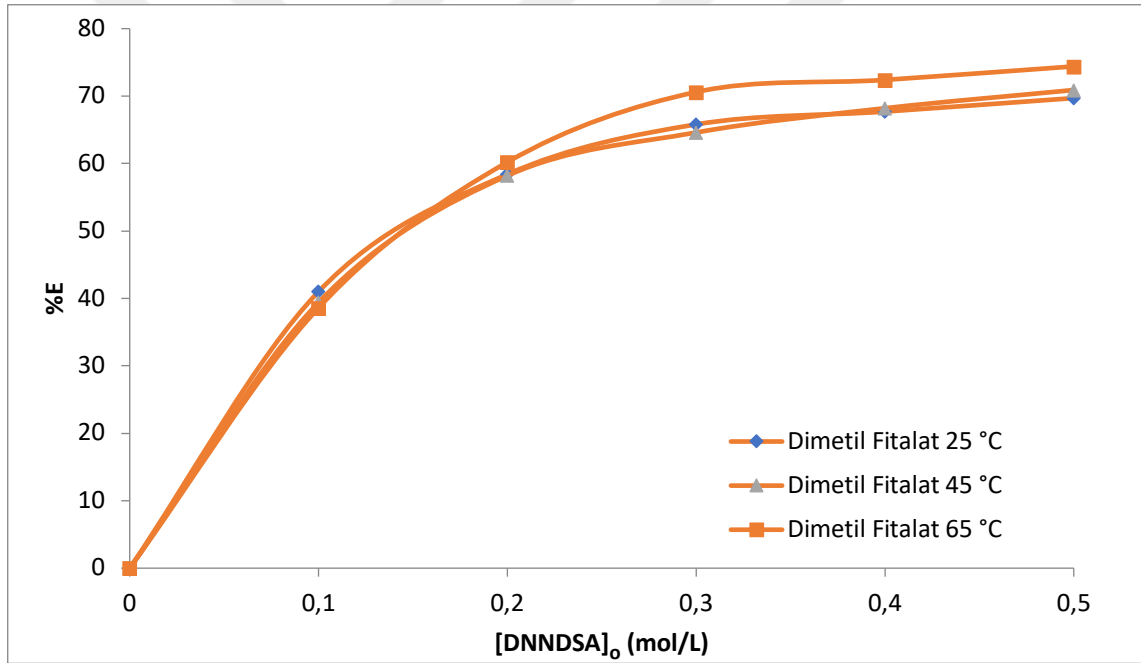
Şekil 4.10. Çözücü türü ve DNNDSA derişiminin betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Şilempe çöz.)

Çözücü polaritesi, tepkenler ve aktifleştirilmiş kompleksler veya uyarılmış durumdaki moleküller için genel solvasyon kapasitesi (veya solvasyon gücü) olarak tanımlanmaktadır (Katritzky ve ark., 2004). Bir çözücünün polaritesini tanımlamak için çeşitli kriterler kullanılmaktadır. Bunlar çözücünün dielektrik sabiti, dipol moment ve polar veya polar olmayan çözünenleri çözme yeteneğidir. Çözücünün polaritesini belirlemede kullanılan en etkili yöntemlerden biri bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme yeteneğini ölçmeye yarayan dielektrik sabitini belirlemektir. Bir çözücünün dielektrik sabitinin değeri ne kadar yüksek olursa, o kadar polar olduğunu göstermektedir (Freed ve ark., 1990). İşlemden kullanılan çözücülerin dielektrik sabitlerine göre sıralanışı MIBK > 1-oktanol > DMF > tolüen şeklindedir. Dolayısıyla bağıl polarite indeksi de aynı sıralama da olacaktır. Özütleme verimleri çözücüler için kıyaslandığında ise sıralama beklenildiği gibi tolüen > dimetil ftalat > metil izobütıl keton > 1-oktanol şeklinde olmuştur. Sentetik betainin çözeltisinin sulu faz olarak kullanıldığı deneylerin sonuçlarına bakıldığında (Şekil 4.8) ise MIBK ve 1-oktanol yer değiştirmiştir. Bu durum MIBK ve 1-oktanol çözücülerinin dielektrik sabitleri ve polarite indekslerinin birbirine çok yakın olması ve hem polar hem de apolar özellik göstermeleri ile açıklanabilir. Yapısındaki aromatik halkalardan da anlaşılacağı gibi DNNDSA apolar bir bileşiktir. Bu nedenle aktif olmayan çözücüler organik fazda betainin nispeten daha yüksek oranlarda dağılımına sebep olmuştur. Bu çözücüler

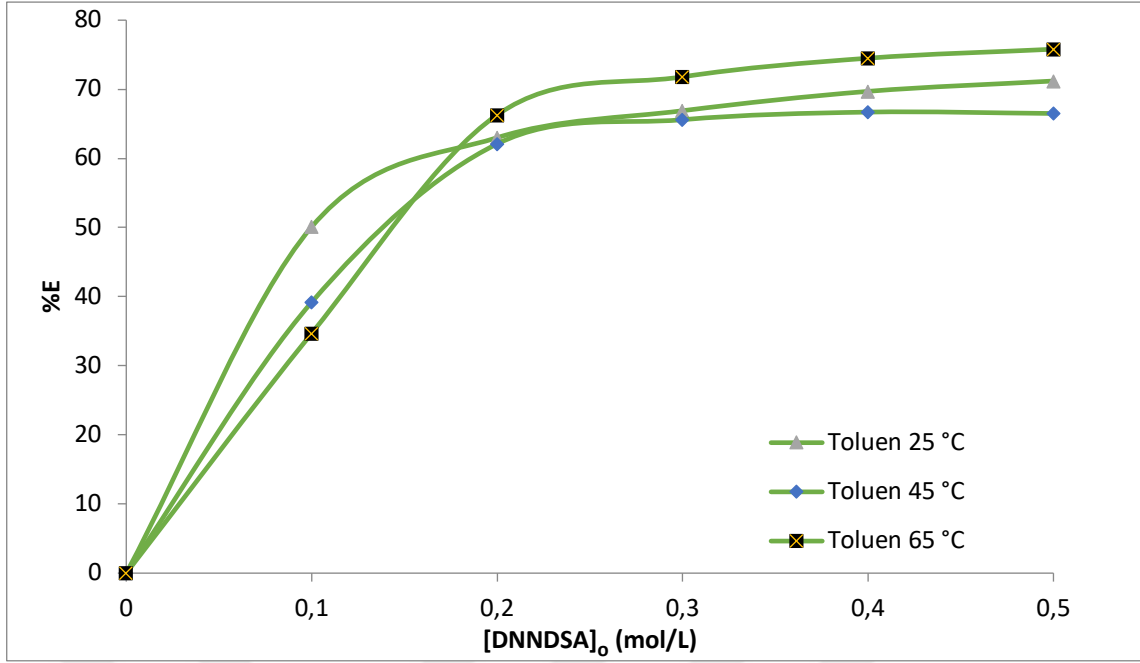
sülfonik asit-amin kompleks yapısında iyon çifti oluşumu için elverişli bir ortam sağlamıştır.

Şekil 4.8-10'da görüldüğü üzere kullanılan sulu fazlar ile erişilen özütlenme verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu gözlenmiştir. Çalışılan derişim aralıklarında ve çözücüler arasında en yüksek ayırma verimi sırasıyla betain çözeltisi, melas ve şilempe sulu fazları için %71,2, %67,5 ve %74,2 olarak tolüen ile 0,5 mol/L DNNDISA derişim seviyesinde elde edilmiştir. Diğer çözücüler ile aynı DNNDISA derişim seviyesinde erişilen verim değerleri tolüen ile elde edilenden yaklaşık %1,5-20 daha az olmuştur. Tolüen çalışılan her başlangıç DNNDISA derişiminde diğer çözücülere göre üstünlük göstermiştir.

4.4. Sıcaklık Etkisi



Şekil 4.11. Sıcaklığın betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L, Sulu faz türü: Betain çöz., Çözücü türü: DMF)



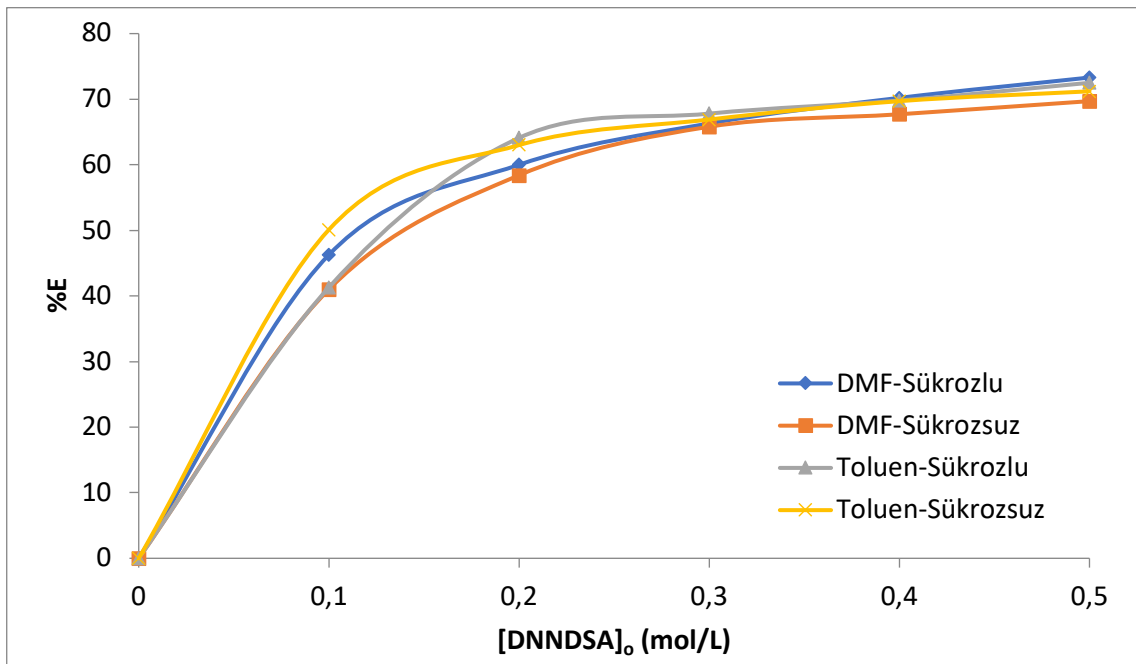
Şekil 4.12. Sıcaklığın betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L Sulu faz türü: Betain çöz., Çözücü türü: Toluen)

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda sulu faz betain derişimi 0,1 mol/L olarak sabit tutulurken organik fazda tolüen ve DMF içindeki DNNSA derişimi ise 0,1-0,5 mol/L arasında değişmiştir. Şekil 4.11 ve 4.12 düşük özütleyici derişimlerinde sıcaklık artışı ile özütleme veriminde azalma olduğunu gösterirken artan özütleyici derişimi ile beraber tepkimeli özütleme veriminde genel olarak bir artış olduğu görülmektedir. Ancak sıcaklık artışının tepkimeli özütleme süreci üzerine büyük bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Çalışmada 298 K, 318 K ve 338 K sıcaklıklarında ulaşılan en yüksek verimler tolüen için sırasıyla %71,2, %66,5 ve %75,8 iken DMF ile sırasıyla %69,7, %70,9 ve %74,4 olarak bulunmuştur.

Escudero ve Ruiz (2011) ise 30 ve 50 °C deki sistemler arasındaki küçük verim farklılıkları nedeniyle sıcaklığın artırılması ile verimde önemli bir artış olmadığı sonucuna varmışlardır. Çalışmada elde edilen bulgular literatürdeki sonuçlarla uyumludur. Sistem sıcaklığındaki artış viskozite ve reaksiyon hızını etkiler. Bu sebeple sıcaklıktaki artışla yoğunluğu nispeten daha fazla olan yüksek DNNSA derişimindeki organik fazların viskozitesi azalacağından sistemin difüzyon direnci düşerek betain transfer hızını artıracaktır.

4.5. Sükroz Etkisi

Sükroz etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda sulu faz betain derişimi 0,1 mol/L olarak sabit tutulurken organik fazda tolüen ve DMF çözücüleri içindeki DNNSA derişimi 0,1-0,5 mol/L arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.13 sükrozun çalışılan bütün özütleyici derişimleri için tepkimeli özütleme veriminde bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir. Bu durum şeker içeren sentetik bir ortamda betain için DNNSA'nın seçici bir ajan olduğunu kanıtlamaktadır.

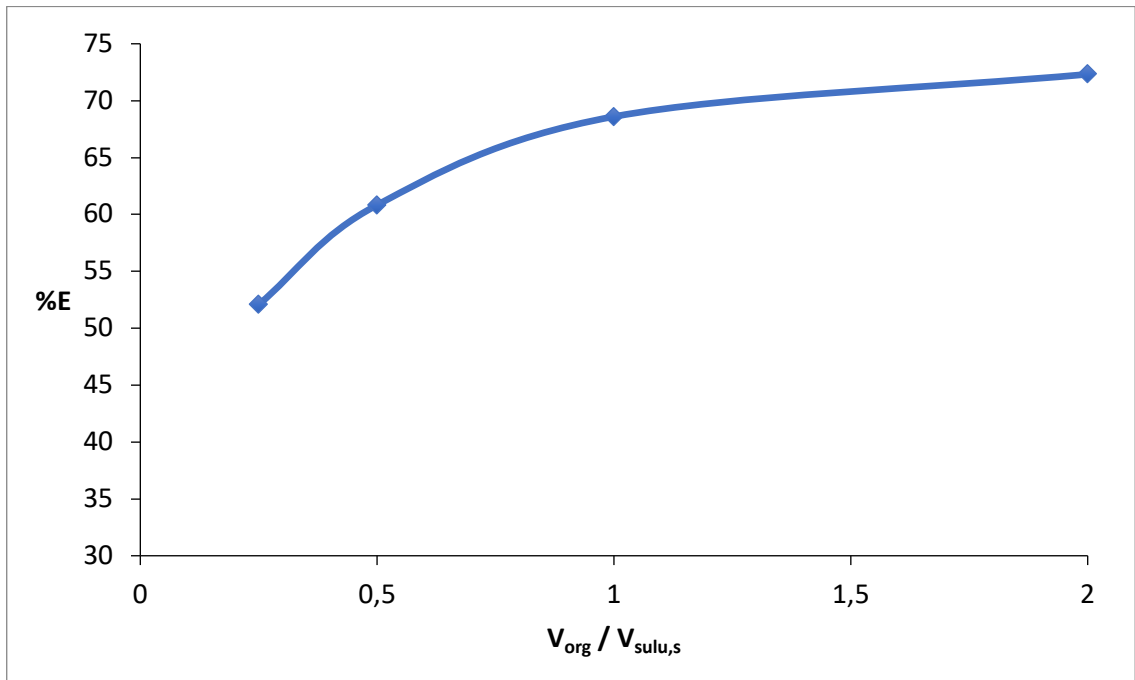


Şekil 4.13. Sükrozun betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi (Çözücü türü: Tolüen ve DMF, [B]₀=0,1 mol/L Betain çöz.)

Çalışmada en yüksek verimlere çalışılan DNNSA derişimi 0,5 mol/L olan derişim mertebesinde erişilmiştir. Ayrıca tolüen ve DMF içeren organik fazlar ve şeker içeren sentetik betain çözeltileri ile ulaşılan en yüksek verimler sırasıyla %72,5 ve %73,3 olarak bulunmuştur. Her iki sulu faz ile yürütülen çalışmalarda organik ve sulu fazların temas süresi eşittir. Escudero ve Ruiz (2011) ise pancar melasındaki ana bileşik olan sükroz varlığında betainin özütlenmesi için DNNSA'nın seçici bir ajan olduğunu göstermişlerdir, ancak kütle aktarım hızının yavaş olduğunu söylemişlerdir. Besleme fazındaki başlangıç miktarına göre sıyırma fazında geri kazanılan betain miktarı 6.saatin sonunda pancar melaslı sistemde %30, sükrozlu sentetik sistemde %35 ve sükroz içermeyen sistemde %46 olarak bulunmuştur.

4.6. Faz Oranı Etkisi

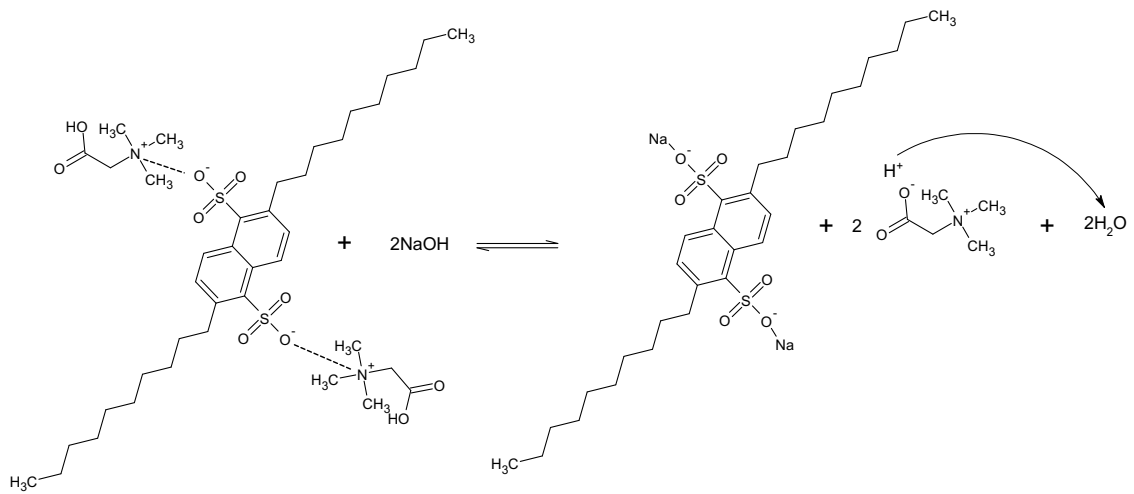
Hacimsel organik faz/sulu faz oranının ($V_{org} / V_{sulu,s}$) tepkimeli özütleme verimi üzerine etkisinin incelendiği çalışmalar faz oranlarının 1:4, 1:2, 1:1, 2:1 ve 4:1 olduğu şartlarda gerçekleştirilmiştir. 0,1 mol/L sentetik betain çözeltilerinin kullanıldığı deneylerde organik fazlar DNNSA'nın 0,5 mol/L derişimde DMF içinde çözünmesi ile oluşturulmuştur. Fazların oranının 4:1 olduğu durumda santrifüj sonrasında fazların birbirlerinden ayrılmadığı ve bu oranın işlem için uygun olmadığı belirlenmiştir. Diğer oranlarda elde edilen geri kazanım verimleri incelendiğinde $V_{org} / V_{sulu,s}$ oranı arttıkça özütleme veriminin de belirli bir noktaya kadar arttığı görülmüştür. Bunun sebebi sulu fazda mevcut olan betainin katyonik formu ile organik fazdaki DNNSA arasındaki kimyasal tepkimenin ara yüzeyde gerçekleşmesi olabilir. Artan organik faz miktarı ile temas alanı artacağı için sulu fazdaki betain katyonik formu daha fazla DNNSA ile etkileşim içinde olmuş olabilir. Faz oranlarının 1:1 ve 2:1 olduğu durumlarda geri kazanım verimlerinin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Organik fazların yüksek maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda süreç için en uygun faz oranının 1:1 olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Fazların hacimsel oranının ($V_{org} / V_{sulu,s}$) betainin tepkimeli özütlenmesine etkisi ($[B]_0=0,1$ mol/L Sulu faz türü: Sentetik betain çöz., Çözücü türü: DMF)

4.7. Geri Özütleme

Tez çalışması kapsamında tepkimeli özütleme işleminin ilk basamağında betain başarılı bir şekilde birinci sulu fazdan organik faza aktarılmıştır. Özütleyici ile birlikte iyon çifti oluşturmuş betainin organik fazdan ayrılması veya alınması gerekmektedir. Bu sayede betain uygulamalarda kullanılabilir hale kavuşurken organik faz, başka bir tepkimeli özütleme işleminde tekrar kullanılabilir hale gelmektedir. Bu amaçla tez bünyesinde özütlenen betain 1 mol/L NaOH geri özütleme ajanı aracılığıyla organik fazdan ikinci bir sulu faza aktarılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda üç çözücü kullanımı durumunda geri özütleyici ile elde edilen geri kazanım verimleri karşılaştırılmıştır. Bu denemelerde kullanılan organik fazlar, 0,1 mol/L betain derişimine sahip sulu fazlar ve 1-oktanol, DMF ve tolüen çözücüleri içinde çözünmüş 0,5 mol/L DNNSA derişimine sahip organik fazların teması sonucu elde edilmişlerdir. Elde edilen organik fazlar bir araya getirilip geri özütleme çalışmalarında kullanılan stok organik çözelti hazırlanmıştır. Geri özütleme mekanizması Şekil 4.15'te gösterilmektedir. Tolüen, DMF ve 1-oktanol çözücüleri içeren organik fazlardan 1 mol/L NaOH sulu çözeltisi ile betainin sırasıyla %66,4 ($K_{DB}=1,98$), %71,9 ($K_{DB}=2,56$) ve %91,4 ($K_{DB}=10,63$)'i sulu faza aktarılmıştır. Aradaki geri özütleme farkının 1-oktanolün organik faz çözücüsü olduğu ortamda kompleks yapıdaki betain ile DNNSA arasındaki etkileşimin DMF'dekine nazaran daha zayıf olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.



Şekil 4.15. Geri özütleme mekanizması (Sıyırma çözeltisi=1 mol/L NaOH)

İleri özütleme çalışmalarında en yüksek özütleme verimlerinin elde edilmesi sırasında organik faz çözücüsü olarak kullanılan tolüen ile gerçekleştirilen geri özütleme deneylerinde organik fazdaki betainin diğer çözücülere kıyasla ikinci sulu faza daha az aktarıldığı görülmüştür. Çalışmanın önceki bölümlerinde azalan organik faz çözücüsü polaritesi ile birlikte ileri özütlemenin arttığı belirtilmişti. Değerlendirilen çözücüler arasında polaritesi en düşük olan tolüen ile gerçekleştirilen çalışmalar daha güçlü betain-DNNSA kompleks yapı etkileşimine sebep olduğu için geri özütleme veriminin nispeten daha düşük olması beklenen bir sonuçtur.



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Tez çalışmasında betainin sulu çözeltilerinden ve şeker endüstrisi yan ürünlerinden tepkimeli özütleme tekniği ile geri kazanımı incelenmiştir. Bu kapsamda betainin DNNDSA özütleme ajanı ile sulu çözeltilerinden geri kazanımı hedeflenmiştir. Çalışmada özütleyicinin içinde çözdürüldüğü organik faz çözücü türünün sürece etkisi incelenmiştir. Başlangıç betain derişimi, özütleyici miktarı ve türü, sıcaklık ve pH gibi çeşitli parametrelerin sürece etkileri de araştırılmıştır. Sulu fazların betain derişimi HPLC yöntemi ile belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan melasın ve şilempenin ihtiva ettiği betain miktarı sırasıyla ağı. %7 ve %11 olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan sulu fazlar olan sulu betain çözeltisi, melas-şilempe çözeltileri ve D(+) süzkroz içeren sentetik çözeltinin betain çalışma derişimi 0,1 mol/L olarak sabit tutulmuştur. Sonuçlar, dağılım katsayısı (K_D) ve özütleme derecesi (%E) değerlerini hesaplamak için kullanılmıştır.

Temas süresinin tesirinin incelendiği kinetik çalışmaların bulguları, sentetik sulu betain çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalarda tepkimeli özütleme ile betain transferinin sulu fazın organik faz ile temas ettiği anda gerçekleştiğini ve sürecin çok hızlı ilerlediğini ve 15 dakika içinde tamamlandığını göstermektedir. Şilempe ve melas çözeltileri için ise dengeye ulaşma sürelerinin bundan çok daha fazla olduğu ve her iki kaynak için de birbirlerine yakın denge sürelerine ulaşıldığı gözlenmiştir. Melas çözeltisi ile 240 dakikada dengeye ulaşan ayırma sistemi şilempe çözeltisi ile 300 dakikada dengeye erişmiştir. Başlangıç sulu faz pH değerleri arasında en yüksek geri kazanım verimlerine şilempe ve sentetik betain çözeltileri ile doğal pH değerlerinde (pH=5,97) ulaşıldığı görülmüştür. Melas ile gerçekleştirilen deneylerde ise en yüksek betain özütleme verimine pH = 5'te ulaşılmıştır. Melas ve şilempe çözeltilerinde artan başlangıç pH değeri ile özütleme derecesi düşmektedir. Ancak sentetik sulu betain çözeltisinden betain geri kazanımı için farklı pH değerlerinde elde edilen özütleme dereceleri karşılaştırıldığında verimlerin hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür.

Tepkimenin DNNDSA bileşenindeki SO_3^- ile betaindeki amonyum arasındaki bağlanma ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu durum ek olarak gerçekleştirilen bir özütleme çalışmasında betainin asetik asidi özütlememesi ile desteklenmiştir. Önerilen tepkime mekanizmaları, DNNDSA'nın teorik pKa değerinin çok düşük olması nedeniyle deprotone olmasına dayandırılmıştır. Sulu faz pH değeri pH=1 olduğunda

tepkimeli özütleme işleminin gerçekleşmediği ve verimin sifıra eşit olduğu gözlenmiştir. Bunun sebebinin DNNSA'nın pKa değerinden düşük pH değerlerinde özütleyicinin deprotone olmayıp betain amonyum grubu ile tepkime vermemesinden kaynaklandığı tahmin edilmiştir.

Sıcaklığın özütleyicinin yüksek derişimlerinde özütleme derecesini kısmen de olsa artırdığı görülmüştür. Sistem sıcaklığındaki artış, viskoziteyi ve reaksiyon hızını etkileyeceği için yüksek yoğunluklu DNNSA derişimlerinde organik fazların viskozitesi sıcaklık artışı ile azalacağı için sistemin difüzyon direnci azalmış ve betain transfer hızı kısmen de olsa artmış olabilir. Denge çalışmaları ayrıca çözücü ve özütleyici derişiminin etkileri incelenmiştir. Süreçte kullanılan çözücüler dielektrik sabitlerine göre kıyaslandıklarında MIBK \approx 1-oktanol > DMF > tolüen sıralaması ile karşılaşılmaktadır. Özütleme verimleri çözücüler için karşılaştırıldıklarında da beklenildiği üzere sıralama yine aynı şekilde olmuştur. Bunun bağıl polarite indeksi sıralaması ile ilgili olduğu düşünölmüştür. Elde edilen en yüksek süreç verimleri sulu sentetik çözelti, melas ve şilempe çözeltileri için sırasıyla %71,2 ($K_D = 2,47$), %67,5 ($K_D = 2,08$) ve %74,2 ($K_D = 2,88$) olmuştur. Organik faza aktarılan betain, takip eden aşamada %90 ın üzerinde verimle ikinci sulu faza özütlenmiş ve geri kazanılmıştır. Bu geri kazanım değerleri benzer yöntemlerle gerçekleştirilmiş çalışmalardakilerden daha yüksektir. Son olarak sükroz varlığının tepkimeli özütleme sürecini önemli ölçüde etkilemediği görülmüştür. Bu çalışma betain bileşenin su bazlı ortamlardan tepkimeli özütleme yöntemi ile geri kazanılabileceğini ortaya koymuştur.

5.2. Öneriler

Betain endüstride her geçen gün artan yeni kullanım alanlarının yanı sıra özellikle tarım kimyasalları, gıda endüstrisi, temizlik ürünleri, eczacılık, kozmetik, hayvan yemi ve diyet ürünlerinin hazırlanması sırasında hammadde olarak kullanılmaktadır. Doğal betain eldesinde endüstride kullanılan kromatografi yönteminde verimin düşük olması ve zaman alan, maliyetli bir süreç olması daha avantajlı yöntemler geliştirilmesine gereksinimi artırmıştır. Bu amaçla çalışmada alternatif bir yöntem olarak tepkimeli özütleme yöntemi önerilmiş ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bundan sonraki adımda önerilen yöntemle geri kazanıma yalnızca tek adımda ulaşılması sağlanan ardışık işlemlerin tek bir çatı altında toplanabileceği bir cihaz tasarımı da önerilmektedir.

KAYNAKLAR

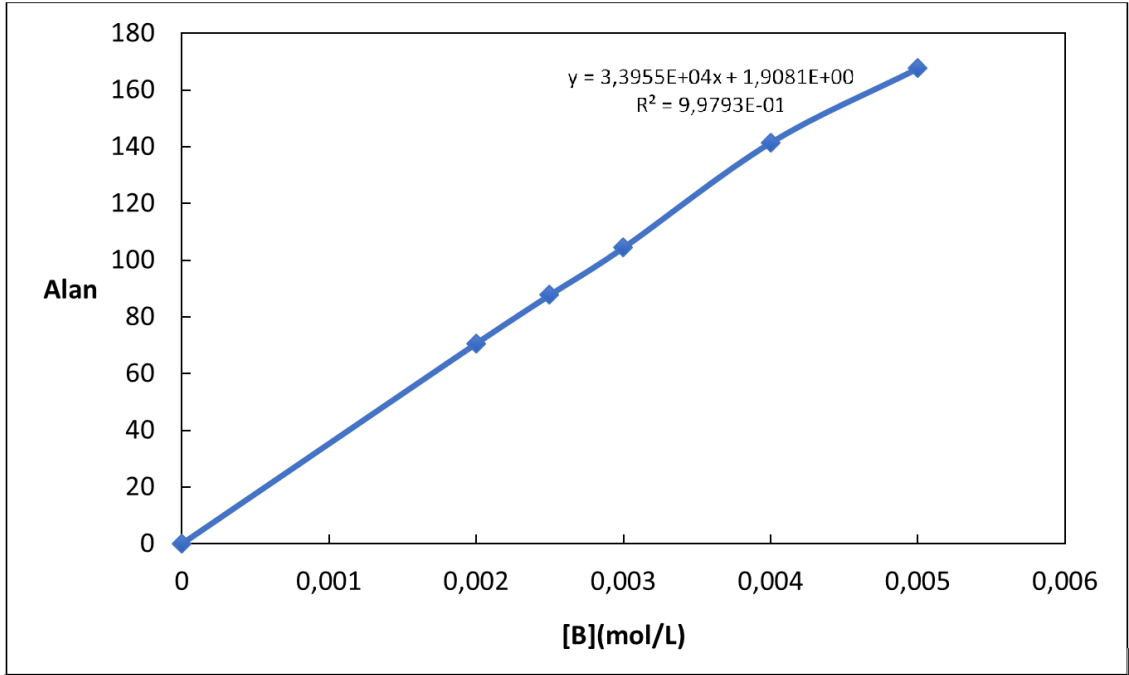
- Atkins, R. C., Carey, F.A., 2001, Organic Chemistry (Third Edition), *Mcgraw Hill, USA*.
- Beckmann, W. ve Budde, U., 2000, PHARMACEUTICALS | Crystallization, In, Eds, p. 3729-3738.
- Berk, Z., 2018, Chapter 12 - Adsorption and ion exchange, In: Food Process Engineering and Technology (Third Edition), Eds: Berk, Z.: Academic Press, p. 311-327.
- Buchbender, F. ve Wiese, M., 2018, Efficient Concentration of an Amino Acid Using Reactive Extraction Coupled with Bipolar Electrodialysis, *Chemical Engineering & Technology*, 41.
- Bunton, C. A., Mhala, M.M., and Moffatt, J.R. , 1989, Nucleophilic Reactions In Zwitterionic Micelles of Amine Oxide or Betaine Sulfonate Surfactants, *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (2), 854-858.
- Can, C. E., 2018, İtikonik asidin anyonik reçineler kullanılarak sulu fazlardan ayrımı, *Master, Selçuk Üniversitesi*, 111.
- Canari, R. ve Eyal, A. M., 2003, Extraction of Carboxylic Acids by Amine-Based Extractants: Apparent Extractant Basicity According to the pH of Half-Neutralization, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (7), 1285-1292.
- Capp, M. W., Pegram, L. M., Saecker, R. M., Kratz, M., Riccardi, D., Wendorff, T., Cannon, J. G. ve Record, M. T., 2009, Interactions of the osmolyte glycine betaine with molecular surfaces in water: thermodynamics, structural interpretation, and prediction of m-values, *Biochemistry*, 48 (43), 10372-10379.
- Charest, R. ve Dunn, A., 1984, Chromatographic separation of choline, trimethylamine, trimethylamine oxide, and betaine from tissues of marine fish, *Anal Biochem*, 136 (2), 421-424.
- Craig, S. A. S., 2004, Betaine in human nutrition, *The American Journal of Clinical Nutrition*, 80 (3), 539-549.
- Delgado-Gaytán, M. F., Gómez-Jiménez, S., Gámez-Alejo, L. A., Rosas-Rodríguez, J. A., Figueroa-Soto, C. G. ve Valenzuela-Soto, E. M., 2020, Effect of salinity on the synthesis and concentration of glycine betaine in osmoregulatory tissues from juvenile shrimps *Litopenaeus vannamei*, *Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol*, 240, 110628.
- Draycott, A. P., 2006, Sugar Beet (First published), *Blackwell, UK*.
- DuPont, 2015, Betafin, Nutrition & Biosciences, *Erişim adresi: http://animalnutrition.dupont.com/fileadmin/user_upload/live/animal_nutrition/documents/open/Betafin_Natural_Betaine_Lifecycle_Analysis.pdf*.
- Erdaş, A., 2019, Laktik Asidin Sulu Çözeltilerden Bitkisel Yağlar ve Trioktilamin Kullanılarak Tepkimeli Özütleme Yöntemi ile Geri Kazanımı, *Master, Konya Teknik Üniversitesi*, 73.
- Escudero, I. ve Ruiz, M., 2011, Extraction of betaine from beet molasses using membrane contactors, *Fuel and Energy Abstracts*, 372, 258-268.
- Freed, B. K., Biesecker, J. ve Middleton, W. J., 1990, Spectral polarity index: a new method for determining the relative polarity of solvents [1], *Journal of Fluorine Chemistry*, 48 (1), 63-75.

- Garai, A., Chatterjee, S. ve Nandi, A. K., 2010, Nanocomposites of Silver Nanoparticle and Dinonylnaphthalene Disulfonic Acid-Doped Thermoreversible Polyaniline Gel, *Polymer Engineering and Science*, 50 (3), 446-454.
- Giacobello, S., Storti, G. ve Tola, G., 2000, Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations, *Journal of chromatography. A*, 872 (1-2), 23-35.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., 2012, Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları, *Turkish Bulletin of Hygiene and Experimental Biology*, 69 (4), 235-253.
- Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., Lindman, B., 2003, Surfactants and Polymers in Aqueous Solution (Second Edition), *John Wiley & Sons, England*.
- Hong, Y. K., Hong, W. H. ve Han, D. H., 2001, Application of reactive extraction to recovery of carboxylic acids, *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 6 (6), 386.
- Hu, F., Hu, H. P., Yang, J. P., Luo, Y. Q., Wang, Y. X. ve Hu, J. G., 2018, Synergistic separation of copper(II) in sulfate solutions through outer-sphere coordination of dinonylnaphthalene disulfonic acid, *Separation and Purification Technology*, 204, 141-148.
- Kanth, M. V. S. R. R., Pushpavanam, S., Narasimhan, S. ve Murty B, N., 2019, Unified Framework for Modeling Reactive Extraction of Metals: Illustration on Plutonium(IV) Extraction with Tri-n-butyl Phosphate, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58 (45), 20788-20796.
- Katritzky, A. R., Fara, D. C., Yang, H., Tämm, K., Tamm, T. ve Karelson, M., 2004, Quantitative Measures of Solvent Polarity, *Chemical Reviews*, 104 (1), 175-198.
- Kertes, A. S. ve King, C. J., 1986, Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids, *Biotechnol Bioeng*, 28 (2), 269-282.
- Kramer, H. J. M., Rosmalen, G.M. , 2000, Crystallization, *Encyclopedia of separation science*, 63-84.
- Krzyzaniak, A., Schuur, B. ve de Haan, A. B., 2014, Equilibrium studies on lactic acid extraction with N,N-didodecylpyridin-4-amine (DDAP) extractant, *Chemical Engineering Science*, 109, 236-243.
- Lakhani, P., Kumar, P., Alhussien, M. N., Lakhani, N., Grewal, S. ve Vats, A., 2020, Effect of betaine supplementation on growth performance, nutrient intake and expression of IGF-1 in Karan Fries heifers during thermal stress, *Theriogenology*, 142, 433-440.
- Lever, M. ve Slow, S., 2010, The clinical significance of betaine, an osmolyte with a key role in methyl group metabolism, *Clin Biochem*, 43 (9), 732-744.
- Li, N., Zhang, G., Ge, J., Luchao, J., Jianqiang, Z., Baodong, D. ve Pei, H., 2011, Adsorption Behavior of Betaine-Type Surfactant on Quartz Sand, *Energy & Fuels*, 25 (10), 4430-4437.
- Lu, X., Zhang, D. X., He, S. N., Feng, J., Reda, A. T., Liu, C., Yang, Z., Shi, L. ve Li, J. Y., 2017, Reactive extraction of europium(III) and neodymium(III) by carboxylic acid modified calixarene derivatives: Equilibrium, thermodynamics and kinetics, *Separation and Purification Technology*, 188, 250-259.
- Marti, M. E., Gurkan, T. ve Doraiswamy, L. K., 2011, Equilibrium and Kinetic Studies on Reactive Extraction of Pyruvic Acid with Trioctylamine in 1-Octanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (23), 13518-13525.
- Marti, M. E. ve Gurkan, T., 2015, Selective recovery of pyruvic acid from two and three acid aqueous solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology*, 156, 148-157.

- Marti, M. E., 2010, Reactive extraction of pyruvic acid from aqueous single and mixed acid solutions, *Ph. D., Middle East Technical University*, 149.
- Marzo Gago, C., Díaz, A., Caro, I. ve Blandino, A., 2019, Status and Perspectives in Bioethanol Production From Sugar Beet, In, Eds, p. 61-79.
- Moeckel, G. W., Shadman, R., Fogel, J. M. ve Sadrzadeh, S. M., 2002, Organic osmolytes betaine, sorbitol and inositol are potent inhibitors of erythrocyte membrane ATPases, *Life Sci*, 71 (20), 2413-2424.
- Mohammadzadeh, M., Honarvar, M., Zarei, A. R., Mashhadi Akbar Boojar, M. ve Bakhoda, H., 2018, A new approach for separation and recovery of betaine from beet molasses based on cloud point extraction technique, *J Food Sci Technol*, 55 (4), 1215-1223.
- Paananen, H., Juha, N., Kirsti, L.A., 2010, Use of solid betaine product and method for its manufacture, *International Application Published Under the Patent Cooperation Treaty*, WO 2010/128212 A1.
- Razmovski, R. ve Vučurović, V., 2012, Bioethanol production from sugar beet molasses and thick juice using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on maize stem ground tissue, *Fuel*, 92, 1–8.
- Ríos, F., Lechuga, M., Fernández-Serrano, M. ve Fernández-Arteaga, A., 2017, Aerobic biodegradation of amphoteric amine-oxide-based surfactants: Effect of molecular structure, initial surfactant concentration and pH, *Chemosphere*, 171, 324-331.
- Selengil, U., Demirdal, H., M. Yıldırım, M.E. , 2008, Şilempe Arıtım Tesisi Atığı Kondensatın Özütleme Yöntemi ile Değerlendirilmesi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi*, C.XXI, S.1.
- Tamada, J. A. ve King, C. J., 1990, Extraction of carboxylic acids with amine extractants. 3. Effect of temperature, water coextraction, and process considerations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29 (7), 1333-1338.
- Trepanowski, J. F., Farney, T. M., McCarthy, C. G., Schilling, B. K., Craig, S. A. ve Bloomer, R. J., 2011, The effects of chronic betaine supplementation on exercise performance, skeletal muscle oxygen saturation and associated biochemical parameters in resistance trained men, *J Strength Cond Res*, 25 (12), 3461-3471.
- Wang, L., Chen, L., Tan, Y., Wei, J., Chang, Y., Jin, T. ve Zhu, H., 2013, Betaine supplement alleviates hepatic triglyceride accumulation of apolipoprotein E deficient mice via reducing methylation of peroxisomal proliferator-activated receptor alpha promoter, *Lipids Health Dis*, 12, 34.
- Wasewar, K. L., Yawalkar, A. A., Moulijn, J. A. ve Pangarkar, V. G., 2004, Fermentation of Glucose to Lactic Acid Coupled with Reactive Extraction: A Review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (19), 5969-5982.
- Wasewar, K. L., Shende, D. ve Keshav, A., 2011, Reactive extraction of itaconic acid using tri-n-butyl phosphate and aliquat 336 in sunflower oil as a non-toxic diluent, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 86 (2), 319-323.
- YU Yangxin, Z. J., Andrew E. Bayly, 2008, Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16 (4), 517-527.
- Zeidan, H., 2019, Levülinik, asetik ve formik asidin tepkimeli özütleme yöntemi ile çok asit bileşenli sulu çözeltilerden seçici geri kazanımı, *Selçuk Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü (Doktora Tezi)*.

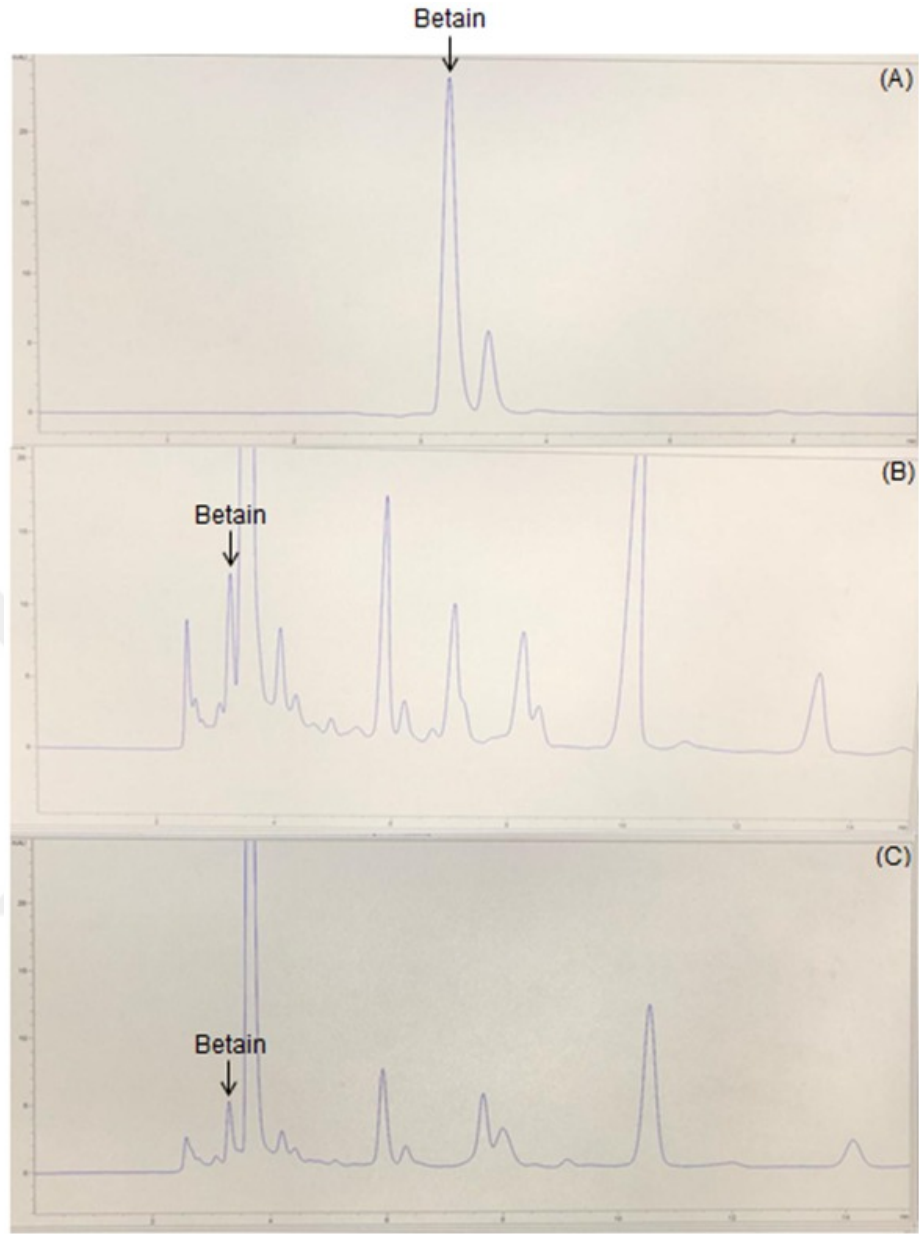
Zhang, J. ve Zhu, Y., 2007, Determination of betaine, choline and trimethylamine in feed additive by ion-exchange liquid chromatography/non-suppressed conductivity detection, *Journal of chromatography. A*, 1170 (1-2), 114-117.



EKLER**EK-1**

Ek.1. Sulu çözeltilerin içerisindeki betain miktarının belirlenmesi için kullanılan kalibrasyon eğrisi

EK-2



Ek. 2. Betain analizi için HPLC kromatogramları a) Sentetik sulu çözelti içinde, b) melas çözeltisi içinde, c) şilempe çözeltisi içinde

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sinem ALTINIŞIK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Ereğli/KONYA
Telefon : +90 (554) 132 73 41
Faks : -
E-Posta : sinemaltinisik.ces@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	Mehmet Akif Ersoy Lisesi	Selçuklu	Konya	2012
Üniversite	Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2017
Yüksek Lisans	Konya Teknik Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2021
Doktora	-	-	-	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2020	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	Arş. Gör.

UZMANLIK ALANI

Temel İşlemler ve Termodinamik

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR