



MALİK ASİDİN ALİQUAT-336 İLE SEYRELTİCİ ÇÖZÜCÜLER VARLIĞINDA EKSTRAKSİYONU

Mehmet BİLGİN, İ. Metin HASDEMİR ve İsmail İNCİ

İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34850 Avcılar/İstanbul

Geliş Tarihi : 28.02.2001

ÖZET

Bu çalışmada, Malik asidin sulu çözeltilerden, kimyasal ismi trikapril metil amonyum klorür olan Aliquat-336 ile ekstraksiyonuna farklı kimyasal yapıdaki seyrelticilerin etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan seyrelticiler Heptan, Toluene, Kerosen, Sikloheksan ve Metilizobutylketon (MIBK)'dur. Bu çözücülerin yanı sıra MIBK+Heptan'ın hacmen 1:1 oranındaki karışımı da kullanılarak ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon işlemleri oda sıcaklığında ve bir çalkalayıcı yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan yararlanılarak dağılma katsayıları ve yükleme değerleri hesaplanmış, sonuçlar tablolar ve grafikler halinde sunulmuş ve karşılaştırılmıştır. Kullanılan seyrelticiler içerisinde en iyi sonucu MIBK'un verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Ekstraksiyon, Malik asit, Aliquat-336, Yükleme değeri, Dağılma katsayısı

EXTRACTION OF MALIC ACID WITH ALIQUAT-336 IN EXISTENCE OF DILUENT SOLVENTS

ABSTRACT

In this study, the effect of diluents in different structures on the extraction of malic acid from aqueous solutions with Aliquat-336, named chemically as tricapril metyl ammonium chloride, was investigated. Diluting solvents used in experiments are heptane, toluene, kerosene, cyclohexane and methyl isobutyl ketone (MIBK). Furthermore, the effect of MIBK+Heptan mixture in 1:1 volume ratio on the extraction was investigated also. The extraction was performed at room temperature by means of a shaker. The distribution coefficients and loading factors were calculated from the experimentally determined results, presented as tables and graphics, and compared with each other. Among the diluents used in this study, the best results were obtained with MIBK.

Key Words: Extraction, Malic acid, Aliquat-336, Loading factor, Distribution coefficient

1. GİRİŞ

Karboksilli asitler genel olarak apolar olan organik çözücülerle sulu çözeltilerden iyi bir şekilde ekstrakte edilemezler. Bu bakımdan bu asitlerin ekstraksiyonunda ucuz ve etkin ekstraktanların kullanılması bilimsel ve ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda büyük bir gelişme gösteren biyoteknoloji alanında bir çok biyokimyasal maddenin elde edilmesi, derişiklendirilmesi ve ayrılması giderek daha fazla

ilgi çekmekte ve bu konu ile ilgili araştırmalar gün geçtikçe literatürde daha fazla yer almaktadır (Kertes and King, 1986; Bizak and Horacek, 1992).

Malik asit, biyoteknolojik önemi olan hidroksi dikarboksilik asitlerden olup, diğer kimyasal adı 2-Hidroksibütandioik asittir. Elmada bolca bulunması nedeniyle elma asidi olarak da bilinen Malik asit, elmanın yanı sıra üzve, mürver ya da frenk üzümünden de ekstraksiyon ile üretilmektedir.

Beyaz kristal yapıda olan Malik asidin erime noktası yaklaşık 130 °C olup, suda iyi çözünmesi itibariyle kullanım alanı oldukça yaygındır. Besin ve diğer birçok endüstriyel alanda gittikçe artan oranlarda kullanılmaktadır. Birçok kimyasal üretim prosesinde reaktif ortam oluşturmasından faydalanılmaktadır. Özellikle gıda endüstrisinde gazoz ve diğer bir çok meşrubat türlerinin asitlendirilmesinde, birçok hazır besin maddesinin tatlandırılmasında ve antimikrobiyal olarak korunmasında genel kullanıma sahiptir. Ayrıca eczacılık, kozmetik endüstrisi, metal temizlemesi, tekstil sanayii ve kağıt endüstrisinin yanı sıra jelatin üretiminde ve selüloz nitratın aglomerasyonunda yaygın ve önemli miktarlarda kullanılmaktadır (Kirk-Othmer, 1981).

Malik asidin sulu çözeltilerinden ekstraksiyonuna ilişkin literatürde belirtilen çok sayıda çalışmada, farklı organik çözücüler ve özellikle Tri-n-oktilamin, Alamin-336 gibi uzun zincirli tersiyer aminler kullanılmıştır (Chen, 1989; Bizek et al., 1993). Bu çalışmada ise, bir quarterner amonyum tuzu olan ve ticari adıyla Aliquat-336 olarak bilinen trikaprilmetilamonyumklorürün, karboksilli bir asit olan malik asidin ekstraksiyonunda göstereceği performans ortaya konulmaya çalışılmıştır. Aliquat 336, ekstraktan olarak son yıllarda özellikle Cl⁻, Br⁻, CrO₄⁻ gibi çeşitli anyonların, mineral asitlerin, organik asitlerin, enzimlerin ve hormonların ekstraksiyonunda yoğun bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca Mizelli ve Bart 1994 yılında Aliquat-336'yı siyanamid ve disiyanamid ekstraksiyonunda kullanmışlardır (Berta et al., 1994).

Ekstraksiyon işlemi, ekstraktı seyreltmek amacıyla kullanılan çözücülerin de ekstraksiyon gücü üzerinde etkili olduğu görülmüştür (Tung and King, 1994). Örneğin sitrik asidin aminle ekstraksiyonunda seyreltilmiş etkisini inceleyen bir çalışmada, özellikle fonksiyonel gruplara sahip seyreltilicilerin, aminin ekstraksiyon davranışını önemli ölçüde etkilediği belirlenmiştir. Bu ve benzeri çalışmalara göre primer asit-amin kompleksinin oluşumu durumunda proton donör olmayan benzen, toluen, ksilen ve MIBK gibi

çözücülerin ekstraksiyon ortamında agregasyona sebep olduğu ve ekstraksiyon gücünü olumlu yönde etkilediği görülmüştür (Bizek et al., 1993). Bunun yanında düz zincirli heptan, hekzan ve siklik yapıdaki siklohekzan gibi çözücülerin inert olmalarından dolayı ekstraksiyon gücüne önemli ölçüde etki etmedikleri görülmektedir (Hasdemir ve ark., 1998; İnci ve ark., 1998). Bu bilgiler ışığında çalışmada seyreltilici olarak alkan yapısında olan Heptan, aromatik yapıda olan Toluen, karma yapıda olan Kerosen, siklik yapıda olan Siklohekzan ve keton yapısında olan MIBK olmak üzere farklı fonksiyonel gruplara, dolayısıyla farklı kimyasal yapılara sahip çözücüler kullanılmıştır.

2. KURAMSAL

Ekstraksiyon, bir katı maddede veya bir sıvı içinde çözünmüş halde bulunan bir bileşeni, çözücü yada çözücü karışımı kullanmak suretiyle geri kazanma işlemidir. Ekstraksiyon işlemlerini genel olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Bunlar, katı-sıvı ekstraksiyonu ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak özetlenebilir.

Ekstraksiyonun dayandığı temel kanun Nernst Dağılım Kanunu'dur (Berkem ve ark., 1994). Buna göre, birbirinde çözünmeyen veya çok az çözünen iki sıvıya, bunlarda tamamen çözünebilir üçüncü bir madde ilave edilir ve karıştırılırsa, ilave edilen madde her iki faz arasında dağılıma uğrar. Verim hesaplamaları genel olarak dağılım katsayıları ile ifade edilir. Belirli bir sıcaklıkta dinamik denge kurulduktan sonra organik ve sulu fazlardaki ağırlıkça konsantrasyonlar sırasıyla C_E ve C_R ise, dağılım katsayısı;

$$D = \frac{C_E}{C_R} \quad (1)$$

şeklinde ifade edilir. Yine son yıllarda bilhassa karboksilli asitlerin aminlerle ekstraksiyonunda verim hesaplamaları, Yükleme Değerleri (Z) şeklinde ifade edilmektedir (Prochazka et al., 1994; F. Emo et al., 1998). Yükleme Değeri, birim ekstraktan başına, organik fazdaki asit miktarı olarak tanımlanabilir:

$$Z = \frac{\text{Organik Fazdaki Malik Asit Konsantrasyonu}}{\text{Organik Fazdaki Aliquat - 336 Konsantrasyonu}} = \frac{C_{MA,ext}}{C_{Aliquat336}} \quad (2)$$

Bir ekstraksiyon işlemi, gerek dağılım katsayılarının ve gerekse yükleme değerlerinin

mümkün olduğunca büyük olması arzu edilir.

3. DENEYSEL

3. 1. Kullanılan Reaktif ve Çözücüler

Bu çalışmada kullanılan Malik asit, Merck ürünü olup, ekstraktan olarak Aliquat-336 (Fluka), seyreltilici olarak da Heptan (Merck), Toluene (Carlo Erba), Kerosen (Tüpraş), Sikloheksan (Merck) ve MIBK (Merck) kullanılmıştır.

3. 2. Ekstraksiyon

Çalışmada öncelikle Malik asidin % 10.13'lük sulu çözeltisi hazırlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi için ekstraktan olarak kullanılan Aliquat-336'nın yukarıda bahsedilen 5 farklı çözücü ve 1 çözücü karışımı (MIBK/Heptan) içindeki 5 farklı konsantrasyondaki karışımları hazırlanmıştır. Organik ve sulu fazlar hacmen 1:1 oranında olacak şekilde erlenlere konularak ekstraksiyon işlemi yapılmıştır.

Ekstraksiyon işlemi, bir çalkalayıcı içinde oda

sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma süresi 6 saat olarak seçilmiş, numuneler karıştırmanın ardından 4-5 saat bekletilerek fazların tam olarak ayrılması sağlanmıştır. Organik ve sulu fazlardaki Malik asit tayinleri 0.1 N NaOH ile fenolftalein indikatörlüğünde titrimetrik olarak yapılmıştır (Apak, 1995).

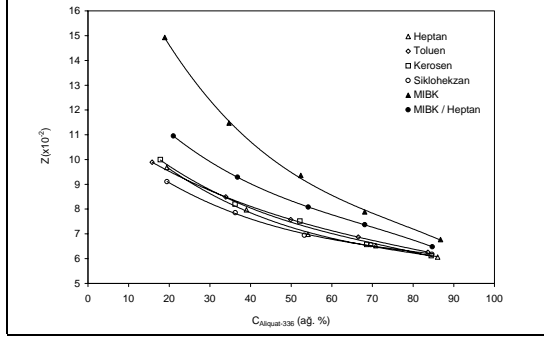
4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Malik asidin sulu çözeltisinden ekstraksiyonu için Aliquat-336'nın farklı kimyasal yapıdaki çözücüler içinde hazırlanmış çözeltileri kullanılarak yapılan denemeler sonucunda, her bir çözücü (veya çözücü karışımı) için elde edilen veriler Tablo 1'de verilmiştir. $C_{\text{Aliquat336}}$, organik fazdaki Aliquat-336 konsantrasyonunu; $C_{\text{MA,raf}}$ ve $C_{\text{MA,eks}}$, sırasıyla ekstraksiyon sonrası rafinat ve ekstrakt fazlardaki malik asit konsantrasyonlarını; Z, yükleme değerlerini; D de dağılıma katsayılarını ifade etmektedir.

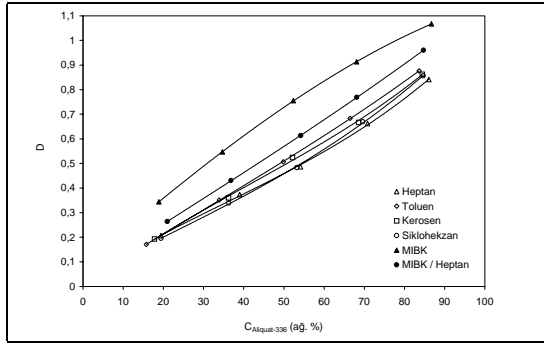
Tablo 1. Malik Asidin Aliquat-336 ile Ekstraksiyonuna Ait Veriler

| | $C_{\text{Aliquat-336}}$ (ağ. %) | $C_{\text{MA,raf}}$ (ağ. %) | $C_{\text{MA,eks}}$ (ağ. %) | Z ($\times 10^{-2}$) | D |
|-------------|----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------|-------|
| HEPTAN | 19.42 | 9.09 | 1.88 | 9.681 | 0.207 |
| | 39.00 | 8.34 | 3.11 | 7.974 | 0.373 |
| | 54.13 | 7.77 | 3.78 | 6.983 | 0.487 |
| | 70.81 | 6.98 | 4.62 | 6.525 | 0.662 |
| | 86.06 | 6.21 | 5.22 | 6.066 | 0.841 |
| TOLUEN | 15.77 | 9.14 | 1.56 | 9.892 | 0.171 |
| | 33.92 | 8.21 | 2.88 | 8.491 | 0.351 |
| | 49.88 | 7.46 | 3.78 | 7.578 | 0.507 |
| | 66.48 | 6.69 | 4.57 | 6.874 | 0.683 |
| | 83.65 | 5.98 | 5.24 | 6.264 | 0.876 |
| KEROSEN | 17.80 | 9.20 | 1.78 | 10.000 | 0.193 |
| | 36.20 | 8.24 | 2.97 | 8.204 | 0.360 |
| | 52.15 | 7.48 | 3.92 | 7.517 | 0.524 |
| | 68.58 | 6.76 | 4.51 | 6.576 | 0.667 |
| | 84.44 | 5.99 | 5.17 | 6.123 | 0.863 |
| SİKLOHEKZAN | 19.44 | 9.09 | 1.77 | 9.105 | 0.195 |
| | 36.26 | 8.42 | 2.85 | 7.860 | 0.339 |
| | 53.27 | 7.66 | 3.70 | 6.946 | 0.483 |
| | 69.63 | 6.83 | 4.57 | 6.563 | 0.669 |
| | 84.67 | 6.11 | 5.23 | 6.177 | 0.856 |
| MIBK | 18.89 | 8.20 | 2.82 | 14.929 | 0.344 |
| | 34.70 | 7.28 | 3.98 | 11.470 | 0.547 |
| | 52.35 | 6.49 | 4.90 | 9.360 | 0.755 |
| | 68.10 | 5.88 | 5.37 | 7.885 | 0.913 |
| | 86.73 | 5.50 | 5.87 | 6.768 | 1.067 |
| MIBK/HEPTAN | 21.00 | 8.73 | 2.30 | 10.952 | 0.264 |
| | 36.82 | 7.95 | 3.42 | 9.288 | 0.430 |
| | 54.21 | 7.15 | 4.38 | 8.080 | 0.613 |
| | 68.13 | 6.53 | 5.02 | 7.368 | 0.769 |
| | 84.74 | 5.72 | 5.49 | 6.479 | 0.960 |

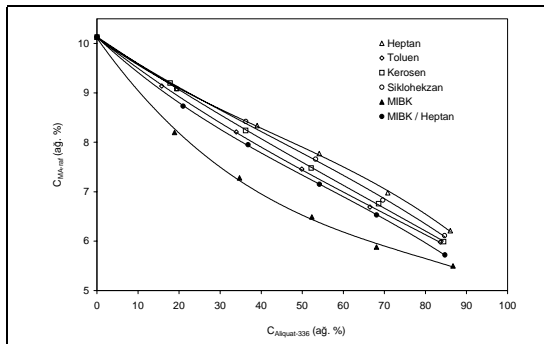
Yükleme değerlerinin, dağılma katsayılarının ve malik asidin rafinat fazdaki konsantrasyonlarının Aliquat-336 konsantrasyonuna ve kullanılan seyrelticilere bağlı olarak değişimi grafiksel olarak Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3’de gösterilmiştir.



Şekil 1. Malik asidin aliquat-336 ile ekstraksiyonunda farklı seyrelticilerle yükleme değerlerinin değişimi



Şekil 2. Malik asidin aliquat-336 ile ekstraksiyonunda farklı seyrelticilerle dağılma katsayılarının değişimi



Şekil 3. Seyreltici çözücülere ve aliquat-336 konsantrasyonuna bağlı olarak malik asidin rafinat fazdaki konsantrasyonunun değişimi

Şekil 1’e göre, MIBK haricindeki diğer çözücüler, Aliquat-336’nın yanında seyreltici olarak kullanıldığında, ekstraksiyon yükleme değerleri üzerine hemen hemen aynı mertebelerde etki etmektedirler. Kullanılan çözücülerin polarlığını

ifade eden dielektrik sabitlerini gösteren Tablo 2 incelendiğinde, bu çözücülerin farklı kimyasal yapılarda olmalarına rağmen- birbirlerine çok yakın polarlığa sahip oldukları ve dolayısıyla ekstraksiyon gücüne aynı mertebelerde etki ettikleri görülmektedir. Buna karşılık MIBK’un, diğer bütün çözücülerden daha iyi bir ayırma etkinliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum MIBK’un, çalışmada kullanılan çözücüler içerisinde en yüksek derecede polar olmasının bir sonucudur. Buna göre Malik asidin Aliquat-336 ile ekstraksiyonunda seyreltici olarak kullanılan çözücülerin kimyasal yapısından daha çok polarlıklarının etkin bir faktör olduğu belirlenmiştir.

Tablo 2. Kullanılan Seyreltici Çözücülerin Dielektrik Sabitleri

| | Heptan | Toluen | Kerosen | Sikloheksan | MIBK |
|-----------------------|--------|--------|---------|-------------|------|
| Dielektrik Sabiti | 1.9 | 2.4 | - | 2.0 | 13.1 |
| (ϵ), 20 °C | | | | | |

Ayrıca artan Aliquat-336 konsantrasyonları ile birlikte birim ekstraktan başına ekstrakte edilen asit miktarının ve dolayısıyla yükleme değerlerinin azaldığı da görülmektedir.

MIBK ve Heptan’ın hacmen 1:1’lik karışımı seyreltici olarak kullanıldığında elde edilen ayırma etkinliği, sadece MIBK ve sadece Heptan kullanılarak yapılan ekstraksiyonun etkinliğinin arasında bir değere sahiptir (Şekil 1).

Dağılma katsayıları incelendiğinde (Şekil 2), yine MIBK haricindeki çözücülerin hemen hemen aynı dağılma katsayısı değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Dağılma katsayısı değerleri organik fazdaki Aliquat-336 konsantrasyonu % 20’lerden % 85’lere çıktıkça 0.171 ile 0.950 arasında değişen değerler almaktadır.

Rafinat fazdaki malik asit konsantrasyonu ise, yukarıdaki sonuçlara paralel olarak, seyreltici olarak MIBK kullanılması durumunda en iyi sonuçları vermektedir (Şekil 3). Yine Şekil 2 ve 3’den de anlaşılacağı gibi, denemelerde kullanılan çözücülerin etkinliği MIBK hariç pek büyük değişim göstermemekle birlikte, azalan sırada;

MIBK > MIBK+Heptan > Toluen > Kerosen > Sikloheksan > Heptan

şeklinde sıralanabilir.

5. SEMBOLLER

$C_{Aliquat33}$: Organik fazdaki Aliquat-336 konsantrasyonu (ağ. %).

- C_E : Organik fazdaki ağırlıkça çözünen madde konsantrasyonu.
 $C_{MA,eks}$: Organik (ekstrakt) fazdaki Malik asit konsantrasyonu (ağ. %).
 $C_{MA,raf}$: Sulu (rafinat) fazdaki Malik asit konsantrasyonu (ağ. %).
 C_R : Sulu fazda ağırlıkça çözünen madde konsantrasyonu.
 D : Dağılım katsayısı.
 Z : Yükleme değeri.
 ϵ : Dielektrik sabiti
 μ : Dipol moment (debye)

*Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1009/250897.

6. KAYNAKLAR

- Apak, R. 1995. Temel Analitik Kimya, İ. Ü. Basımevi ve Film Merkezi, Üniversite Yayın No. 3859, Müh. Fak. Yayın No. 95, ISBN 975-404-372-8, İstanbul.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. 1994. Fizikokimya, İkinci Cilt, İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, ISBN 975-404-204-7, İstanbul.
- Bizek, V., Horacek, J. 1992. Mathematical Model of Citric Acid With Amine, Chem. Eng. Sci., 47, 1433 – 1440.
- Bizek, V., Horacek, J. and Kousova, M. 1993. Amine Extraction of Citric Acid: Effect of Diluent, Chem. Eng. Sci., 48, 1447 – 1457.
- Chen, F. 1989. Extraction of Lower Carboxylic Acids from Aqueous Solutions By Tri-n-Octylamine, J. Chem. Eng. Jpn., 22, 6 –11.
- F. Emo D., Van Halsema, Luuk A. M. Van der Wielen, Karel Ch. A. M. Luyben, 1998. The Modeling of Carbon Dioxide-Aided Extraction of Carboxylic Acids from Aqueous Solutions, Ing. End. Chem. Res., 37, 748-758.
- Galan, B., Urtiaga, A. M., Alonso, A. I., Irabien, J. A., Ortiz, M. I. 1994. Extraction of Anions with Aliquat-336: Chemical Equilibrium Modeling, Ind. Eng. Chem. Res., 33, 1765-1770.
- Hasdemir, İ. M., Bilgin, M., İnci, İ., Aydın, A. 1998. Tartarik Asidin Alamin-336 ile Ekstraksiyonunda Seyreltilmiş Etkisinin İncelenmesi, Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Cilt 2, 994-999.
- İnci, İ., Hasdemir, İ. M., Bilgin, M., Aydın, A. 1998. Laktik Asitin Yüksek Zincirli Aminlerle Ekstraksiyonunun İncelenmesi, Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Kitabı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Cilt 2, 1006-1011.
- Kertes, A. S. and King, C. J. 1986. Extraction Chemistry of Fermentation Product Carboxylic Acids, Biotechnol. Bioengng., 28, 269-282.
- Kirk-Othmer, 1981. Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Vol. 13, Wiley-Interscience Publication, United States of America, ISBN 0-471-02066-4.
- Prochazka, J., Heyberger, A., Bizek, V., Kousova, M., Volaufova, E., 1994, Amine Extraction of Hydroxycarboxylic Acids. 2. Comparison of Equilibria for Lactic, Malic, and Citric Acids, Ind. Eng. Chem. Res., 33 (6) 1565-1573.
- Tung, L. A., King, C. J. 1994. Sorption and Extraction of Lactic and Succinic Acids at $pH > pK_a$: 1. Factors Governing Equilibria, Ind. Eng. Chem. Res. 33, 3224-3229.