

## Yeşil Kimyasal Çözücüler

### Nükte Topraksever<sup>1</sup>

#### Özet

Son yıllarda, tehlikeli çözücülerin çevre üzerindeki etkisine ilişkin farkındalık önemli ölçüde artmıştır. Bu etkiyi azaltmak ve çevreyi korumak için birçok gelişme hayata geçirilmiştir. Bir gelişme, gelecek nesillerin ihtiyaçlarını etkilemeden mevcut nesillerin ihtiyaçlarını karşılıyorsa, sürdürülebilir olarak kabul edilir. Hem endüstriyel hem de laboratuvar ölçeğinde kimyasal faaliyetleri içeren teknolojiler, sürdürülebilirliği etkileyen ana faktörler olarak kabul edilir. Önemli hacimlerde tehlikeli kimyasalların kullanıldığı laboratuvar deneyleri gibi kimyagerlerin küçük ölçekli faaliyetleri bile, kimyasal atıkların kontrolsüz bir şekilde imha edilmesi durumunda çevreyi olumsuz yönde etkileme potansiyeline sahiptir.

Kimyasal faaliyetler (çevresel, biyolojik, klinik vb.) sonucu çevreyi ve doğrudan temas halinde olan kimyagerleri korumak için çeşitli önlemler geliştirilmiştir. “Yeşil kimya”, “çevreye zarar vermeyen kimya”, “temiz kimya” vb. gibi çeşitli terimler, kimyasal faaliyetlerin çevre dostu bir şekilde gerçekleştirilmesi ihtiyacını vurgulamak için tanımlanmıştır. Bu yaklaşımlar, reaktiflerin tüketimini ve atık oluşumunu en aza indirmeyi ve tehlikeli kimyasalları ortadan kaldırmayı hedefler. Bu çalışmada yeşil kimyanın 12 temel ilkesi ve bu ilkeler kapsamındaki yeşil çözücüler incelenmiştir.

### 1. Giriş

Kimyasal metotların geliştirilmesi ve doğrulanmasında bazı analitik parametrelerin (doğruluk, hassasiyet, tekrarlanabilirlik, basitlik, maliyet ve hız gibi) optimizasyonu gereklidir. Ancak, analizci güvenliği ve analitik yöntemlerin çevresel etkileri ile ilgili diğer hususlar genellikle dikkate alınmaz. Bazı durumlarda, analiz için kullanılan kimyasallar, tayin edilen türlerden bile daha toksiktir. Çevresel konular da dikkate alındığında, toksik çözücü ve reaktiflerin kullanımının yerine çevre dostu yöntemlerin geliştirilmesi

1 İstanbul Sağlık ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, nukte.topraksever@istun.edu.tr

ve tercih edilmesi sürdürülebilir ve sağlıklı bir yaşam için önemli bir konu haline gelmiştir.

Özellikle kimya alanında son yıllarda, laboratuvar proseslerinde meydana gelen atıkların kontrol edilmesi ve bu atıkların kentsel atıklara karışmasının önlenmesi için çalışmalar yapılmaktadır (Armenta vd., 2019).

Yeşil Kimya, “tehlikeli maddelerin kullanımını ve oluşumunu azaltmak veya ortadan kaldırmak için kimyasal ürün ve proseslerin tasarımı” olarak tanımlanmaktadır. Yeşil Kimya kavramı ilk olarak 1990’ların başında kullanılmıştır (Anastas & Eghbali, 2010). ABD, İngiltere ve İtalya’da yapılan yüzlerce program yeşil kimyanın uluslararası kabul görmesini ve sürdürülebilir tasarımın bilgilendirilmesinde önemli bir rol oynamıştır (Beach vd., 2009). Yapılan uygulamalar; ABD Başkanlık Yeşil Kimya Mücadelesi Ödülleri (1995), 1997 yılında kurulan Yeşil Kimya Enstitüsü ve 1999’da Royal Society of Chemistry’nin “Green Chemistry” dergisinin ilk cildinin yayınlanmasıdır.

Yeşil Kimya’da tasarım en önemli kavramdır. Tasarım, insan niyetinin bir ifadesidir ve tesadüfen yapılmaz. Yenilik, planlama ve sistematik anlayış içerir (Anastas & Eghbali, 2010). Bununla birlikte tasarım, mevcut bir probleme verilen cevap noktasında birçok farklı strateji içermektedir (Ardatürk, 2022). Yeşil Kimya’nın on iki ilkesi, sürdürülebilirlik hedefine ulaşmak için uygulanan “tasarım kuralları”dır. Yeşil Kimya yaklaşımında amaç, sürdürülebilirliği sağlamaktır. Bu yüzden, birçok endüstri sektöründe Yeşil Kimya uygulamaları kullanılmaktadır. Havacılık, otomotiv, kozmetik, elektronik, enerji, ev ürünleri, ilaç ve tarımda yeşil kimya teknolojilerin başarılı uygulamalarının yüzlerce örneği vardır (Anastas & Eghbali, 2010).

## 2. Yeşil Kimyanın On İki İlkesi

Yeşil kimyanın on iki ilkesi 1998’de Paul Anastas ve John Warner tarafından yayınlanmıştır. Bu ilkeler, kullanılan hammadde, ürün ve reaktiflerin güvenliği, toksisitesi ve biyolojik olarak parçalanabilirliği süreçlerine uygulanan yeni kimyasal ürün ve proses tasarımı için yol gösterici bir çerçevedir (Abdussalam-Mohammed vd., 2020).

### 2.1. Atık Önleme

Yeşil kimyanın ilkelerinden ilki atıkların önlenmesidir. Atık oluşuktan sonra temizlemektense atık oluşumunu engellemek daha sağlıklı bir yoldur. Gerçek değeri olmayan herhangi bir maddenin üretilmesi veya kullanılmayan enerjinin kaybı israftır. Atıklar farklı şekillerdedir ve toksisitesine, miktarına ve salınma şekline bağlı olarak çevreyi farklı şekillerde etkileyebilirler. 1992’de

Roger Sheldon günümüzde yaygın olarak kullanılan E-faktörü veya çevresel etki faktörü kavramını bulunmuştur. Bu kavram, ürünün kilogramı başına üretilen atık miktarını ölçmeye yardımcı olur ve üretim sürecinin çevresel kabul edilebilirliğini değerlendirmede kullanılır (Sheldon, 2018). Bu ilke, Amerika Birleşik Devletleri'nde her yıl yaklaşık 12 milyar ton atık veya insan sağlığı ve çevre için yaklaşık 300 milyon ton tehlikeli atık üretildiğinden dolayı uygulanmaktadır. Toplam tehlikeli atığın %70'ini oluşturan ve metanol ve ksilen içeren en yüksek organik atığı kimya endüstrisi üretmektedir. Toksik reaktifler ve çözücüler kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonucu meydana gelen ürünler de yüksek toksisitede olmaktadır. Kimya endüstrisi ve kimyasal madde üreticileri toksik atıklar ile ilgili ciddi önlemler almamaktadır, yeşil kimya bu toksik atıkların oluşumunu durdurmak ve kontrol edilebilmek için oldukça önem kazanmıştır (Abdussalam-Mohammed vd., 2020; Ivanković, 2017; Tang vd., 2005).

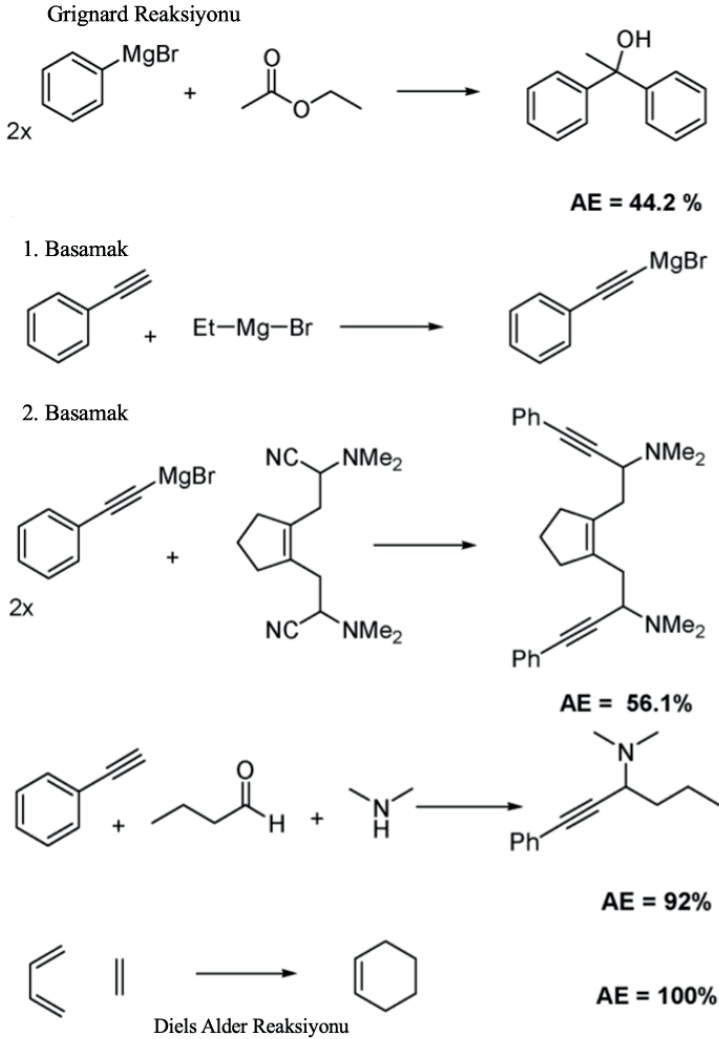
## 2.2. Atom Ekonomisi

Barry Trost 1990 yılında, sentetik verimlilik kavramını tanımlamıştır, atom verimliliği olarak da bilinen atom ekonomisi (AE), ham madde kullanımını en üst düzeye çıkarmayı hedeflemektedir (Trost, 1991). İdeal bir reaksiyonda oluşan ürün, reaktantların tüm atomlarını içermektedir. Atom ekonomisi (AE), istenen ürünün molekül ağırlığının reaksiyonda kullanılan tüm reaktantların moleküler ağırlıklarına oranı olarak ölçülür.

$$AE = \frac{\text{Ürün molekül ağırlığı}}{\text{Reaktant molekül ağırlığı}}$$

Meydana gelen bir reaksiyonun veriminin ne kadar yüksek olduğunu hızlı bir şekilde değerlendirmeye yönelik teorik bir değerdir (Anastas & Eghbali, 2010).

Bu kavramı açıklamak için Şekil 1'deki reaksiyonlar incelendiğinde; organik sentezdeki önemi nedeniyle bilim camiasının takdirini kazanan Grignard reaksiyonu, metal reaktant kullanımı ve Grignard reaktifinin ayrı hazırlanması gerekliliği nedeniyle zayıf bir atom ekonomik reaksiyondur. Propargilik amin tipi yapı oluşturmak için Grignard reaktifi uygulandığında, AE değeri %56'dır. Her iki reaksiyonda da hammaddenin neredeyse yarısının kayıp olduğu görülmektedir. Son iki reaksiyon incelendiğinde AE değerlerinin sırasıyla %92 ve %100 olduğu görülmektedir. Diels-Alder reaksiyonları siklo katılma reaksiyonları arasında en yeşil reaksiyon türlerindedir (Anastas & Eghbali, 2010).



Şekil 1. Atom ekonomisi ve örnekleri

### 2.3. Daha Az Tehlikeli Kimyasal Sentez

Var olan yeşil tepkimelere ek olarak son yıllarda bazı yeni tepkimeler geliştirilmiştir. Kademeli veya tandem reaksiyonları metatezi, C-H aktivasyonu ve enzimatik reaksiyonlar, organik kimyagerlerin kullanabileceği toksik olmayan ve daha verimli reaksiyonlardır (Abdussalam-Mohammed vd., 2020). Toksik kimyasallar yerine biyolojik enzimler kullanıldığında birçok endüstriyel süreç daha temiz ve ucuz hale gelmiştir (Sheldon, 2018).

## 2.4. Güvenli Çözücüler

Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücüler, zararsız hale getirilmelidir. Örneğin, kromatografik ayrımlarda çevre kirliliğine neden olacak miktarlarda çözücü kullanılmaktadır. Geleneksel organik çözücülerin çoğu, toksik, yanıcı ve aşındırıcıdır (Ivanković, 2017). Bu yüzden çevre dostu çözücülerin geliştirilmesi gerekmektedir. Güvenli çözücüler, sentez sürecini kısaltmalı ve mümkün olduğunca yardımcı kimyasalların kullanımını azaltmalı ya da kullanılan yardımcı kimyasalların zararsız olmasını sağlamalıdır. Yeşil kimya ilkelerine göre, proseslerde, çalışan, çevre güvenliği ve proses sürdürülebilirliği için organik çözücüler yerine uygun ikameler seçilmelidir. Bu çözücüler, fiziksel ve kimyasal olarak kararlı, düşük uçuculuğa sahip, kullanımı kolay ve kolaylıkla geri dönüştürülebilir özelliklere sahip olmalıdır. Çözücüler, yeşil kimya araştırmalarının en aktif alanıdır (Ivanković, 2017; Madhavan Nampootheri vd., 2010).

Çözücüler, sentez ve proseslerde boşa harcanan kimyasallar olduğu için yeşil kimyadaki en önemli zorluklardan biridir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için kimyagerler daha güvenli çözümler aramaya başlamıştır. Bunların bazıları; çözücüsüz sistemler, su, süper kritik akışkanlar ve iyonik sıvılardır (Abdussalam-Mohammed vd., 2020; Anastas & Eghbali, 2010).

Herhangi bir kimyasal reaksiyonda çözücü kullanmamak yeşil kimya uygulamaları için en iyi sonuçtur, çünkü yardımcı bir kimyasalın reaksiyondan uzaklaştırılması için ekstra zaman alıcı basamaklar ve enerji gereklidir. Ayrıca, kullanılan reaktiflerin fiziksel özelliklerine ve istenilen reaksiyonun sonucuna bağlı olarak, reaksiyonun çözücü olmadan gerçekleşmesini sağlamak için yeni tasarlanmış kimyasal sistemlere ihtiyaç vardır.

Su, gezende en bol bulunan moleküldür ve toksik olmayan bir çözücü olarak kullanılabilir. Bu nedenle su ortamında gerçekleşen reaksiyonların önemli avantajları vardır. Bunlar;

- Toksik olmadığı için herhangi bir tehlike oluşturmaz ve büyük ölçekli reaksiyonlarda faydalı bir çözücü olarak kullanılabilir.
- Birçok organik madde suda çözünmediği için, hidrofobik etki sonucu daha kolay ayırma ve daha hızlı reaksiyonlar elde edilebilir. Su ortamında gerçekleştirilen Diels-Alder reaksiyonu, çözücü olarak suyun kullanıldığı önemli örneklerden biridir.

## 2.5. Daha Güvenli Kimyasallar Tasarlamak

Kimyasal ürünlerin toksisitesi azaltılırken, işlevselliğini kaybetmeyecek şekilde tasarlanmalıdır. İşlevsellik ve verimliliği korunurken, toksisiteyi en aza

indirmek, daha güvenli ürün ve prosesler tasarlamamanın en zor kısımlarından biridir. Bunu elde edebilmek için yalnızca kimya bilimi değil, toksikoloji ve çevre bilimi multidisipliner olarak çalışmalıdır. Ayrıca, güvenli kimyasallar üretme hedefi, optimum performans ile kimyasal ürün arasındaki dengedir ve toksisite ve tehlikenin mümkün olan en düşük seviyede olmasını hedefler (Sheldon, 2018).

## 2.6. Enerji Verimliliğini Arttırmak

Petrol hammaddelerinin tükenmesi ve enerji tüketiminin artması nedeniyle enerji verimli prosedürlerin geliştirilmesi ve yenilebilir enerji kaynakları arayışı ortaya çıkmıştır. Kimyasal prosedürlerin enerji gereksinimleri sonucu ortaya çıkan ekonomik ve çevresel etkileri bilinmelidir. 1973'te meydana gelen petrol krizi ile üretim sürecindeki her kJ'lik enerjiden yararlanmak için enerji tasarrufunun sağlandığı süreçlerin geliştirilmesi başlamıştır.

Kullanılmayan enerji de atık olarak kabul edilir. Bu yüzden, yoğun enerji kullanımı içermeyen kimyasal reaksiyonların tasarımı tercih edilir. Bunun bir örneği, bir kimyasal reaksiyonun oda sıcaklıklarında meydana gelebilmesi için uygun reaktantlar seçerek enerji kullanımını düşürmektir. Kimyasal bir sistemin enerji verimliliğini arttırmak, çözüm yollarından yalnızca biridir. Diğer bir yol alternatif enerji kaynakları bulunmasıdır. Yenilebilir enerji kaynakları, güneş enerjisi (termal ve fotovoltaik), rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, hidroelektrik ve hidrojen yakıt hücreleridir.

Yeşil kimya ile ilgilenen bilim insanları, yenilebilir enerji kaynaklarını, enerji verimli reaksiyonlarda ve kimyasal sistemlerin tasarımında kullanmaktadır.

Güneş enerjisi, dünyadaki birinci sürdürülebilir enerji kaynağıdır ve petrole alternatif olarak kullanılabilir. Güneş enerjisini voltaik enerjiye dönüştürmek için kimyasal prosesler tasarlamak oldukça zordur. Ayrıca, organik, inorganik ve hibrit güneş pilleri yüksek enerji verimlerine sahiptir. Bu hücrelerin temel prensibi, kullanılan malzemenin güneş enerjisinden fotonik enerjiyi absorbe etme yeteneğidir. Absorbsiyon, iletilebilen ve elektronik akım üretebilen uyarılmış durumların oluşumuna neden olur (Abdussalam-Mohammed vd., 2020).

## 2.7. Türevlerin Azaltılması

Bloklayıcı gruplar, fiziksel ve kimyasal süreçlerin geçici modifikasyonu gibi türevlendirme işlemleri azaltılmalıdır ya da mümkünse kaçınılmalıdır, çünkü bu tür adımlar ekstra reaktif kullanımına ve atık üretmeye neden olur. Olabildiğince biyolojik sentez kullanılmalıdır (Anastas & Eghbali, 2010; Ivanković, 2017).

## 2.8. Kataliz

Katalitik reaktifler, sitokiyometrik reaktiflerden üstündür. Atık oluşumu, sitokiyometrik miktarlarda reaktiflerin kullanımına bağlıdır (Anastas & Eghbali, 2010; Ivanković, 2017). Çevre koruması için, kataliz ilkesi, daha az enerji kullanımını sağlayan, organoklorlu bileşiklerin kullanımından kaçınan, daha az atık meydana getiren ve biyolojik olarak parçalanabilen katalizörlerin kullanımını gerektirir. Ayrıca, biyo-kataliz, doğal veya modifiye edilmiş enzimlere dayalı biyomimetik bir yaklaşım olduğu için yeşil kimyanın bir örneğidir. Hem saflaştırılmış enzimlerin doğrudan kullanımını hem de tasarlanmış canlı organizmalar tarafından gerçekleştirilen reaksiyonları içerir. Ortam sıcaklığı ve atmosfer basıncında reaksiyon meydana gelebileceğinden, reaksiyon koşulları da oldukça yeşil kimyaya uygundur.

Ek olarak, biyolojik olmayan katalizörlere kıyasla biyokatalizörler, reaksiyon hızı, düşük maliyet, katalitik seçicilik gibi avantajlara sahiptir, ancak, ısı duyarlılığı ve zayıf stabilite eksiklikleri vardır (Anastas & Eghbali, 2010).

## 2.9. Biyolojik Bozunma

Kimyasal ürünler, çevre için herhangi bir tehlikeye neden olmadan zararsız bozunma ürünlerine ayrılacak şekilde tasarlanmalıdır. Amaç, zararlı maddelerin oluşumunun önlenmesi ve geri dönüşüm kullanarak elde edilen atıkların mümkün olduğunca üretime geri döndürülmesidir. Çevre kirliliği sorunlarına karşılık biyobozunur malzeme ve kimyasal tasarlamak kolay bir iş değildir. Dallanmış zincirler, halojenli kısımlar, kuarterner karbonlar, üçüncül aminler ve bazı heterosiklik bileşiklerin kullanımından kaçınmak sürdürülebilirliği arttırabilir. Öte yandan, esterler, amidler gibi fonksiyonel gruplar çevresel olarak bozunabilir ürünlerin tasarlanmasına yardımcı olabilir (Anastas & Eghbali, 2010).

## 2.10. Analiz

Yeşil analitik kimya, daha az atık üreten, çevre ve insan sağlığı için daha güvenli olan analitik prosedürlerin kullanılması olarak tanımlanabilir (Anastas & Eghbali, 2010; Keith vd., 2007). Yeşil analitik kimyanın amacı, analitleri atık üretmeden tayin etmektir. Analitik kimya ile ilgili çevresel konular analitik süreç ile ilgilidir ve analitik aparatların imalatında kullanılan ürünlere dikkat edilmelidir. Yeşil kimya ile ilgilenen araştırmacılar, kullandıkları maddelerin toksisitesi ve olası çevresel etkilerini bilmelidir. Örneğin, civa elektrotları genellikle elektrokimya için kullanılmaktadır, bu elektrotlar yerine nanotüpler ve nanofiberler gibi karbon bazlı elektrotlar kullanılabilir (Anastas & Eghbali, 2010; Rocha vd., 2001).

### 2.11. Kaza önleme

Kimyasal reaksiyonda kullanılan maddeler, yayılma, patlama ve yangın gibi kimyasal kaza olasılığını en aza indirecek şekilde seçilmelidir. Organik çözücüler yerine süper kritik CO<sub>2</sub> kullanımı (toksik ve patlayıcı olmayan, çevre dostu olan) örnek olarak verilebilir. Güvenlik, kabul edilebilir risk düzeyine ulaşılarak bilinen tehlikelerin kontrolü olarak tanımlanır ve kişisel koruyucu donanım kullanımı ile güvenlik sağlanabilir. 1990 yılındaki kimyasal kaza önleme ve temiz hava kanunu değişikliklerine göre kazaları önlemek, tehlikelerin belirlenmesi ile başlar (Anastas & Eghbali, 2010).

Aşk kanalı ve Bhopal gibi kazaları önlemek için, kimyasalların ve proseslerin tasarımında toksisite, patlama ve yangınlık gibi fiziksel ve küresel tehlikeler ele alınmalıdır. Bu kaza bilim camiasına bir ilk hatırlatma olmalıdır. Çünkü hala birçok kimyasal ciddi tehlikelere neden olabilmesine rağmen, daha güvenli olanla değiştirilmek yerine kullanılmaya devam etmektedir (Abdussalam-Mohammed vd., 2020).

### 2.12. Yenilenebilir Hammaddelerin Kullanımı

Yeşil kimyanın ilkelerinden biri, ekonomik ve teknik olarak kabul edilebilir olduğu durumlarda yenilebilir hammadde kullanımınıdır. Örneğin, plastik malzemeler yerine yenilebilir hammaddeler kullanılmalıdır ve bu malzemelerin çöpe atılması uygundur. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanabilen plastik malzemelerin üretimine ilgi artmaktadır. Biyobozunur ambalajların gıda endüstrisinde kullanımı atık yönetimi ve geri dönüşüm açısından önemli bir konudur. Gıda ve enerji kaynaklarına yönelik küresel talebin yanında, politika ve mevzuat değişiklikleri de dahil olmak üzere birçok faktör, biyolojik olarak parçalanabilen ambalajların gelişmesini etkiler (Ivanković, 2017).

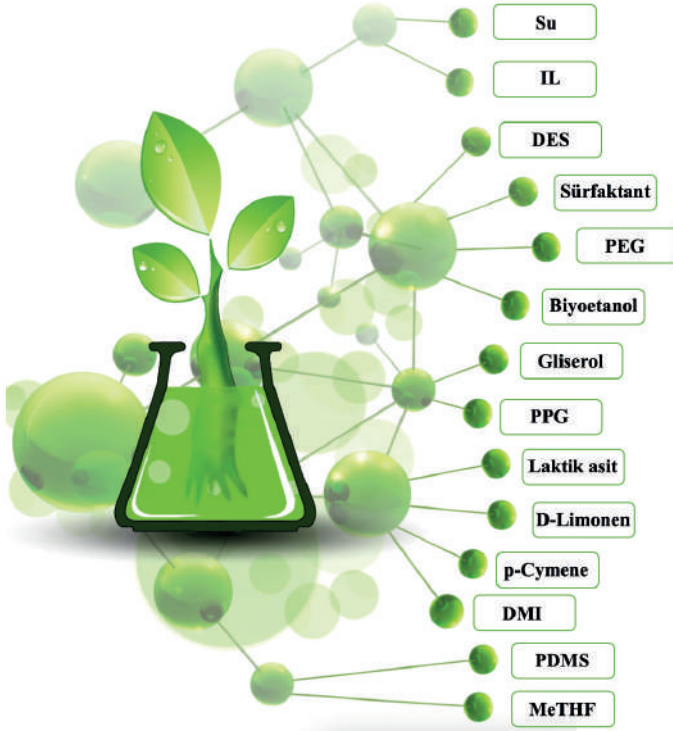
Son yıllarda, yakıtlar, kimyasallar ve yenilebilir hammaddelerden elde edilen malzemelerin üretiminde önemli bir ilerleme kaydedilmiştir. Örneğin, biyoplastiklerin kullanılması sonucunda, enerji tüketimi ve CO<sub>2</sub> emisyonları olumlu yönde etkilenmiştir. Dünya çapında bir şirket olan Coca Cola, %30 polietilen (PE) karışımlarında şişeler üretiyor, ancak Amerikan şirket mısır ve nişastadan elde edilen dekstrozun fermentasyonu ile laktik asitten elde edilen laktik asit polimerleri (LAP) üzerinde çalışmaktadır (Madhavan Nampoothiri vd., 2010).

## 3. Yeşil Kimyasallar ve Çözücüler

Eskiden kimyada yüksek verimler elde etmek için sentetik klasik prosedürler, kullanılmaktaydı, ancak bu prosedürlerin çevresel etkileri yeşil



kimya ortaya çıktığından beri özellikle dikkate alınmaya başlamıştır. Yeşil kimya, daha sürdürülebilir prosedürler geliştirmeyi, her türlü kimyasalla temas halinde olan profesyoneller ve genel halk için riskleri en aza indirmeyi amaçlar. Yeşil kimya, insan sağlığı ve çevre üzerindeki olumsuz etkileri önlemek için yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesine odaklanmıştır. Son yıllarda, endüstride ve laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan birçok organik çözücünün yerine daha güvenli, daha az toksik, çevre üzerinde daha az etkili ve mümkün olduğunda yenilenebilir kaynaklardan elde edilen reaktiflerle ilgili birçok çalışma yapılmaktadır (Şekil 2).



Şekil 2. Yeşil Kimyasallar

### 3.1. Yeşil Çözücü Olarak Su

Son yıllarda araştırmacılar organik reaksiyonlarda kullanılan organik çözücülerin yerine su kullanılması ile ilgili çalışmalar yapmaktadır. Su, toksik olmayan, güvenli, çevre dostu ve ucuz bir çözücüdür. Çözücü olarak suyun kullanıldığı bir reaksiyon gerçekleştirilmesinin iki yolu vardır, homojen karışımlarda ya da iki fazlı emülsiyonlarda direk çözücü ve diğer çözücülerle karıştırılarak kullanılabilir. “sulu reaksiyonlar” su içinde ya da

sulu süspansiyonlar içinde bir emülsiyon oluşturarak gerçekleşir. Bu tip reaksiyonlar, organik çözücülerle gerçekleşen reaksiyonlar ile kıyaslandığında hızlı bir reaksiyon ivmesi gösterir, sudaki reaktifler kısmen veya tamamen çözünür. Yapılan çalışmalara rağmen su halen tam olarak birçok toksik organik çözücünün yerine kullanılamamaktadır (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.2. İyonik Sıvılar (IL)

İyonik sıvılar, organik veya inorganik bir anyon ve büyük bir organik katyondan oluşan, erime sıcaklıkları 100 °C'nin altında olan organik tuzlardır (Krossing vd., 2006).

İyonik sıvıların, uçucu olmama, düşük yanıcılık, termal kararlılık (yaklaşık 300 °C), çeşitli bileşikler için güçlü çözüme gücü ve yüksek iyonik iletkenlik gibi özellikleri vardır. Sonuç olarak iyonik sıvılar geleneksel organik çözücülere alternatif olarak kullanılmaktadır. Çevreye zehirli buharlar yaymadıkları için çevre dostu çözücüler olarak kabul edilirler. Öte yandan, toksik olabilirler ve tehlikeli atık oluşturabilirler, bu nedenle “yeşil” tanımı iyonik sıvılar için biraz tartışmalıdır. İyonik sıvıları içeren araştırmalar, giderek daha biyolojik olarak parçalanabilir ve daha az toksik formülasyonların kullanımına doğru ilerlemektedir (Ghandi, 2014).

En çok çalışılan iyonik sıvılar, bromür, asetat, klorür, bis (triflorometilsülfonil) imid, tetrafloroborat ve heksaflorofosfat anyonlara bağlı, piridinyum, pirolidinyum, imidazolium, fosfonyum ve tetraalkilamonyum bazlı katyonlardan oluşur (Palumbo vd., 2017). İyonik sıvılar, destekli sıvı membran ekstraksiyonu, sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon ve dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (DLLME) gibi ekstraksiyon prosedürlerinde kullanılmıştır (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.3. Derin Ötektik Çözücüler (DES)

Derin ötektik çözücüler ilk kez 2001 yılında Abbot ve çalışma arkadaşları tarafından tanımlanmıştır. Geleneksel olarak kullanılan uçucu organik çözücülere alternatiflerdir. Buna ek olarak, organik asitler, amino asitler, şekerler, alkol ve kolinyum türevleri gibi doğal bileşiklerden üretildikleri için iyonik sıvılar için sürdürülebilir yeşil ikame olarak kabul edilirler (Smith vd., 2014)

Geleneksel organik çözücülere yeşil bir alternatif, Derin Ötektik Çözücüler (DES)'dir. IL, 20. yüzyılın ilk yıllarında Walden tarafından ilk kez bildirilen, uçucu olmayan tuz benzeri çözücülerin başka bir sınıfıdır. Hem IL hem de DES organik ve/veya inorganik katyonlar ve anyonlardan hazırlanabilir, ancak DES iyonik olmayanlardan da elde edilebilir, bu nedenle

IL olarak kabul edilmez (Kohli, 2018). Tablo 1, her iki tip arasındaki temel farklılıkları göstermektedir. DES'ler IL ile karşılaştırıldığında DES'ler çevre dostu çözücülerdir (Calvo-Flores & Mingorance-Sánchez, 2021).

DES'ler, genellikle oda sıcaklığına çok yakın erime noktasına sahip bir ürün vermek üzere iki veya daha fazla katının bir kombinasyonu ile hazırlanır. Düşük toksisite ve uçuculuk, çeşitli sıcaklıklardaki dikkate değer termal kararlılık, düşük uçuculuk, düşük buhar basınçları ve ayarlanabilir polaritelere sahiptirler ve çoğu biyolojik olarak parçalanabilir. Diğer bir özellikleri de hazırlanmasının kolay ve ucuz olmasıdır (Santana-Mayor vd., 2021; Smith vd., 2014).

DES'ler dört ana gruba ayrılır:

\* Tip I: Kuaterner amonyum tuzu ve metal klorürden oluşurlar ve metal halid/imidazolyum tuz sistemlerine benzer olarak kabul edilebilirler (Calvo-Flores & Mingorance-Sánchez, 2021).

\* Tip II: Kuaterner amonyum tuzu ve metal klorür hidrattan hazırlanırlar. Birçok hidratlı metal tuzunun nispeten düşük maliyeti ve hava/nemden doğal olarak etkilenmemeleri, endüstriyel proseslerde kullanımlarını uygun hale getirir (Abbott vd., 2004).

\* Tip III: Kuaterner amonyum tuzu ve bir hidrojen bağı donörü (HBD) den oluşurlar. Tip III'te kolin klorür ve HBD'ler, metal ekstraksiyonu ve organik sentez gibi birçok uygulama için yaygın olarak kullanılmaktadır (Zhekenov vd., 2017).

\* Tip IV: Metal klorür ve HBD'den oluşurlar. Bu sıvıların hazırlanması basittir ve suyla reaksiyona girmez; birçoğu biyolojik olarak parçalanabilir ve nispeten düşük maliyetlidir (Abbott vd., 2014).

Tablo 2, her türden bazı DES örneklerini göstermektedir (Calvo-Flores & Mingorance-Sánchez, 2021).

Tablo 1. DES ve IL karşılaştırması

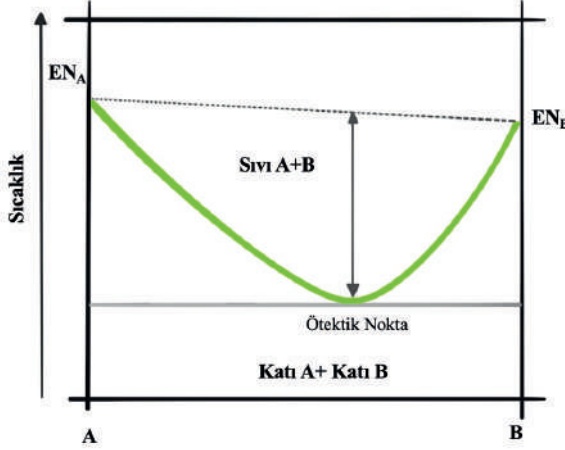
Derin Ötektik Çözücü	İyonik Likit
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Biyolojik olarak parçalanabilir ve non-toksik</li> <li>• Yüksek iletkenlik</li> <li>• Uygun maliyet</li> <li>• Viskozite uygun iyonik çözücülerle karıştırılarak düşürülebilir</li> <li>• Düşük maliyetli başlangıç bileşenlerinin karıştırılarak sentezi</li> <li>• İlave saflaştırma basamağı gerektirmez</li> <li>• Genellikle, neme duyarlı değildir hassasiyetleri yoktur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Her zaman çevre dostu değildirler, toksik olabilirler</li> <li>• İletkenlikleri orta yüksekliktedir</li> <li>• Pahalı ve geri dönüştürülebilir değildirler</li> <li>• Yüksek viskozite</li> <li>• Karmaşık sentez ve saflaştırma basamakları</li> <li>• Saflaştırma gerekebilir.</li> <li>• Neme duyarlıdır, kuru veya inert koşullar gereklidir</li> </ul>

Tablo 2. DES sınıflandırması ve örnekleri

Tip	Formül	M/Z	Örnek
Tip I – Organik tuz/ İnorganik tuz	$Kat^+X^- + zMCl_x$	M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In	ChCl/CoCl <sub>2</sub>
Tip II – Organik tuz/ Hidratlı inorganik tuz	$Kat^+X^-/zMCl_yH_2O$	M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe	ChCl/CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O
Tip III – Organik tuz/ Hidrojen donörü	$Kat^+X^-/RZ; MCl_x/$ RZ	M=Al, Zn; Z=CONH <sub>2</sub> , OH, CO <sub>2</sub> H	ChCl/üre
Tip IV – Al, Zn klorür/ Hidrojen donörü	$MCl_x/zRZ$	M=Al, Zn; Z=CONH <sub>2</sub> , OH	ZnCl <sub>2</sub> /üre

Derin ötektik çözücüler, Lewis veya Bronsted asitleri ve bazları olarak tanımlanabilecek katı maddelerin karışımları ile hazırlanır. Bileşenlerden biri hidrojen bağı alıcısı, diğeri ise hidrojen bağı vericisi olarak işlev görür. DES hazırlamak için başlangıç maddesi olarak çeşitli anyonik ve/veya katyonik türler kullanılabilir. Karıştırıldığında, bu bileşikler kendilerini oluşturan

maddelerden daha düşük erime noktasına sahiptirler. Böylece, bir termal denge süreci boyunca, iki katı madde ötektik sıcaklıklarda bir sıvı faz oluşturur (Şekil 3) (Calvo-Flores & Mingorance-Sánchez, 2021; Marcus, 2019).



Şekil 3. DES erime diyagramı

Bir reaksiyon kabına uygun miktarda katı eklenerek çok kolay hazırlanırlar, daha sonra ısıtılır ve renksiz bir sıvı olana kadar karıştırılırlar. Prosedür çok basittir ve yan ürün üretmez, bu nedenle atık olmadığından çevre dostu bir sentez olarak kabul edilebilir (Milani vd., 2020).

Ötektik noktaya karşılık gelen molar oran ve her bileşenin doğasına göre sıcaklık değişkendir. Böylece aynı bileşenlerle birden fazla DES tipi elde etmek mümkündür. İkili DES, en çok çalışılan ve kullanılan sistemlerdir, ancak üçlü DES'lerin tasarımı, sentezi, kullanımları ve uygulamaları da mevcuttur (Boldrini vd., 2022).

DES'in en iyi bilinen örneklerinden biri, kolin klorür ve ürenin (ChCl:Üre) 1:2 (mol:mol) oranında oluşturduğu ötektiktir. Bu DES 120 °C'lik bir erime noktasına sahiptir, her iki bileşen ayrı ayrı sırasıyla 302°C ve 133°C erime noktalarına sahiptir (Abbott vd., 2003).

Farklı molar oranlara sahip derin ötektik çözücü örnekleri Tablo 3'te verilmiştir. Başlangıç maddelerinin (HBD ve HBA) °C cinsinden erime noktaları (MP) ve elde edilen derin ötektik karışım tarif edilmektedir (Calvo-Flores & Mingorance-Sánchez, 2021). Doğal Derin Ötektik çözücüler, sürdürülebilirlik konseptini geliştirmek için tasarlanan diğer

bir DES kategorisidir (Paiva vd., 2014). Bu yeni derin ötektik çözücü sınıfı, düşük sitotoksisiteye sahip biyolojik olarak uyumlu maddelerin doğal kaynaklarından hazırlandıkları için metal içermeyen malzemelerdir. Elektrokimya, organik sentez, biyokataliz, gıda biliminde ekstraksiyon ve çeşitli alanlarda umut verici bir geleceğe sahipler (Santana-Mayor vd., 2021).

*Tablo 3. HBA, HBD ve DES örnekleri ve erime noktaları (°C)*

HBA	HBD	MP HBA	MP HBD	HBA:HBD
ChCl	Üre	300	133	1:2
ChCl	Gliserol	300	17.8	1:2
ChCl	Gliserol	300	17.8	1:3
ChCl	Benzoik Asit	300	122	1:1
ChCl	Okzalik Asit	300	190	1:1
ChCl	Ksilitol	300	96	1:1
MePPh <sub>3</sub> Br	Gliserol	232	17.8	1:2
MePPh <sub>3</sub> Br	Gliserol	232	17.8	1:4
MePPh <sub>3</sub> Br	Gliserol	232	17.8	1:5
MePPh <sub>3</sub> Br	Etilen Glikol	232	-12.9	1:5

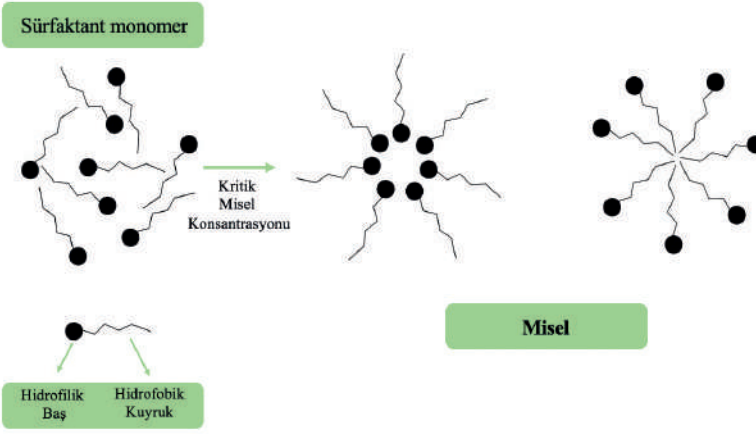
DES'ler, ayrı bileşenlerinkinden daha düşük erime noktası sağlayan iki katının karıştırılmasıyla oluşturulur. Bu düşüş, hidrojen bağı donörü ve tuz arasındaki etkileşimden kaynaklanır. Bilinen tüm DES'lerin erime noktaları 150 °C'nin altındadır.

Tablo 3'te, belirli bir HBA (hidrojen bağı akseptör) (ChCl) türü için, belirli bir erime noktası ile DES'leri elde etmek için HBD'yi (hidrojen bağı donör) uygun şekilde seçmenin önemli olduğu gözlemlenebilir, böylece karboksilik asitler gibi HBD kullanıldığında, oda sıcaklığında sıvı DES elde edilebilir (G. García vd., 2015; Gurkan vd., 2019).

Bir çözücünün yeşil karakteri hakkında iki temel soru vardır: toksisite ve biyolojik olarak bozunabilirlik. DES'lerin toksisitesi iyonik sıvılar ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde daha azdır (Halder & Cordeiro, 2019). NADES'ler (Doğal DES), başlangıç maddelerinin doğal olması nedeniyle, genellikle DES'lerden daha az toksiktirler ve çoğu biyolojik olarak parçalanabilir (Hayyan vd., 2016).

### 3.4. Sürfaktantlar ve Hidrotroplar

Sürfaktantlar, molekülde hem hidrofobik hem de hidrofilik kısımlar içeren amfifilik kimyasallardır ve hem sulu hem de organik fazlarda çözünürler. Suda, yüzey aktif madde moleküllerinin konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonunun (CMC) üzerine çıktığında, moleküller, polar olmayan zincirlerin miselin merkezinde olduğu, polar başların su ile temas halinde olduğu misel formlarında düzenlenir. Diğer yandan, yüzey aktif madde molekülleri, polar olmayan ortamda, ters miseller oluşturarak yapının merkezindeki kutup başlarıyla düzenlenir (Şekil 4) (Aly & Górecki, 2020).



Şekil 4. Sürfaktant ve Misel Yapıları

Yüzey aktif maddeler, tek tabaka veya çift tabaka oluşturan inorganik yüzeyler üzerine adsorbe edilebilir. Tek tabaka düzeneğinde, bir iyonik yüzey aktif maddenin baş grupları, zıt yüklü mineral oksit yüzeyine (silika, titanyum oksit veya alümina) çekilir ve bir hemimisel ile sonuçlanır. İki tabakalı veya admisel agregasyonunda, yüzeye adsorbe edilen tek tabakanın polar olmayan zincirleri ile çözeltide bulunan yüzey aktif madde molekülleri arasındaki etkileşim yoluyla tek tabakanın üstünde ikinci bir tabaka oluşur. Bu düzenlemede, yüzey aktif madde moleküllerinin polar başları su ile temas halindeyken, polar olmayan zincirler, içinde organik moleküllerin çözülebileceği bir organik çekirdek oluşturur (Moradi & Yamini, 2012). Hemimisellerin veya admisellerin oluşumu pH'a, yüzey aktif madde konsantrasyonuna ve çözeltinin iyonik gücüne bağlıdır. Katı yüzeylere adsorbe edilen yüzey aktif maddeler, çoklu bileşiklerin ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Hashemi vd., 2018; Aly & Górecki, 2020).

Amfifilik yeşil çözücüler olan hidrotroplar, sulu çözeltilerdeki hidrofobik bileşikleri misel çözünürlüğünden başka yollarla çözerler. Tipik olarak hidrofobik kısım ve hidrofilik baştan oluşurlar. Yüzey aktif maddelere benzerler; bununla birlikte, hidrofobik kısım, kendiliğinden toplanma yoluyla bir misel oluşturamayacak kadar küçüktür (Nagarajan vd., 2016). Minimum hidrotrop konsantrasyonu (MHC) olarak bilinen belirli bir konsantrasyonda hidrotroplar toplanabilir. Bu, sulu fazda hidrofobik bileşiklerin çözünürlüğünü artırır. Hidrotroplar toksik değildir, ucuzdur ve kimyasal olarak inerttir ve bu nedenle bazı bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılırlar (Kunz vd., 2016).

### 3.5. Sıvı Polimerler

Bazı inert polimerler, inorganik reaksiyonlarda uçucu organik bileşiklerin (VOC'ler) alternatifi olarak kullanılabilir (Calvo-Flores vd., 2018). Polietilen glikol (PEG) ve yapısal olarak benzer polipropilen glikol (PPG), en çok çalışılan sıvı polimerlerdir (LP). Sıvı polimerler, ihmal edilebilir uçuculuğa sahiptir. PEG ve PPG, kişisel bakım ürünlerinden gıda katkı maddelerine kadar uzanan ticari uygulamalarla hem kimya hem de biyolojide kullanımları olan polimerlerdir (Clarke vd., 2018).

#### 3.5.1. Polietilen glikol (PEG)

PEG, 300 ile 10.000.000 um arasında değişen moleküler ağırlık aralığında bulunan etilen oksidin polimerizasyonu ile elde edilen bir bileşik ailesidir. Farklı geometrilerde farklı PEG formları mevcuttur: en yaygın olanı doğrusal olmakla birlikte, birkaç zincir bir çekirdek gruba bağlandığında dallı olarak da elde edilebilir. PEG'ler su, metanol, etanol, asetonitril, benzen ve diklorometan gibi birçok organik çözücüde çözünür, heksan ve dietil eterde çözünmez. PEG'ler çok düşük toksisite göstermektedir, bu nedenle birçok farmasötik preparatta ve kozmetikte kullanılmaktadırlar. PEG, yüzey aktif maddeler, yağlayıcı kaplama, boyalar gibi çeşitli ürünlerde veya sanat eserlerinin ve antikaların restorasyonu ve korunmasında kullanılır. PEG, çok iyi bilinen bir faz transfer katalizörüdür ve hem reaksiyon ortamı hem de gaz kromatografisi için sabit faz olarak ucuz, toksik olmayan ve çevre dostu bir çözücüdür. PEG, aminlerin ve tiyollerin konjuge alkenlerinin eklenmesi ve Suzuki, Stille, Sonogashira, Hiyama veya Heck reaksiyonu gibi birçok karbon-karbon bağı oluşturma reaksiyonu gerçekleştirilebilir (Calvo-Flores vd., 2018).

PEG, reaksiyon ortamı olarak kullanılmak üzere yüksek sıcaklıklar veya yardımcı çözücüler (genellikle su) gerektiren düşük erime noktalı mumsu bir katı haline gelir. 600 Da'nın altında PEG, saf haliyle bir çözücü olarak



kullanılabilir (Mansour vd., 2015). 800 Da'nın üzerinde, PEG'ler, eter gruplarının ve terminal hidroksil grubunun hidrasyonu nedeniyle suda yüksek oranda çözünür. Düşük moleküler ağırlıklı PEG, terminal OH gruplarının yoğunluğundaki etkili bir artış nedeniyle daha fazla çözünür. PEG, sulu çözeltilerde gerçekleştirilebilecek reaksiyonların aralığını artırarak, daha geniş bir organik substrat yelpazesinin çözünmesini kolaylaştırarak sulu çözeltilerin polaritesini etkili bir şekilde düşürür. PEG, petrokimya endüstrisinin bir yan ürünü olan etilen glikolden üretilir (Zhu vd., 2016). Selüloz, ksilitol ve sorbitol gibi şekerlerden etilen glikol üretimi, şekerlerin hidroksil gruplarını koruyarak atom açısından ekonomik ve sürdürülebilirdir. Şeker kamışı atığı gibi tarım ürünlerinden elde edilen PEG ticari olarak kullanılmaktadır (Sun & Liu, 2011).

### 3.5.2. Polipropilen glikol (PPG)

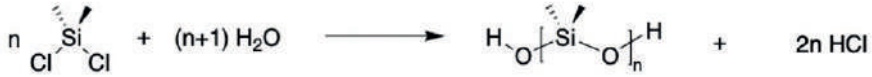
PPG, 2-metil-oksiiranın ve fonksiyonelleştirilmiş bir glikolün polimerizasyonuyla sentezlenen propilen glikolün bir polieteridir (Herzberger vd., 2016). PPG'ler, 200 ila 6000 uma arasında moleküler kütleyle sahip renksiz viskoz sıvılardır. Polipropilen glikol veya PPG terimi, genellikle bir uç hidroksil grubu olan, düşük ile orta değerler arasında molar kütleyle sahip polimerlerdir. Polipropilen oksitler, uç grupların polimer özellikleri üzerinde hiçbir etki yaratmadığı yüksek molar kütleli polimerler için kullanılır ("MAK Values 2012 (PDF komplett)", 2012).

PEG'ye benzer bir şekilde, PPG de bir yeşil çözücü olarak sınıflandırılmaktadır. Birçok poliüretan formülasyonunda, reoloji düzenleyicilerde, yüzey aktif maddelerde, ıslatma maddelerinde, ısı transfer maddelerinde, deri terbiyesinde, boya topları imalatında olmak üzere birçok proste bileşen olarak bulunur. Kozmetik preparatların üretiminde moleküler ağırlığı 1200 um'nin üzerinde olan PPG'ler kullanılmaktadır (Calvo-Flores vd., 2018). Bazı sentetik kimyasal çalışmalarda da PPG çözücü olarak kullanılmıştır. Örneğin, Leininger vd., saf PPG ve PPG/su karışımlarını SN1, SN2 ve Diels-Alder reaksiyonlarında reaksiyon ortamı olarak kullanmıştır. Çevreye zarar vermeyen bu prosesler birçok kimyasal reaksiyon için yeşil alternatifler sunmaktadır (Calvo-Flores vd., 2018; Leininger vd., 2003).

PEG biyolojik olarak kolayca bozunabilir; bununla birlikte, PPG biraz daha düşük biyolojik olarak parçalanabilirliğe sahiptir ve her iki polimer de moleküler ağırlıkları arttıkça daha az biyolojik olarak parçalanabilir hale gelir. Aynı zamanda bir dizi organik çözücüde çözünür, ancak heksan ve  $scCO_2$  gibi polar olmayan organik çözücülerde çözünmez (Clarke vd., 2018).

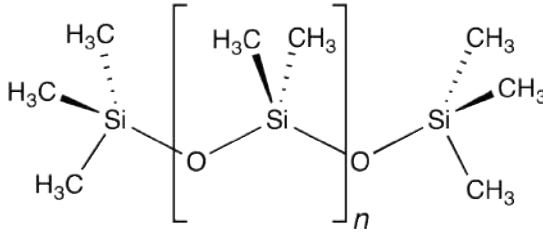
### 3.5.3. Polidimetilsiloksan (PMDS)

Polidimetilsiloksan (PDMS), organo silikon polimerdir. PDMS ayrıca dimetikon olarak da adlandırılır ve silikon yağı (polimerize siloksan) türlerinden biridir. PDMS, aşağıdaki net reaksiyonla dimetildiklorosilandan sentezlenir (Şekil 5).



Şekil 5. PDMS Sentezi

Şekil 6'daki n için ortalama değer, 90 ile 410 arasında değişmektedir.



Şekil 6. PDMS yapısı

PDMS renksiz, viskoz, inert, non-toksik ve yanıcı olmayan bir maddedir. PDMS suda ve etanolde çözünmez, karbon tetraklorür, benzen, kloroform, dietil eter, toluen ve diğer organik çözücülerde çözünür.

PDMS uygulama alanları; köpük önleyici ajan, gıda, kontakt lenslerde ve tıbbi cihazlarda, ayrıca şampuanlarda (dimetikon saç parlak ve kaygan hale getirir), gıdada (köpük önleyici madde), kalafatlamada, yağlayıcılarda ve ısıya dayanıklı karolarda bulunur. PDMS, göğüs implantlarında dolgu sıvısı olarak da kullanılmıştır, ancak bu uygulama güvenlik sorunları nedeniyle önemli ölçüde azalmıştır (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.6. Biyolojik Bazlı Çözücüler

Yeşil kimyanın ana hedeflerinden biri, yenilebilir kaynakları yenilebilir olmayanlardan daha iyi kullanmaktır. Şirketler ve bu konuda çalışma yapan araştırmacılar, biyokütleden biyoyakıt ve kimyasal üretmek için çalışmalar yürütmektedir. Bu çalışmalar sonucunda, değerli kimyasallar, yakıt ve diğer malzemelerin üretilmesi konusunda önemli ilerleme kaydedilmiştir

(Calvo-Flores vd., 2018; Carpenter vd., 2014). Günümüzde, petrokimya endüstrisine alternatif olarak bitkisel yağlar ve alglardan biyodizel, şeker ve lignoselülozdan alkol, ligninden polimer, tavuk tüyünden elektronik malzemeler gibi yakıtlar elde etmek mümkündür. Organik çözücüler özelliklerinden dolayı bu konuda yetersiz olduğu için son yıllarda biyokütleden elde edilen biyoçözücülerin endüstriyel ve laboratuvar ölçekli kullanımı için yeni yöntemler geliştirilmektedir.

Biyoçözücüler, mısır, buğday veya pancar gibi karbonhidrat bakımından zengin tarımsal ürünlerden veya atık olarak kabul edilen organik maddelerden elde edilebilir.

Biyokütleden çözücü hazırlamanın üç yolu vardır;

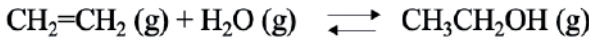
- Fermentasyon,
- Biyokütle türevlerinin kimyasal dönüşümü,
- Diğer proseslerden oluşan atık malzemelerin kullanılmasıdır (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.6.1. Biyolojik Bazlı Alkoller

Endüstride ve laboratuvarlarda birçok alkol yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alkoller hem petrokimya endüstrisindeki prosedürlerden hem de yenilebilir kaynaklardan elde edilebilir. Bunlar biyolojik bazlı alkoller olarak tanımlanmaktadır ve basit alkoller, glikoller ve polioller bu sınıfa dahildir (Calvo-Flores vd., 2018).

#### 3.6.1.1. Biyoetanol

Biyokütle fermantasyonundan elde edilen etanol, en çok kullanılan biyobazlı kimyasallardan biridir ve biyoetanol olarak adlandırılır (Manochio vd., 2017; Taherzadeh vd., 2014). Petrokimya endüstrisinde, Şekil 7'de verilen reaksiyona göre etanol elde edilir (Calvo-Flores vd., 2018).



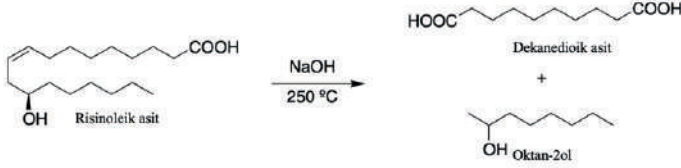
Şekil 7. Petrokimya endüstrisinde etanol sentezi

Biyoeanol şeker kamışı, şeker pancarı, mısır, melas, patates ve buğday, arpa, yulaf ve pirinç gibi nişastalı malzemeler, tarımsal atıklar ve odunsu malzemeler gibi lignoselülozik hammaddelerden üretilebilir. Üretim prosesi, önışlem, hidroliz ve fermentasyon basamaklarını içermektedir (Rudolf vd., 2009).



### 3.6.1.3. Oktan-2-ol

Oktan-2-ol, düşük toksisiteye sahip renksiz yağlı bir C8 sıvı alkoldür (sıçanlarda oral LD>3.2 g kg<sup>-1</sup>). Bu biyobazlı alkol, hint yağının ana bileşeni olan risinoleik asidin parçalamaya işlemiyle üretilir (Şekil 9).



Şekil 9. Biyobazlı oktan-2ol üretimi

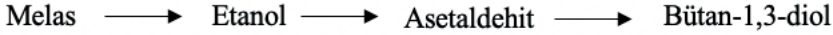
Oktan-2-ol, birçok reçine (izosiyanat, kısa alkid, epoksi vb.), boya, kaplama veya yapıştırıcılar için endüstriyel yeşil çözücü olarak ve nadiren minerallerin ekstraksiyon işlemlerinde kullanılır. Ayrıca köpük azaltıcı ve yağlayıcılar için katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Oktan-2-ol, esterlerin (akrilatlar, adipatlar, maleatlar, sebakatlar, palmitatlar, miristatlar), polyesterlerin, ketonların (2-oktanon), etoksillenmiş yağların hazırlanmasında, koku ve aroma üretiminin sentezinde kimyasal bir ara maddedir (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.6.1.4. Propan-1,3-diol (PDO)

PDO, yüksek kaynama noktası (210 °C) gösteren su ile karışabilen renksiz, viskoz bir sıvıdır. Yapıştırıcı, laminat, kaplama, kalıp, alifatik polyesterler ve kopolyesterlerin (poli trimetilen tereftalat) üretiminde kullanılır. PDO, çeşitli kozmetik, kişisel bakım ve temizlik ürünlerine dönüştürülür. PDO, petrokimya endüstrisinde propilen veya etilen oksit gibi diğer maddelerden üretilir. Bununla birlikte, son yıllarda şirketler mısır gibi yenilenebilir hammaddeler kullanarak PDO'nun biyolojik üretimine yatırım yapmaktadır. Biyo-bazlı PDO, petrol hammaddeleri yerine bitki kaynaklı glikoz kullanılarak tescilli bir fermantasyon işlemiyle DuPont tarafından üretilmektedir (Y. Sun vd., 2014).

### 3.6.1.5. Bütan-1,3-diol

Bütan-1,3-diol (1,3-bütlen glikol), kokusuz, viskoz, tahriş edici olmayan, antimikrobiyal etki gösteren ve çok düşük toksisite gösteren bir çözücüdür (sıçanlarda oral LD 18.610 mg kg<sup>-1</sup>). Melas gibi yenilenebilir başlangıç maddelerinden elde edilebilir (Şekil 10).



*Şekil 10. Bütan-1,3-diol üretimi*

Bütan-1,3-diol, tat ve koku gibi uçucu bileşikleri stabilize ettiği için çoğunlukla gıda aroma maddelerinde çözücü olarak, ayrıca antimikrobiyal özelliklerinden dolayı kozmetik ve farmasötiklerde stabilizatör olarak kullanılır. Bütan-1,3-diol, belirli poliüretan ve polyesterlerin üretiminde ara madde görevi görür (Calvo-Flores vd., 2018; Jiang vd., 2014).

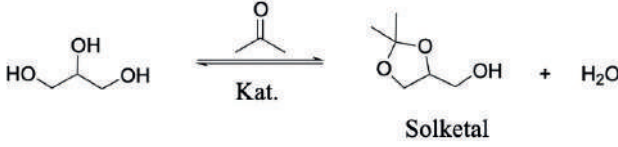
#### 3.6.1.6. Gliserol

Gliserol, doğal olarak oluşan toksik olmayan bir maddedir. Son yıllarda, biyodizel üretimi için atık olarak gliserol üretilmektedir. Saf gliserol, 290 °C kaynama noktasına sahip, renksiz ve tatlı bir tadı olan viskoz bir sıvıdır. Gliserol, gıda endüstrisinde katkı maddesi, nemlendirici, koruyucu veya tatlandırıcı olarak ve birçok farmasötik üretim ve kozmetikte kullanılır (Tan vd., 2013). Gliserol, kimya endüstrisinde kimyasal madde üretimi için de önemli bir hale gelmiştir (Pagliaro vd., 2007).

Gliserol, toksik değildir (sıçanlarda oral LD 12.600 mg kg<sup>-1</sup>), biyolojik olarak parçalanabilir ve özel bir kullanım önlemi veya depolama gerektirmeyen yanıcı olmayan bir maddedir, normal atmosfer basıncı altında uçucu değildir ve yüksek kaynama noktasına sahiptir (290 °C). Gliserol birçok inorganik tuz, asit, baz, enzim ve bazı geçiş metal kompleksleri için çözücü olarak kullanılabilir. Polaritesine rağmen, suda zayıf şekilde karışabilen organik bileşikler çözebilir. Reaksiyon ortamında su, dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) gibi çözücülere benzer ve reaksiyon ürünlerinin basit sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile elde edilmesini sağlar. Gliserol, geleneksel VOC'ler ile düşük bir çözünürlük gösterir ve birçok durumda bazı ILLere benzer özellikler gösterir, ancak daha düşük fiyata (Díaz-Álvarez vd., 2014; Pagliaro vd., 2007).

#### 3.6.1.7. Solketal

Gliserol asetal veya ketal türevleri çözücü özellikleri göstermektedir. Gliserolün (2,2-dimetil-1,3-dioksolan-4-il)metanol) izopropilden asetal türevi solketal olarak bilinir ve asidik kataliz altında gliserol ve asetonan hazırlanabilir (Şekil 11) (J. I. García vd., 2010; Mota vd., 2010).



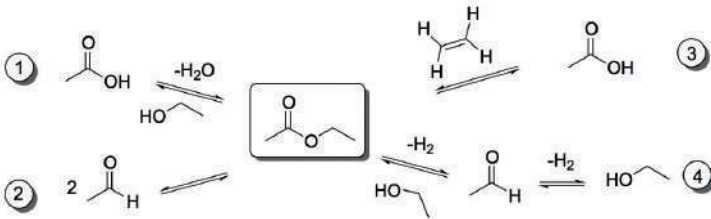
Şekil 11. Solketal sentezi

Solketal, su ile benzer yoğunlukta ( $1.063 \text{ g mL}^{-1}$ ) suda çözünür, renksiz ve kokusuz bir sıvıdır. Solketal, yüksek kaynama noktası ( $188 \text{ }^\circ\text{C}$ ), düşük buhar basıncı ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve  $0.16 \text{ Torr}$ 'da) ve çok düşük toksisiteye sahiptir ( $\text{LD } 507 \text{ g kg}^{-1}$ ). Solketal, boya uygulamalarında çözücü, mürekkep, temizlik ürünleri, soğutucu maddeler, ilaçlar ve böcek ilaçları vb. için kontrollü dağıtım sistemleri gibi endüstriyel ürünlerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Solketalin reaksiyon ortamı olarak kullanımı, asidik ortamda az kararlı olmaları nedeniyle oldukça sınırlıdır, ancak nötr veya bazik ortamlarda kullanılabilir (Mota vd., 2010; Ozorio vd., 2012).

### 3.6.2. Biyobazlı Esterler ve İlgili Bileşikler

#### 3.6.2.1. Etil Asetat

Etil asetat, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, kromatografik ayırmalar, organik sentez ortamı ve birçok ürün için başlangıç maddesi gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılan organik bir çözücüdür. Baskı mürekkepleri, vernikler, yapıştırıcılar veya araba bakım kimyasalları gibi bazı ticari ürünlerde etil asetat bulunmaktadır, bununla birlikte emaye, plastik veya kauçuk üretiminde de kullanılır. Etil asetat, gıda endüstrisinde esans, aroma ve parfümlerin hazırlanmasında veya ilaç endüstrisinde birçok ürünün saflaştırılmasında uygulanır. Etil asetatın ana üretim yöntemleri (i) esterifikasyon, (ii) asetaldehit kondenzasyonu, (iii) etilen ilavesi ve (iv) etanol dehidrojenasyonudur (Şekil 12).

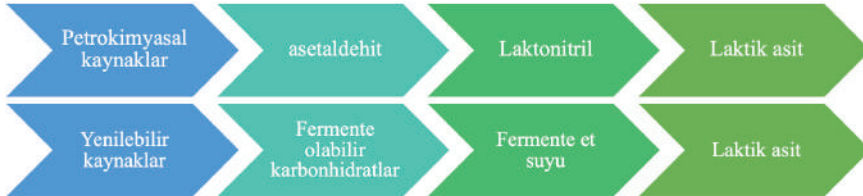


Şekil 12. Etilasetat üretimi

Etanol dehidrojenasyonu, 250 °C'nin altındaki yüksek sıcaklıklarda bakır katalizör ile gerçekleştirilir. Dehidrojenasyon yan ürünleri arasında dietil eter, asetaldehit ve aldol ürünleri bulunur. Son yıllarda etil asetat, geleneksel çözücülere kıyasla daha düşük toksisitesi ve tehlikesi nedeniyle daha çevreci bir alternatif olarak kabul ediliyor. Benzen veya metil etil keton ve etil asetat/ etanol karışımlarının yerini alabilir ve ayrıca kromatografik ayırmalarda diklorometana yeşil bir alternatif olarak kullanılabilir (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.6.2.2. Laktik asit ve Laktat

Laktat türevleri yeşil çözücü olarak oldukça büyük bir potansiyel göstermiştir. Laktatlar, boya, zambak, yağ, deterjan gibi ticari ürünlerde toluen, aseton veya ksilen gibi geleneksel çözücüler için iyi ikamelerdir, laktik asitten elde edilirler ve düşük toksisiteleri nedeniyle gıda katkı maddesi olarak da kullanılabilirler. Laktik asit, ilk kez 1780'de ekşi süttten izole edilen bir moleküldür. 1856'da Pasteur, laktik asit oluşumundan sorumlu *Lactobacillus* bakterisini keşfetmiştir. Laktik asidin endüstriyel üretimi 1895 yılında Alman "Boehringer Ingelheim" şirketi tarafından başlamıştır. Laktik asit, kimyasal veya biyoteknolojik işlemlerle üretilebilir (Şekil 13) (Ghaffar vd., 2014).



Şekil 13. Laktik asit üretimi

Laktik asit, çok düşük toksisiteye sahip (sıçanlarda oral LD 3543 mg kg<sup>-1</sup>) düşük erime noktalı bir maddedir (53 °C). Bu nedenle, birçok kişisel bakım ürününün bir bileşeni olarak pH düzenleyici, nemlendirici veya cilt aydınlatıcı olarak kullanılabilir. Öte yandan, laktik asit sentetik kimyada önemli bir rol oynar. Birçok önemli kimyasalın sentezi için kullanılır. (Dusselier vd., 2013).

Etil, propil ve butil laktat gibi düşük moleküler ağırlıklı alkollerin laktik asit esterleri yeşil çözücüler olarak kabul edilir. Biyolojik olarak parçalanabilirler, yüksek kaynama noktası, düşük yüzey gerilimi ve düşük buhar basıncı özelliklerinden dolayı endüstriyel kullanımları mevcuttur. Böylece boya, vernik, zambak, yağ, deterjan, gıda katkı maddeleri, kozmetik,

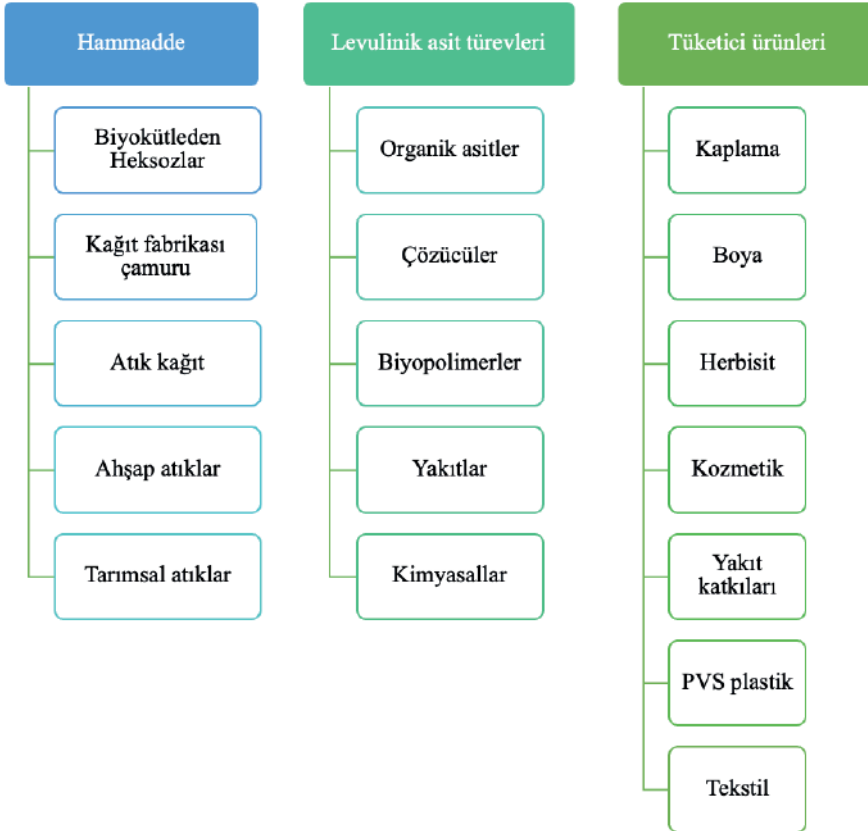


ilaç vb. ürünlerin bileşeni olarak uygulanmaktadır. Etil laktat en çok kullanılan esterdir. Biyolojik kaynaklardan üretilir ve laktik asidin kaynağı olan mikroorganizmaya bağlı olarak S veya R izomeri olabilir. 151–155 °C'lik kaynama noktası, aseton, ksilen, metil etil keton (MEK), toluen veya diğer zararlı çözücülerin yerini almasına izin verir (Calvo-Flores vd., 2018).

### 3.6.3. Esterler ve İlgili Bileşikler

#### 3.6.3.1. Levulinik Asitten $\gamma$ -Valerolakton ve 2-Metil-THF

$\gamma$ -Valerolakton ve 2-metil-THF, levulinik asitten (4-okso-pentanoik asit) üretilen alternatif çözücülerdir. Levulinik asit, biyoyakıtların ve diğer birçok kimyasalın üretiminde kullanılan lignoselülozdan üretilen biyobazlı bir üründür. Şekil 14, levulinik asit üretim yöntemlerini ve kullanım alanlarını göstermektedir (Climent vd., 2014).



Şekil 14. Levulinik asit üretim metodları ve kullanım alanları



2-MeTHF, toluene benzer özellikler göstermektedir, bu yüzden organometalik bileşikler ve metal hidritler, organokatalitik reaksiyonlar, biyotransformasyonlar ve lignoselülozik maddelerin işlenmesinde 2-MeTHF kullanılabilir (Calvo-Flores vd., 2018).

#### 3.6.4. Karbonhidratlardan Elde Edilen Yeşil Çözücüler: Cyrene, Dimetilizosorbozit (DMI)

Dihidrolevoglukozenon (siren), atık selülozdan iki aşamada elde edilebilen biyo-bazlı bir çözücüdür ve ticari olarak mevcuttur (Şekil 17) (Sherwood vd., 2014).



Şekil 17. Siren sentezi

Siren, sülfolan, DMF veya NMP (N-metilpirolidin) gibi dipolar aprotik çözücülere alternatif olarak bazı reaksiyonlarda başarılı bir şekilde kullanılan kiral dipolar aprotik çözücüdür. Zayıf asitlerin varlığında nispeten kararlıdır ve yükseltgeyicilerin varlığında kararsızdır. Siren, levoglukozenon bileşikler ailesine aittir (Alves Costa Pacheco vd., 2016).

İzosorbid dimetil eter (dimetil izosorbid), çok düşük akut toksisiteye sahip olduğu ve D-glikoz hidrojenasyonu ile üretilen D-sorbitol gibi yenilenebilir bir hammaddeden sentezlendiği için yeşil bir çözücü olarak düşünülebilir (Tundo vd., 2010). DMI, yüksek bir kaynama noktası (235 °C) ve organik bileşiklerden daha fazla suya afinitesi nedeniyle ihmal edilebilir bir biyobirikim gösterir. Yüksek kaynama noktası nedeniyle, DMSO veya DMF gibi geleneksel yüksek kaynama noktalı çözücülerin ikamesidir (Aricò & Tundo, 2016).

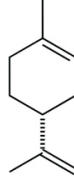
### 3.7. Endüstriyel Biyobozunur Çözücüler

Çözücüler, çözücü (saf veya karışım) olarak kullanılan sayısız madde ve uygulamaları ile endüstride en çok kullanılan ürün ailelerinden biridir. Yaygın endüstriyel çözücüler hem insanlar hem de çevre için tehlikelidir. Dünyanın her yerinde mevcut olan düzenleyici yasalar, insanlara ve çevreye yönelik riskleri azaltmak için yaygın endüstriyel çözücüler için uygun ikamelerin kullanılmasını teşvik etmektedir. Piyasada klor gibi tehlikeli maddeler

içermeyen, biyolojik olarak kolayca parçalanabilen birçok endüstriyel çözücü bulunmaktadır (Cheremisinoff & Archer, 2003).

### 3.7.1. D-Limonen

Limonen (Şekil 18), iki stereoizomeri olan kiral siklik terpendir.

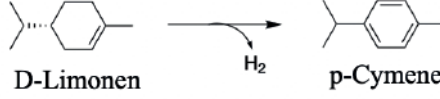


Şekil 18. D-Limonen yapısı

R izomeri en bol olanıdır ve güçlü bir portakal kokusuna sahiptir (genellikle D-limonen olarak adlandırılır). D-Limonene, portakalların kabuklarından elde edilen renksiz bir sıvı siklik terpendir. Toksik olmayan bir madde olan D-Limonene, FDA (Food and Drug Administration) tarafından genel olarak güvenli olarak kabul edilir ve bu nedenle gıda ile temas uygulamalarında kullanım için onaylanmıştır. US EPA tarafından da inert bir bileşen olarak onaylanmıştır. Kolayca temin edilebildiği için gıda ve kozmetik endüstrisinde aroma olarak ve temizleyiciler için birçok formülasyonda yıllardır kullanılmaktadır. D-Limonen biyolojik olarak parçalanabilir özelliğinden dolayı çevre dostudur ve ozon tabakasına zarar veren kimyasallar içermez. D-Limonen, temizlik amacıyla çözücü olarak giderek daha fazla kullanılmaktadır ve doğal ürünlerin ekstraksiyonunda DCM, toluen veya heksan gibi çözücülerin yerine kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Chemat vd., 2012).

### 3.7.2. p-Cymene

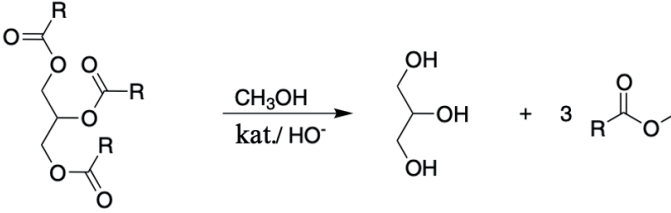
p-Cymene, kokuların, tatlandırıcıların, herbisitlerin, farmasötiklerin ve p-kresolün sentezi için endüstriyel bir ara madde görevi gören doğal olarak oluşan aromatik bir organik bileşiktir. p-Cymene, hafif hoş bir kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. p-Cymene, geleneksel hazırlanması, bir asit katalizörü olarak  $AlCl_3$  veya izopropil alkol ile toluen kullanılarak benzenin metil ve izopropil halojenürler ile Friedel-Crafts tarafından alkilasyonuna dayanır. Bununla birlikte, p-cymene limonenden sıralı izomerizasyon (Şekil 19) ve limonenin dehidrojenasyonu ile de elde edilebilir (Clark vd., 2012; Martín-Luengo vd., 2008).



*Şekil 19. D-Limonenden p-Cymene eldesi*

### 3.7.3. Metil Soyatlar

Metil soyatlar, bazik kataliz altında soya yağının metanol ile transesterifikasyonu ile elde edilen yağ asidi metil esterleridir (Şekil 20).



*Şekil 20. Metil soyat sentezi*

Aslında metil soyatlar, endüstriyel çözücü olarak yakıt yerine kullanılan biyodizeldir. Bu biyobazlı çözücü, biyolojik olarak parçalanabilmesi, düşük VOC'ler üretmesi ve insanlar için toksik olmaması nedeniyle yeşil çözücü özellikleri gösterir, bu nedenle Tehlikeli Hava Kirlenici (HAP) olarak listelenmez. Tek başına veya ticari formülasyonların bir parçası olarak tüm yüzeylerdeki kiri, tozu ve yağı temizlemek için çok amaçlı temizleyici veya yağ çözücü olarak kullanılabilir. Örneğin, duvarlardaki grafiti, işlenmemiş beton yüzeylerden toprağı veya motor gibi endüstriyel parçaları temizler. Toksik olmayan bir kimyasal olarak metil soyatlar, ellerdeki yağ, kir, boya ve mürekkebi sabun kullanmadan güvenli bir şekilde susuz olarak çıkarmak için kullanılabilir ve ekstraksiyon işlemleri için de çalışılmaktadır (Rajagopal, 2014; Srinivas vd., 2009).

## 3.8. SONUÇ

Kimya sektörünün geleceği tasarlanırken karşılaşılan bilimsel soru, kimya endüstrisi ürünlerinin gerekli olup olmayacağı değildir, asıl soru, sürdürülebilir bir Dünya için ihtiyaç duyulan sentetik kimyasalların karakteri, doğası ve üretim süreçlerinin ne olacağıdır. Günümüzde kimya sektöründe,

çoğunlukla fosil ve doğası gereği sonlu olan reaktiflerin üretim zincirine iletildiği hammaddeler kullanılmaktadır. Bu işlemlerin birçoğu, özellikle ürün karmaşıklığı arttıkça amaçlanan üründen daha yüksek oranlarda atık üretir.

Kimya endüstrisi ürünlerinin sağladığı birçok işleve duyulan ihtiyaç göz önüne alındığında, iki soru önemlidir;

- i- Performanstaki ilerlemeleri nasıl sürdürür ve büyük ölçüde genişletiriz?
- ii- İnsan ve gezegen refahının sürdürülebilirliğini tehdit eden zararlı etkileri nasıl sınırlandırır ya da ortadan kaldıracakları?

“Yeşil kimya” ve “yeşil mühendislik” alanları ile kimyasalların olumsuz etkileri azaltılırken, bu kimyasallardan daha verimli sonuçlar ve işlevsellik elde edilebilmektedir. Bu konuda başarı elde edebilmek için yalnızca kimyasal ürünlerin üretildiği ve kullanıldığı koşulların değiştirilmesi değil, aynı zamanda hammaddeden uygulamaya kadar tüm süreç boyunca kimyasal ürünlerin ve reaktiflerin doğal yapısının da değiştirilmesi gerekir. Bu durum, yalnızca moleküllerin içsel özelliklerinin ve dönüşümlerinin iyi düşünülerek tasarlanmasıyla gerçekleştirilebilir. Bu yüzden hem laboratuvar uygulamaları hem de endüstriyel alandaki ürünlerin ilk basamağı olan çözücülerin kullanımında yeşil ikameler seçilmelidir.

## KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Al-Barzinjy, A. A., Abbott, P. D., Frisch, G., Harris, R. C., Hartley, J., & Ryder, K. S. (2014). Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and urea. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(19), 9047-9055. <https://doi.org/10.1039/c4cp00057a>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chemistry - A European Journal*, 10(15), 3769-3774. <https://doi.org/10.1002/chem.200400127>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 1, 70-71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- Abdussalam-Mohammed, W., Ali, A. Q., & Errayes, A. O. (2020). Green Chemistry: Principles, Applications, and Disadvantages. *Chemical Methodologies*, 4(4), 408-423. <https://doi.org/10.33945/sami/chemm.2020.4.4>
- Alves Costa Pacheco, A., Sherwood, J., Zhenova, A., McElroy, C. R., Hunt, A. J., Parker, H. L., Farmer, T. J., Constantinou, A., de bruyn, M., Whitwood, A. C., Raverty, W., & Clark, J. H. (2016). Intelligent Approach to Solvent Substitution: The Identification of a New Class of Levoglucosenone Derivatives. *ChemSusChem*, 9(24), 3503-3512. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600795>
- Aly, A. A., & Górecki, T. (2020). Green approaches to sample preparation based on extraction techniques. *Molecules*, 25(7), 1-33. <https://doi.org/10.3390/molecules25071719>
- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). Green Chemistry: Principles and Practice. *Chemical Society Reviews*, 39(1), 301-312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>
- Ardatürk, A. Ş. (2022). Bir tasarım stratejisi olarak işleri zorlaştırmak; Bilbao örneği. Murat D. (Ed.), *Mimarlık Bilimlerinde Güncel Konular-2022* içinde (pp. 93-109). Lyon: Livre de Lyon
- Aricò, E., & Tundo, P. (2016). Isosorbide and dimethyl carbonate: A green match. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* (12), 2256-2266. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.218>
- Armenta, S., Garrigues, S., Esteve-Turrillas, F. A., & de la Guardia, M. (2019). Green extraction techniques in green analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, (116), 248-253. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.016>
- Beach, E. S., Cui, Z., & Anastas, P. T. (2009). Green Chemistry: A design framework for sustainability. *Energy and Environmental Science*, 2(10), 1038-1049. <https://doi.org/10.1039/b904997p>

- Boldrini, C. L., Quivelli, A. F., Manfredi, N., Capriati, V., & Abboto, A. (2022). Deep Eutectic Solvents in Solar Energy Technologies. *Molecules*, 27(3), 1-20. <https://doi.org/10.3390/molecules27030709>
- Calvo-Flores, F. G., & Mingorance-Sánchez, C. (2021). Deep Eutectic Solvents and Multicomponent Reactions: Two Convergent Items to Green Chemistry Strategies. *ChemistryOpen*, 10(8), 815-829. <https://doi.org/10.1002/open.202100137>
- Calvo-Flores, F. G., Monteagudo-Arrebola, M. J., Dobado, J. A., & Isac-García, J. (2018). Green and Bio-Based Solvents. *Topics in Current Chemistry*, 376(3), 1-40. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0191-6>
- Carpenter, D., Westover, T. L., Czernik, S., & Jablonski, W. (2014). Biomass feedstocks for renewable fuel production: A review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors. *Green Chemistry*, 16(2), 384-406. <https://doi.org/10.1039/c3gc41631c>
- Chemat, S., Tomao, V., & Chemat, F. (2012). Limonene as green solvent for extraction of natural products. *Green Solvents I: Properties and Applications in Chemistry* (ss. 175-186). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-1712-1\\_5](https://doi.org/10.1007/978-94-007-1712-1_5)
- Cheremisinoff, N. P., & Archer, W. L. (2003). *Industrial solvents handbook*. Marcel Dekker.
- Clark, J. H., Macquarrie, D. J., & Sherwood, J. (2012). A quantitative comparison between conventional and bio-derived solvents from citrus waste in esterification and amidation kinetic studies. *Green Chemistry*, 14(1), 90-93. <https://doi.org/10.1039/c1gc16299c>
- Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Bröhl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, 118(2), 747-800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>
- Climont, M. J., Corma, A., & Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green Chemistry*, 16(2), 516-547. <https://doi.org/10.1039/c3gc41492b>
- Díaz-Álvarez, A. E., Francos, J., Crochet, P., & Cadierno, V. (2014). *Send Orders for Reprints to reprints@benthamscience.net Recent Advances in the Use of Glycerol as Green Solvent for Synthetic Organic Chemistry*.
- Dusselier, M., van Wouwe, P., Dewaele, A., Makshina, E., & Sels, B. F. (2013). Lactic acid as a platform chemical in the biobased economy: The role of chemocatalysis. *Energy and Environmental Science*, 6(5), 1415-1442. <https://doi.org/10.1039/c3ee00069a>



- García, G., Aparicio, S., Ullah, R., & Atilhan, M. (2015). Deep eutectic solvents: Physicochemical properties and gas separation applications. *Energy and Fuels*, 29(4), 2616-2644.  
<https://doi.org/10.1021/ef5028873>
- García, J. I., García-Marín, H., Mayoral, J. A., & Pérez, P. (2010). Green solvents from glycerol. Synthesis and physico-chemical properties of alkyl glycerol ethers. *Green Chemistry*, 12(3), 426-443.  
<https://doi.org/10.1039/b923631g>
- Ghaffar, T., Irshad, M., Anwar, Z., Aqil, T., Zulifqar, Z., Tariq, A., Kamran, M., Ehsan, N., & Mehmood, S. (2014). Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 7(2), 222-229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.03.002>
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 04(01), 44-53.  
<https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- Gurkan, B., Squire, H., & Pentzer, E. (2019). Metal-Free Deep Eutectic Solvents: Preparation, Physical Properties, and Significance. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(24), 7956-7964.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b01980>
- Halder, A. K., & Cordeiro, M. N. D. S. (2019). Probing the Environmental Toxicity of Deep Eutectic Solvents and Their Components: An in Silico Modeling Approach. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(12), 10649-10660. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01306>
- Hashemi, B., Zohrabi, P., & Dehdashtian, S. (2018). Application of green solvents as sorbent modifiers in sorptive-based extraction techniques for extraction of environmental pollutants. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, (109), 50-61. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.026>
- Hayyan, M., Mbous, Y. P., Looi, C. Y., Wong, W. F., Hayyan, A., Salleh, Z., & Mohd-Ali, O. (2016). Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile. *SpringerPlus*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2575-9>
- Herzberger, J., Niederer, K., Pohlit, H., Seiwert, J., Worm, M., Wurm, F. R., & Frey, H. (2016). Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: Synthesis, novel polymer architectures, and bio-conjugation. *Chemical Reviews*, 116(4), 2170-2243.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>
- Ivanković, A. (2017). Review of 12 Principles of Green Chemistry in Practice. *International Journal of Sustainable and Green Energy*, 6(3), 39. <https://doi.org/10.11648/j.ijrse.20170603.12>

- Jiang, Y., Liu, W., Zou, H., Cheng, T., Tian, N., & Xian, M. (2014). Microbial production of short chain diols. *Microbial Cell Factories*, 13(1).  
<https://doi.org/10.1186/s12934-014-0165-5>
- Keith, L. H., Gron, L. U., & Young, J. L. (2007). Green analytical methodologies. *Chemical Reviews*, 107(6), 2695-2708.  
<https://doi.org/10.1021/cr068359e>
- Kohli, R. (2018). Applications of ionic liquids in removal of surface contaminants. *Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*, (11), 619-680.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815577-6.00016-5>
- Krossing, I., Slattery, J. M., Daguene, C., Dyson, P. J., Oleinikova, A., & Weingärtner, H. (2006). Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies. *Journal of the American Chemical Society*, 128(41), 13427-13434. <https://doi.org/10.1021/ja0619612>
- Kunz, W., Holmberg, K., & Zemb, T. (2016). Hydrotropes. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, (22), 99-107.  
<https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.03.005>
- Leininger, N. F., Clontz, R., Gainer, J. L., & Kirwan, D. J. (2003). Polyethylene glycol-water and polypropylene glycol-water solutions as benign reaction solvents. *Chemical Engineering Communications*, 190(4), 431-444.  
<https://doi.org/10.1080/00986440302082>
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. İçinde *Bioresource Technology*, 101(22), 8493-8501.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- MAK Values 2012 (PDF komplett). (2012). *List of MAK and BAT Values 2012* (ss. 1-298). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. <https://doi.org/10.1002/9783527666034.oth01>
- Manochio, C., Andrade, B. R., Rodriguez, R. P., & Moraes, B. S. (2017). Ethanol from biomass: A comparative overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (80), 743-755. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.063>
- Mansour, F. R., Zhou, L., & Danielson, N. D. (2015). Applications of Poly(Ethylene)Glycol (PEG) in Separation Science. *Chromatographia*, 78(23-24), 1427-1442). <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2983-y>
- Marcus, Y. (2019). *Deep Eutectic Solvents*. Springer International Publishing.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-00608-2>
- Martín-Luengo, M. A., Yates, M., Martínez Domingo, M. J., Casal, B., Iglesias, M., Esteban, M., & Ruiz-Hitzky, E. (2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81(3-4), 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.003>

- Milani, G., Vian, M., Cavalluzzi, M. M., Franchini, C., Corbo, F., Lentini, G., & Chemat, F. (2020). Ultrasound and deep eutectic solvents: An efficient combination to tune the mechanism of steviol glycosides extraction. *Ultrasonics Sonochemistry*, 69. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105255>
- Moradi, M., & Yamini, Y. (2012). Surfactant roles in modern sample preparation techniques: A review. *Journal of Separation Science* 35(18), 2319-2340. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200368>
- Mota, C. J. A., da Silva, C. X. A., Rosenbach, N., Costa, J., & da Silva, F. (2010). Glycerin derivatives as fuel additives: The addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines. *Energy and Fuels*, 24(4), 2733-2736. <https://doi.org/10.1021/ef9015735>
- Nagarajan, J., Wah Heng, W., Galanakis, C. M., Nagasundara Ramanan, R., Raghunandan, M. E., Sun, J., Ismail, A., Beng-Ti, T., & Prasad, K. N. (2016). Extraction of phytochemicals using hydrotropic solvents. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(7), 1151-1165. <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1143842>
- Ndaba, B., Chiyanzu, I., & Marx, S. (2015). N-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review. *Biotechnology Reports*, (8), 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2015.08.001>
- Ozorío, L. P., Pianzolli, R., Beatriz, M., Mota, S., & Mota, C. J. A. (2012). Reactivity of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) and Glycerol/Formaldehyde Acetals toward Acid-Catalyzed Hydrolysis. *Article J. Braz. Chem. Soc.*, 23(5), 931-937.
- Pace, V., Hoyos, P., Castoldi, L., Domínguez De María, P., & Alcántara, A. R. (2012). 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF): A biomass-derived solvent with broad application in organic chemistry. *ChemSusChem*, 5(8), 1369-1379. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100780>
- Pagliaro, M., Ciriminna, R., Kimura, H., Rossi, M., & della Pina, C. (2007). From glycerol to value-added products. *Angewandte Chemie - International Edition*, 46(24), 4434-4440. <https://doi.org/10.1002/anie.200604694>
- Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014). Natural deep eutectic solvents - Solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2(5), 1063-1071. <https://doi.org/10.1021/sc500096j>
- Palumbo, O., Trequatrini, F., Navarra, M. A., Brubach, J. B., Roy, P., & Paolone, A. (2017). Tailoring the physical properties of the mixtures of ionic liquids: A microscopic point of view. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(12), 8322-8329. <https://doi.org/10.1039/c7cp00850c>
- Rajagopal, R. (Chemical technologist). (2014). *Sustainable Value Creation in the Fine and Speciality Chemicals Industry*. Wiley.

- Rocha, F. R. P., Nóbrega, J. A., & Fatibello Filho, O. (2001). Flow analysis strategies to greener analytical chemistry. An overview. *Green Chemistry*, 3(5), 216-220. <https://doi.org/10.1039/b103187m>
- Rudolf, A., Karhumaa, K., & Hahn-Hägerdal, B. (2009). Ethanol production from traditional and emerging raw materials. *Yeast Biotechnology: Diversity and Applications*, 489-513. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8292-4\\_23](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8292-4_23)
- Santana-Mayor, Á., Rodríguez-Ramos, R., Herrera-Herrera, A. v., Socas-Rodríguez, B., & Rodríguez-Delgado, M. Á. (2021). Deep eutectic solvents. The new generation of green solvents in analytical chemistry. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, (134). <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116108>
- Sheldon, R. A. (2018). Metrics of Green Chemistry and Sustainability: Past, Present, and Future. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6(1), 32-48. American <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03505>
- Sherwood, J., de bruyn, M., Constantinou, A., Moity, L., McElroy, C. R., Farmer, T. J., Duncan, T., Raverty, W., Hunt, A. J., & Clark, J. H. (2014). Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a bio-based alternative for dipolar aprotic solvents. *Chemical Communications*, 50(68), 9650-9652. <https://doi.org/10.1039/c4cc04133j>
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESS) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060-11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Srinivas, K., Potts, T. M., & King, J. W. (2009). Characterization of solvent properties of methyl soyate by inverse gas chromatography and solubility parameters. *Green Chemistry*, 11(10), 1581-1588. <https://doi.org/10.1039/b913050k>
- Sun, J., & Liu, H. (2011). Selective hydrogenolysis of biomass-derived xylitol to ethylene glycol and propylene glycol on supported Ru catalysts. *Green Chemistry*, 13(1), 135-142. <https://doi.org/10.1039/c0gc00571a>
- Sun, Y., Ma, C., Fu, H., Mu, Y., & Xiu, Z. (2014). Strains 11.3.2 Fermentation 11.3.2.1 Substrate and Co-substrate 11.3.2.2 Metabolic Regulation 11.3.2.3 Operation Modes 11.3.2.4 By-products 11.3.3 Bioprocess Optimization and Control 11. *Bioconversion of Glycerol into* (C. 1, Sayı 3).
- Taherzadeh, M. J., Lennartsson, P. R., Teichert, O., & Nordholm, H. (2014). 8 Bioethanol Production Processes. İçinde *Biofuels Production*.
- Tan, H. W., Abdul Aziz, A. R., & Aroua, M. K. (2013). Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (27), 118-127. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.035>
- Tang, S. L. Y., Smith, R. L., & Poliakoff, M. (2005). Principles of green chemistry: Productively. *Green Chemistry*, 7(11), 761-762.

<https://doi.org/10.1039/b513020b>

Trost, B. M. (1991). Times to The Atom Economy A Search for Synthetic Efficiency. *Chron* 18(153). Knox. [www.sciencemag.org](http://www.sciencemag.org)

Tundo, P., Aricò, F., Gauthier, G., Rossi, L., Rosamilia, A. E., Bevinakatti, H. S., Sievert, R. L., & Newman, C. P. (2010). Green synthesis of dimethyl isosorbide. *ChemSusChem*, 3(5), 566-570.

<https://doi.org/10.1002/cssc.201000011>

Uyttebroek, M., van Hecke, W., & Vanbroekhoven, K. (2015). Sustainability metrics of 1-butanol. *Catalysis Today*, 239, 7-10.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.094>

Zhekenov, T., Toksanbayev, N., Kazakbayeva, Z., Shah, D., & Mjalli, F. S. (2017). Formation of type III Deep Eutectic Solvents and effect of water on their intermolecular interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 441, 43-48.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.022>

Zhu, Y., Romain, C., & Williams, C. K. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature* 540(7633), 354-362.

<https://doi.org/10.1038/nature21001>

