



# Farklı Derin Ötektik Çözücülerin pH ve Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi

Naciye Kutlu<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Bayburt Üniversitesi, Aydıntepe Meslek Yüksekokulu, Gıda İşleme Bölümü, Bayburt, Türkiye, (ORCID: 0000-0002-4075-8823), [naciyekutlu@bayburt.edu.tr](mailto:naciyekutlu@bayburt.edu.tr)

(İlk Geliş Tarihi 10 Mayıs 2022 ve Kabul Tarihi 29 Haziran 2022)

(DOI: 10.31590/ejosat.1113115)

**ATIF/REFERENCE:** Kutlu, N. (2022). Farklı Derin Ötektik Çözücülerin pH ve Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (38), 240-246.

## Öz

Bu çalışmada, gıda proseslerinde kullanılması en muhtemel 6 farklı derin ötektik çözücünün (kolin klorür-asetik asit, kolin klorür-üre, kolin klorür-sitrik asit, kolin klorür-gliserol, kolin klorür-laktik asit ve gliserol-sitrik asit) pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık (25 °C, 50 °C ve 75 °C) ile değişimi araştırılmıştır. Gliserol-sitrik asit kombinasyonu için molar oran 1:1 olarak kullanılmış olup, diğer çözücüler için molar oran 1:2 olarak uygulanmıştır. Ayrıca tüm çözücülere kütlece %30 oranında su eklenmiştir. Sonuç olarak, pH değerlerinin sıcaklık ile değişiminin hidrojen bağı donörü türüne bağlı olarak değiştiği, elektriksel iletkenlik değerlerinin ise sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Her iki değer için de doğrusal model uyumluluğunun yüksek olduğu görülmüştür. pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin de birbirleri ile ilişkileri incelendiğinde ise asit bazlı hidrojen bağı donörleri ile oluşturulan derin ötektik çözücü kombinasyonlarının pozitif, diğer kombinasyonların ise negatif bir korelasyon gösterdiği görülmüştür. Son olarak, aktivasyon enerjileri incelendiğinde ise pH için hidrojen bağı donörü olarak sitrik asit, elektriksel iletkenlik için ise ürenin kullanıldığı kombinasyonlar en yüksek değer almıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Derin ötektik çözücüler, pH, Elektriksel iletkenlik, Sıcaklık.

## Variation of pH and Electrical Conductivity Values of Different Deep Eutectic Solvents with Temperature

### Abstract

In this study, the variation of pH and electrical conductivity values of 6 different deep eutectic solvents (choline chloride-acetic acid, choline chloride-urea, choline chloride-citric acid, choline chloride-glycerol, choline chloride-lactic acid, and glycerol-citric acid) most likely to be used in food processes with temperature (25 °C, 50 °C and 75 °C) were investigated. The molar ratio was used as 1:1 for the glycerol-citric acid combination, and the molar ratio was applied as 1:2 for other solvents. Besides, 30% water by mass was added to all solvents. As a result, it was observed that the variation of pH values with temperature changed depending on the hydrogen bond donor type, while the electrical conductivity values increased in direct proportion to the increase in temperature. It was seen that linear model compatibility was high for both values. When the relations between pH and electrical conductivity values were examined, it was seen that deep eutectic solvent combinations formed with acid-based hydrogen bond donors showed a positive correlation, while other combinations showed a negative correlation. Finally, when the activation energies are examined, the combinations using citric acid as hydrogen bond donor for pH and urea for electrical conductivity have the highest value.

**Keywords:** Deep eutectic solvents, pH, Electrical conductivity, Temperature.

\* Sorumlu Yazar: [naciyekutlu@bayburt.edu.tr](mailto:naciyekutlu@bayburt.edu.tr)

## 1. Giriş

Son yıllarda “yeşil teknoloji” kapsamında oldukça ilgi gören derin ötektik çözücüler (DÖÇ), genel olarak bir kuaterner amonyum tuzu (çoğunlukla kolin klorür) olarak bir hidrojen bağ alıcısı (HBA) ile bir metal tuzu ya da hidrojen bağı donörünün (HBD) birleştirilmesiyle elde edilmektedirler. Derin ötektik çözücüler, hidrojen bağı yoluyla etkileşen bileşenlerin özelliklerini korumakta ve aralarında herhangi bir kovalent bileşik oluşumu görülmemektedir. Derin ötektik çözücüyü oluşturan HBA ve HBD'nin optimum molar oranları, bu bileşenlerin hidrojen bağlama yeteneklerine bağlı olarak değişmektedir (Marcus, 2019). Derin ötektik çözücülerin ekstraksiyon proseslerinde kullanımı ile özellikle biyoaktif bileşik veriminde artış görüldüğü rapor edilmiştir (Meng vd., 2018).

Derin ötektik çözücülerin erime noktaları, bu çözücülerini oluşturan her bir bileşenin erime noktalarından daha düşüktür (Smith vd., 2014). Derin ötektik çözücüler birçok kaynaktan “iyonik sıvı” olarak da adlandırılmaktadır. Fakat bu tanımlama doğru olmayıp, iki farklı çözücü olduğunu öncelikle belirtmek gerekmektedir. İyonik sıvılar yalnızca iyonlardan oluşmaktadır (Abbott vd., 2008). Fakat derin ötektik çözücüler iyonik olmayan türlerden de elde edilebilmektedir (Zhang vd., 2012). Derin ötektik çözücüler ile iyonik sıvıların fiziksel özellikleri benzer olmasına karşın, kimyasal özellikleri birbirlerinden oldukça farklıdır. Ayrıca derin ötektik çözücüler iyonik sıvılara göre daha kolay hazırlanabilir ve daha ekonomiktir (Smith vd., 2014). Derin ötektik çözücülerin buhar basınçları ihmal edilebilecek kadar düşüktür, bunun yanı sıra yanmaya, patlamaya karşı dayanıklı olup, düşük toksisite değerine ve elektrokimyasal ve termal kararlılığa sahiptirler. Bu özellikleri nedeniyle “yeşil çözücüler” olarak sınıflandırılırlar. Özellikle ekstraksiyon gibi prosesler için işlem sırasında kimyasal ve termal kararlılık gerekli olduğundan, gıdaların ekstraksiyonunda son dönemlerde sıklıkla tercih edilmektedirler (Skulcova vd., 2018).

Çözücülerin fiziksel özellikleri gıda ekstraksiyon proseslerinde biyoaktif bileşen verimini önemli derecede etkilemektedir. Bu fiziksel özelliklerin başında hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH-power of hydrogen) ve elektriksel iletkenlik (Eİ) gelmektedir. Sıcaklık, bu fiziksel özelliklerin üzerine etkili olan en önemli faktörlerden birisidir. Derin ötektik çözücülere ait pH değerlerinin sıcaklığa bağımlı olarak değiştiği, Kareem vd. (2010) ve Hayyan vd. (2012) tarafından da bildirilmiştir. Ayrıca kullanılan hidrojen bağı donörünün pH üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Derin ötektik çözücülerin pH değerinin doğrusal eşitliklere iyi uyum sağladığı farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Kareem vd., 2010; Hayyan vd., 2012; Hayyam vd., 2013). Fakat gıdaların ekstraksiyonu için kullanılmış derin ötektik çözücülerin pH ve elektriksel iletkenliklerinin sıcaklık ile değişimi üzerine literatürde çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Çözücülerin pH değişimi farklı reaksiyonların anlaşılması üzerine oldukça etkili olabilmektedir. Elektriksel iletkenlik ise yapılacak olan işlemin, çalışma prensibi bu değere bağlı olan yenilikçi yöntemler (ohmik ısıtma ya da vurgulu elektrik alan) ile yapılabileceği konusunda bilgi vermektedir (Banti, 2020). Dolayısı ile bu çalışma derin ötektik çözücülerini ile yapılacak olan birçok yeni araştırma için bir kaynak olma özelliğindedir.

Bu çalışmada gıdalardan farklı biyoaktif bileşenlerin (fenolik bileşik, antosiyanin, vitamin, karetenoid, antioksidan maddeler

vb.) ekstraksiyonu amacıyla en çok kullanılan 6 farklı derin ötektik çözücü (kolin klorür-asetik asit, kolin klorür-üre, kolin klorür-sitrik asit, kolin klorür-gliserol, kolin klorür-laktik asit ve gliserol-sitrik asit) hazırlanmış ve her bir kombinasyon için %30 oranında su eklenmiştir. Derin ötektik çözücüler, bir HBA ve bir HBD karıştırılarak, yani hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla oluşturulduklarından dolayı, su gibi yüksek polar bir çözücünün varlığı fizikokimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir (El Achkar vd., 2019; Vilková vd., 2020). Hazırlanan çözücülerin, farklı sıcaklıklar altında (25, 50 ve 75 °C) değişen pH ve elektriksel iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Değerlerin sıcaklık ile değişiminin doğrusal model uyum derecesi belirlenmiş olup, farklı HBD'lerin bu değişime etkisi de araştırılmıştır. Son olarak, sıcaklık ile değişim potansiyellerini belirleyebilmek için, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kimyasallar

Kolin klorür, üre, gliserol, asetik asit, laktik asit ve sitrik asit, Sigma-Aldrich, Isolab ve Merck'ten temin edilmiştir ve tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

### 2.2. Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması

Derin ötektik çözücüler tablo 1'de görüldüğü üzere belirli molar oranlarda birleştirilmiştir. Bu çalışmada da yüksek viskozite olumsuzluğunu bertaraf etmek adına tüm derin ötektik çözücü karışımlarına kütlece %30 oranında su ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan su oranı, ilgili konuda yapılmış çalışmalar incelenerek (en iyi ekstraksiyon verimini sağlayan) belirlenmiştir (Zhang ve Wang, 2017). Karışım daha sonra homojen renksiz bir sıvı elde edilene kadar çalkalamalı inkübatör kullanılarak 30 °C ve 180 rpm'de karıştırılmıştır. Ardından, reaksiyona girmemiş serbest asitleri uzaklaştırmak amacıyla karışım 80 °C'de 12 saat kadar bekletilmiştir (Xu vd., 2016).

### 2.3. pH Analizi

Homojen ve renksiz hale gelen her bir derin ötektik çözücü su banyosuna yerleştirilmiştir ve kademeli olarak ısıtılarak 25, 50 ve 75 °C'de pH metre (Ohaus St2100, ABD) ile ölçümler alınmıştır. Ölçümler 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır.

### 2.4. Elektriksel İletkenlik Analizi

Homojen ve renksiz hale gelen her bir derin ötektik çözücü su banyosuna yerleştirilmiştir ve kademeli olarak ısıtılarak 25, 50 ve 75 °C'de elektriksel iletkenlik ölçer (Ohaus St2100, ABD) ile ölçümler alınmıştır. Elektriksel iletkenlik, milivolt (mV) cinsinden ölçülmüştür. Ölçümler 3 tekerrürlü olarak yapılmıştır.

### 2.5. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi Arrhenius tipi üssel bir fonksiyonla açıklanabilmektedir (Ratkowsky vd., 1982). Aşağıda verilen eşitlik (Eş. 1) kullanılarak aktivasyon enerjileri kolaylıkla hesaplanmıştır.

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right) \quad (1)$$

Burada,  $k_0$  üssel faktör,  $E_A$  aktivasyon enerjisi (kJ/mol), T sıcaklık (K), R ise evrensel gaz sabitidir (8.3144 J/mol.K). Üssel fonksiyondan kurtarmak için eşitlikte her iki tarafın doğal logaritması alındığında, eşitliğin son hali aşağıdaki gibidir (Eş. 2).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT}$$

## (2) 2.6. İstatistiksel Analiz

Farklı sıcaklıklar altında hesaplanan hız sabitleri için, termodinamik sıcaklığın tersi (1/T) ile ln pH ve ln Eİ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen regresyon doğrusu eğimi,  $E_A/R$  değerini temsil etmektedir. Bu regresyon çizgisinin eğiminden yararlanılarak aktivasyon enerjisi ( $E_A=kJ/mol$ ) hesaplanmıştır.

Elde edilen veriler, MINITAB 16.1.1.0 (Minitab, State Collage, PA, ABD) programı ile tek yönlü varyans analizi (one-way ANOVA) ve ardından Tukey testi ile analiz edilmiştir. Bağımlı değişkenler arasındaki farklılık  $P \leq 0,05$  önem derecesine göre belirlenmiştir.

Tablo 1. Kullanılan derin ötektik çözücülerin özellikleri (Table 1. Properties of used deep eutectic solvents)

Kısaltma	HBA	HBD	Molar Oran	Su Oranı
DÖÇ1	Kolin Klorür 	Asetik Asit 	1:2	%30
DÖÇ2	Kolin Klorür 	Üre 	1:2	%30
DÖÇ3	Kolin Klorür 	Sitrik Asit 	1:2	%30
DÖÇ4	Kolin Klorür 	Gliserol 	1:2	%30
DÖÇ5	Kolin Klorür 	Laktik Asit 	1:2	%30
DÖÇ6	Gliserol 	Sitrik Asit 	1:1	%30

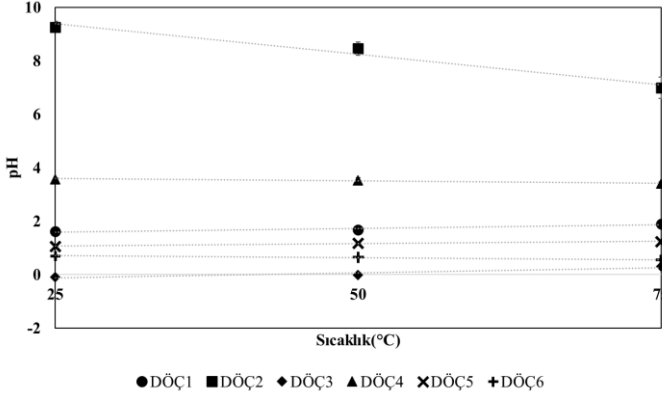
## 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. pH Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi

Çalışmada kullanılan 6 farklı derin ötektik çözücünün sıcaklığın değişimi ile pH değerlerinin 0,01-9,27 aralığında değiştiği görülmüştür (Şekil 1). HBD olarak asit türevlerinin (sitrik asit, asetik asit ve laktik asit) kullanıldığı çözücülerin pH değerlerinin daha düşük (en yüksek 1,9) yani daha asidik olduğu görülmüştür. Asit bazlı HBD kullanımı ile düşük pH eldesi, Mjalli ve Ahmed (2016) tarafından da belirtilmiştir. Bazik özellikte olan ürenin HBD olarak kullanıldığı durumda pH değeri yüksek (25 °C'de pH 9,27) bulunmuştur. Mjalli ve Ahmed (2016), kolin

klorür-üre ile 1:2 molar oranında oluşturdukları derin ötektik çözücünün pH değerini 25 °C'de 10,22 olarak rapor etmişlerdir. Bu bulgu bizim çalışmamız ile örtüşmektedir. Alkol türevi olan gliserolün HBD olarak kullanıldığı durumda ise pH değerinin 3-4 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklığın etkisi istatistiksel olarak incelendiğinde, HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak asetik asit, sitrik asit ve laktik asidin kullanıldığı derin ötektik çözücülerin pH değerleri sıcaklık artışı ile birlikte artmıştır ( $P < 0,05$ ). Bunların yanı sıra yine HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak üre ve gliserol kullanıldığı derin ötektik çözücülerin pH değerleri ise sıcaklık artışı ile ters orantılı olarak değiştiği yani azaldığı rapor edilmiştir ( $P < 0,05$ ). Alkol bazlı derin ötektik çözücülerin pH değerlerinin artan sıcaklıkla azaldığı Skulcova vd.

(2018) tarafından da belirtilmiştir. Son olarak HBA'nın gliserol olduğu, HBD olarak sitrik asidin kullanıldığı derin ötektik çözücünün de pH değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmüştür ( $P<0,05$ ). Farklı gıdaların ekstraksiyon prosesi sırasında, pH değeri önem arz eden bileşiklerin (antosiyantinler, enzimler, fenolik bileşikler vb.) elde edilebilmesi için, en uygun pH değerine sahip derin ötektik çözücü kullanıldığında, ekstrakte edilen bileşiklerde yüksek verim gözleneceği ön görülmektedir.



Şekil 1. Farklı derin ötektik çözücülerin pH değerlerinin sıcaklık ile değişimi (Figure 1. Variation of pH values of different deep eutectic solvents with temperature)

Tüm derin ötektik çözücülerin pH değerlerinin sıcaklık ile değişimi, doğrusal modele ( $pH=aT+b$ ) iyi uyum sağlamıştır ve belirleme katsayısının ( $R^2$ ) 0,92-0,98 aralığında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 2).

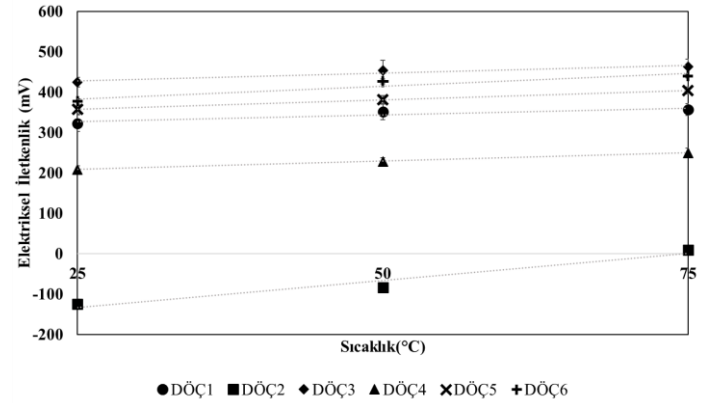
Tablo 2. Farklı derin ötektik çözücülerin pH değerleri ile sıcaklık arasındaki doğrusal model parametreleri (Table 2. Linear model parameters between pH values of different deep eutectic solvents and temperature)

Kısaltma	a	b	$R^2$
DÖÇ1	0,0056	1,4567	0,92
DÖÇ2	-0,0456	10,520	0,97
DÖÇ3	0,0078	-0,3233	0,90
DÖÇ4	-0,0034	3,6800	0,92
DÖÇ5	0,0036	0,9767	0,98
DÖÇ6	-0,0030	0,7867	0,93

Skulcova vd. (2018), 17 farklı derin ötektik çözücünün sıcaklık ile değişen (25-60 °C) pH değerleri üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmaya benzer olarak, doğrusal modele uyumu yüksek bulunmuştur ( $R^2>0,90$ ). Ayrıca tüm derin ötektik çözücüler için, pH değerlerinin artan sıcaklıkla istikrarlı bir şekilde azaldığı rapor edilmiştir. Ek olarak, HBD'nin pH üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bu çalışma ile benzer olan derin ötektik çözücünün kolin klorür-gliserol (1:2) olduğu görülmüş olup, iki çalışma da bu kombinasyon için aynı eğilim elde edilmiş ve pH değerinin sıcaklıkla azaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Saputra vd. (2020), etilamonyum klorür-gliserol-çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile oluşturduğu üçlü derin ötektik çözücü kombinasyonu için sıcaklıkla pH arasındaki ilişkiyi doğrusal model uyarlamıştır ( $R^2>0,92$ ).

### 3.2. Elektriksel İletkenlik Değerlerinin Sıcaklık ile Değişimi

Çalışmada kullanılan 6 farklı derin ötektik çözücünün sıcaklığın artışı ile elektriksel iletkenlik değerlerindeki değişim şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den de anlaşılacağı gibi, en yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine (425-463 mV arasında), HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak ise sitrik asidin kullanıldığı kombinasyon ile ulaşılmıştır. 463 mV değeri ile sıcaklığın 75 °C olduğu durumda elektriksel iletkenlik maksimumuna ulaşmıştır. Bu bulguya göre, elektriksel iletkenlik prensibine göre uygulanan ohmik ısıtma ya da vurgulu elektrik alan destekli ekstraksiyon işlemlerine en uygun olan kombinasyonun kolin klorür:sitrik asit olduğu görülmektedir. Çünkü ohmik ısıtma ya da vurgulu elektrik alan destekli işlem sırasında elde edilen ısı üretim hızı, sabit bir voltaj gradyanında elektrik iletkenliği ile orantılıdır; bu özelliğin ısı transferi üzerinde doğrudan etkili olduğu bilinmektedir (Varghese vd., 2014). Sıcaklığın etkisi istatistiksel olarak incelendiğinde, tüm derin ötektik çözücüler elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür ( $P<0,05$ ).



Şekil 2. Farklı derin ötektik çözücülerin elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi (Figure 2. Variation of electrical conductivity values of different deep eutectic solvents with temperature)

Elektriksel iletkenlikleri düşük olan gıdalara (sebze ve meyveler, yağlı et ürünleri vb.) uygulanan işlemlerin daha etkili olması için derin ötektik çözücülerden yararlanılabilir. Örneğin bu tür gıda ürünleri ohmik ısıtma işleminde derin ötektik çözücüler içerisine yerleştirilebilir ve çözücü içinde bulunan gıdalar adına taşıyıcı faz görevi görebilirler. Yüksek elektrik iletkenlikleri sayesinde, elektrik enerjisi ısı enerjisine çevrilerek, gıdaların işlem görmesine yardımcı olabileceklerdir. Böyle durumlarda yani çok fazlı karışımlara uygulanan prosesler esnasında, termal profillerin tüm noktalarda belirlenmesi, homojen ısınmayı sağlama adına önerilmektedir (Pesso ve Piva, 2009).

Zhong vd. (2020) kolin klorür-etilen glikol ile farklı molar oranlarda (1:1, 1:2 ve 1:4) hazırladıkları derin ötektik çözücülerin, yüksek kapasiteli bir süper kapasitör için elektrolit olarak kullanımını araştırmışlardır. Elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi incelendiğinde, bizim çalışmamızla benzer olarak, değerin doğru orantılı değiştiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, bu sonucu viskoziteye bağlamışlar ve sıcaklıkla azalan viskozitenin, yüksek elektriksel iletkenliğe neden olduğunu vurgulamışlardır. Yüksek viskoziteye sahip derin ötektik çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyon işlemlerinde, bu durumun kütle transferini engelleyebileceği de belirtilmiştir. Buna çözüm olarak ise bu çözücülerin belirli bir oranda su ile karıştırılmaları

önerilmektedir. Bu durumda viskozitede bir azalma olduğu ve dolayısıyla derin ötektik çözücülerin iletkenliğinde bir artma gözlenmiştir (Zainal-Abidin vd., 2017). Benzer sonuçlar Alcalde vd. (2019) ve Lapeña vd. (2019) tarafından da bulunmuş olup, sıcaklıkla azalan viskozite ve artan su oranının, elektriksel iletkenliği artırdığı rapor edilmiştir.

Tüm derin ötektik çözücülerin elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişimi, doğrusal modele ( $EI=aT+b$ ) iyi uyum sağlamıştır ve belirleme katsayısının ( $R^2$ ) 0,88-0,99 aralığında değiştiği belirlenmiştir (Tablo 3). Literatür incelendiğinde, derin ötektik çözücülerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi üzerine yapılan bir çalışmada, elektriksel iletkenliklerinin sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Çalışmadaki derin ötektik çözücüler biyokütle (lignin) ekstraksiyonunda kullanılan kombinasyonlara göre seçilmiştir. En yüksek elektriksel iletkenlik değerinin, en düşük viskozite değerine sahip olan kolin klorür-etilen glikol-laktik asit (1:2:1) kombinasyonu ile oluşturulan çözücüde elde edildiği rapor edilmiştir (Jablonsky vd., 2019). Benzer olarak, Taysun vd. (2017) benzil trietil amonyum klorür bazlı 3 farklı derin ötektik çözücü hazırlamışlar ve tüm çözücülerde de sıcaklık ile birlikte elektriksel iletkenlik değerlerinde artış olduğunu belirlemişlerdir.

Farklı olarak, sütün ohmik ısıtma destekli evaporasyonu üzerine yapılan bir çalışmada, artan sıcaklık (20 °C'den 100 °C'ye) ile elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve model uyumluluğu incelendiğinde regrasyon katsayısının ( $R^2$ ) 0,99'dan yüksek olduğu tespit edilmiştir (Ariç Sürme, 2021). Benzer olarak, Sabancı (2021) üzüm suyunun evaporasyonu sırasında ohmik ısıtma desteğinden yararlanmış ve artan sıcaklık (20 °C'den 100 °C'ye) ile değişen elektriksel iletkenlik değerleri üzerine bir çalışma oluşturmuştur. Sonuç olarak, bu çalışmada da sıcaklık ve elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu ve model uyumluluğunun yüksek olduğu ( $R^2>0,99$ ) rapor edilmiştir.

*Tablo 3. Farklı derin ötektik çözücülerin elektriksel iletkenlik değerleri ile sıcaklık arasındaki doğrusal model parametreleri (Table 3. Linear model parameters between electrical conductivity values of different deep eutectic solvents and temperature)*

Kısaltma	a	b	$R^2$
DÖÇ1	0,68	309,67	0,88
DÖÇ2	2,68	-200,00	0,95
DÖÇ3	0,76	409,33	0,92
DÖÇ4	0,82	188,00	0,99
DÖÇ5	0,94	334,00	0,99
DÖÇ6	1,26	351,33	0,91

### 3.3. pH ile Elektriksel İletkenlik Değerlerinin İlişkisi

Farklı sıcaklıklarda derin ötektik çözücülerin pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon katsayıları (r) tablo 4'de verilmiştir. Pearson korelasyon katsayılarına göre, 3 derin ötektik çözücü kombinasyonu (kolin klorür-asetik asit, kolin klorür-sitrik asit ve kolin klorür-laktik asit) için pH ve elektriksel iletkenlik değerleri

arasında pozitif korelasyon görülürken, diğer 3 derin ötektik çözücü kombinasyonunda (kolin klorür-üre, kolin klorür-gliserol ve gliserol-sitrik asit) bu iki fiziksel özellik arasında negatif korelasyon olduğu görülmüştür.

Derin ötektik çözücülerde bu ilişki üzerine yapılmış bir araştırma bulunmamıştır. Fakat, bal örneği ile yapılan bir çalışmada (Acquarone vd., 2007), pH değerleri ile elektriksel iletkenlik değerleri arasında negatif bir korelasyon olduğu bildirilmiştir.

*Tablo 4. Farklı derin ötektik çözücülerin pH ve elektriksel iletkenlik değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren Pearson korelasyon katsayıları (Table 4. Pearson correlation coefficients showing the relationship between pH and electrical conductivity values of different deep eutectic solvents)*

Kısaltma	r
DÖÇ1	0,81
DÖÇ2	-0,99
DÖÇ3	0,81
DÖÇ4	-0,97
DÖÇ5	0,99
DÖÇ6	-0,84

### 3.4. Aktivasyon Enerjilerinin Karşılaştırılması

Farklı derin ötektik çözücülerin sıcaklık ile değişen pH ve elektriksel iletkenlik değerlerine göre hesaplanan aktivasyon enerji değerleri (kJ/mol) tablo 5'te verilmiştir. Bir işlemin aktivasyon enerjisi yüksek ise, o işlem sıcaklık değişimine karşı daha duyarlı olduğu anlamına gelmektedir (Aghbashlo vd., 2010). Tablodan anlaşılacağı gibi pH değerleri arasında sıcaklık ile etkileşimi en yüksek olan grup, HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak ise sitrik asit olduğu kombinasyondur. Yüksek aktivasyon enerjisinin anlamı, bu kombinasyonun sıcaklık değişimine hassas olduğu ve en küçük sıcaklık değişikliklerin dahi pH değerinde önemli etkiler yapabileceğinin göstergesidir. Aynı durum elektriksel iletkenlik açısından bakıldığında ise HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak ürenin kullanıldığı kombinasyonun yüksek aktivasyon enerjisi ile sıcaklık değişimine karşı dirençsiz olduğu görülmektedir.

Literatürde daha çok kimya endüstrisinde yararlanan derin ötektik çözücülerin aktivasyon enerjileri bulunmaktadır. Bahadori vd. (2013), amonyum tuzu bazlı (HBA) 7 farklı derin ötektik çözücünün sıcaklık ile değişen elektriksel iletkenlik değerleri Arrhenius tipi üssel fonksiyonla açıklanmış ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan derin ötektik çözücüler, elektrokimyasal özellikte olduğundan elektriksel iletkenlikleri ve aktivasyon enerjileri daha yüksek bulunmuştur. Taysun vd. (2017) benzil trietil amonyum klorür bazlı 3 farklı derin ötektik çözücünün elektriksel iletkenlik değerine bağlı aktivasyon enerjilerinin Arrhenius tipi eşitliklere yüksek uyum gösterdiği bulunmuştur. Gachuz vd. (2020) polimerizasyon işlemi için hazırladıkları derin ötektik çözücülerde ölçtükleri elektriksel iletkenliğine bağlı aktivasyon enerjisini 18 kJ/mol (Arrhenius tipi fonksiyon) olarak hesaplamıştır. Saputra vd. (2020), etilamonyum klorür-gliserol-çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) ile oluşturduğu üçlü derin ötektik çözücü kombinasyonu için sıcaklık ile değişen elektriksel

iletkenlik değerlerinin, Arrhenius eşitliği ile yüksek uyum gösterdiğini belirtmiştir. Bunun yanı sıra, kas dokularındaki elektrolit konsantrasyonunun bir indeksi olarak elektriksel iletkenlik, vücut-sıvı dengesini et kalitesini etkileyebileceği bilgisi ile bir balık türünde (*Carassius carassius*) yapılan çalışmada, balığın tazelik indikatörlerinden biri olarak, sıcaklık ile değişen elektriksel iletkenlik değeri ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçülürken, balık parçalandıktan sonra 1/10 g/mL oranında distile su ile bir çözelti hazırlanmış ve bu hazırlanan balık-su çözeltisi 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ölçümler farklı sıcaklıklarda (270, 273, 282 ve 288 K) alınmış olup, sıcaklıkla değişen elektriksel iletkenlik değerlerine ait aktivasyon enerjisi, Arrhenius tipi üssel bir fonksiyonla hesaplanmıştır. Sonuç olarak, elektriksel iletkenliğe bağlı aktivasyon enerjisini 97,75 kJ/mol olarak hesaplamışlardır ve elektriksel iletkenlik yardımıyla balıkların kalitesindeki değişimi doğru bir şekilde tanımlayabildiklerini rapor etmişlerdir (Yao vd., 2011). Elektriksel iletkenlik değerinin kalite üzerine etkisi şu şekilde açıklanmıştır: Tamamen sağlam bir kas dokusu içindeki sıvı miktarı yüksek, elektriksel iletkenlik değeri ise düşük değerlerde olmaktadır (Byrne vd., 2000; Ekanem ve Achinewhu, 2006; Yao vd., 2011).

Tablo 5. Farklı derin ötektik çözücülerin pH ve elektriksel iletkenlik değerlerine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri (Table 5. Activation energy values calculated according to pH and electrical conductivity values of different deep eutectic solvents)

Kısaltma	E <sub>A</sub> (pH için) (kJ/mol)	E <sub>A</sub> (Eİ için) (kJ/mol)
DÖÇ1	2,71±0,05	1,75±0,04
DÖÇ2	4,81±0,65	39,22±1,22
DÖÇ3	58,26±2,36	1,49±0,05
DÖÇ4	0,83±0,02	3,08±0,67
DÖÇ5	2,72±0,10	2,13±0,12
DÖÇ6	4,10±0,37	2,70±0,28

#### 4. Sonuç

Yapılan çalışmada gıda ekstraksiyonunda kullanılması en muhtemel olan farklı derin ötektik çözücülerin, sıcaklık ile değişen pH ve elektriksel iletkenlik değerleri incelenmiştir. Sonuç olarak, pH değerlerinin sıcaklık ile değişiminin HBD türüne bağlı olarak değiştiği, elektriksel iletkenlik değerlerinin ise sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Her iki değer için de doğrusal model uyumluluğunun yüksek olduğu görülmüştür. pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin de birbirleri ile ilişkileri incelenmiş ve asit bazlı HBD'ler ile oluşturulan derin ötektik çözücü kombinasyonlarının pozitif, diğer kombinasyonların ise negatif bir korelasyon gösterdiği belirlenmiştir. Son olarak, pH ve elektriksel iletkenlik değerlerinin sıcaklık ile değişim potansiyeli, aktivasyon enerjisinin hesaplanması ile ifade edilmiş olup en yüksek aktivasyon enerjileri, pH için HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak ise sitrik asit olduğu kombinasyon, elektriksel iletkenlik için ise HBA'nın kolin klorür olduğu, HBD olarak ürenin kullanıldığı kombinasyon olarak bulunmuştur.

Bu çalışmanın devamı olarak, derin ötektik çözücülerin farklı molar oranlarının, fiziksel özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması planlanmaktadır. Ek olarak farklı su oranlarında oluşturulan çözücülerin viskoziteleri tespit edilecektir. Bunun yanı sıra, en uygun derin ötektik çözücü ile elektriksel iletkenlik prensibi ile çalışan ekstraksiyon yöntemlerinin uygulanması bir sonraki hedef olarak belirlenmiştir.

#### Kaynakça

- Abbott, A.P., Dalrymple, I., Endres, F., & MacFarlane, D.R., (2008). Chapter 1. Why use Ionic Liquids for Electrodeposition?, In "Electrodeposition from Ionic Liquids"; Abbott, A.P., Endres, F., MacFarlane, D.R., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, pp 1-2.
- Acquarone, C., Buera, P., & Elizalde, B. (2007). Pattern of pH and electrical conductivity upon honey dilution as a complementary tool for discriminating geographical origin of honeys. Food chemistry, 101(2), 695-703.
- Aghbashlo, M., Kianmehr, M. H., & Hassan-Beygi, S. R. (2010). Drying and rehydration characteristics of sour cherry (*Prunus cerasus* L.). Journal of food processing and preservation, 34(3), 351-365.
- Alcalde, R., Gutiérrez, A., Atilhan, M., & Aparicio, S. (2019). An experimental and theoretical investigation of the physicochemical properties on choline chloride–Lactic acid based natural deep eutectic solvent (NADES). Journal of Molecular Liquids, 290, 110916.
- Ariç Sürme, S. (2021). Ohmik Isıtma İşleminin Sütün Evaporasyonunda Kullanımı, Elektriksel İletkenlik, Performans Analizi ve Bazı Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi, Munzur Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 59 s.
- Bahadori, L., Chakrabarti, M. H., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Manan, N. S. A., & Hashim, M. A. (2013). Physicochemical properties of ammonium-based deep eutectic solvents and their electrochemical evaluation using organometallic reference redox systems. Electrochimica Acta, 113, 205-211.
- Banti, M. (2020). Review on Electrical Conductivity in Food, the Case in Fruits and Vegetables. vol, 4, 80-89.
- Byrne, C. E., Troy, D. J., & Buckley, D. J. (2000). Postmortem changes in muscle electrical properties of bovine *M. longissimus dorsi* and their relationship to meat quality attributes and pH fall. Meat Science, 54(1), 23-34.
- Ekanem, E. O., & Achinewhu, S. C. (2006). Mortality and quality indices of live west african hard-shell clams (*Galatea paradoxa born*) during wet and dry postharvest storage. Journal of food processing and preservation, 30(3), 247-257.
- El Achkar, T., Fourmentin, S., & Greige-Gerges, H. (2019). Deep eutectic solvents: An overview on their interactions with water and biochemical compounds. Journal of Molecular Liquids, 288, 111028.
- Gachuz, E. J., Castillo-Santillán, M., Juarez-Moreno, K., Maya-Cornejo, J., Martinez-Richa, A., Andrio, A., ... & Mota-Morales, J. D. (2020). Electrical conductivity of an all-natural and biocompatible semi-interpenetrating polymer network containing a deep eutectic solvent. Green Chemistry, 22(17), 5785-5797.
- Hayyan, A., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. M., & Hashim, M. A. (2012). Fruit sugar-based deep eutectic solvents and their physical properties. Thermochimica Acta, 541, 70-75.

- Hayyan, A., Mjalli, F. S., AlNashef, I. M., Al-Wahaibi, Y. M., Al-Wahaibi, T., & Hashim, M. A. (2013). Glucose-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids*, 178, 137-141.
- Jablonsky, M., Majova, V., Ondrigova, K., & Sima, J. (2019). Preparation and characterization of physicochemical properties and application of novel ternary deep eutectic solvents. *Cellulose*, 26(5), 3031-3045.
- Kareem, M. A., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., & AlNashef, I. M. (2010). Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(11), 4632-4637.
- Lapeña, D., Lomba, L., Artal, M., Lafuente, C., & Giner, B. (2019). Thermophysical characterization of the deep eutectic solvent choline chloride: ethylene glycol and one of its mixtures with water. *Fluid Phase Equilibria*, 492, 1-9.
- Marcus, Y. (2019). *Deep Eutectic Solvents*. Chapter 1: Introduction, Springer Nature Switzerland AG, ISBN 9783030006075.
- Meng, Z., Zhao, J., Duan, H., Guan, Y., & Zhao, L. (2018). Green and efficient extraction of four bioactive flavonoids from Pollen Typhae by ultrasound-assisted deep eutectic solvents extraction. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 161, 246-253.
- Mjalli, F. S., & Ahmed, O. U. (2016). Characteristics and intermolecular interaction of eutectic binary mixtures: Reline and Glyceline. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(1), 337-343.
- Pesso, T. & Piva, S. (2009). Thermo-fluid analysis of a cylindrical collinear ohmic sterilizer in laminar flow Proceedings of ITP2009 Interdisciplinary Transport Phenomena VI: Fluid, Thermal, Biological, Materials and Space Sciences, Volterra, Italy.
- Ratkowsky, D. A., Olley, J., McMeekin, T. A., & Ball, A. (1982). Relationship between temperature and growth rate of bacterial cultures. *Journal of bacteriology*, 149(1), 1-5.
- Sabanci, S. (2021). A study on electrical conductivity and performance evaluation of ohmic evaporation process of grape juice. *Journal of Food Processing and Preservation*, 45(5), e15487.
- Saputra, R., Walvekar, R., Khalid, M., & Mubarak, N. M. (2020). Synthesis and thermophysical properties of ethylammonium chloride-glycerol-ZnCl<sub>2</sub> ternary deep eutectic solvent. *Journal of Molecular Liquids*, 310, 113232.
- Skulcova, A., Russ, A., Jablonsky, M., & Sima, J. (2018). The pH behavior of seventeen deep eutectic solvents. *BioResources*, 13(3), 5042-5051.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical reviews*, 114(21), 11060-11082.
- Taysun, M. B., Sert, E., & Atalay, F. S. (2017). Effect of hydrogen bond donor on the physical properties of benzyltriethylammonium chloride based deep eutectic solvents and their usage in 2-ethyl-hexyl acetate synthesis as a catalyst. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62(4), 1173-1181.
- Varghese, K. S., Pandey, M. C., Radhakrishna, K., & Bawa, A. S. (2014). Technology, applications and modelling of ohmic heating: a review. *Journal of food science and technology*, 51(10), 2304-2317.
- Vilková, M., Plotka-Wasyłka, J., & Andruch, V. (2020). The role of water in deep eutectic solvent-base extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112747.
- Xu, G. C., Ding, J. C., Han, R. Z., Dong, J. J., & Ni, Y. (2016). Enhancing cellulose accessibility of corn stover by deep eutectic solvent pretreatment for butanol fermentation. *Bioresource technology*, 203, 364-369.
- Yao, L., Luo, Y., Sun, Y., & Shen, H. (2011). Establishment of kinetic models based on electrical conductivity and freshness indicators for the forecasting of crucian carp (*Carassius carassius*) freshness. *Journal of Food Engineering*, 107(2), 147-151.
- Zainal-Abidin, M. H., Hayyan, M., Hayyan, A., & Jayakumar, N. S. (2017). New horizons in the extraction of bioactive compounds using deep eutectic solvents: A review. *Analytica Chimica Acta*, 979, 1-23.
- Zhang, L., & Wang, M. (2017). Optimization of deep eutectic solvent-based ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from *Dioscorea opposita* Thunb. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 675-681.
- Zhang, Q., Vigier, K. D. O., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108-7146.
- Zhong, M., Tang, Q. F., Zhu, Y. W., Chen, X. Y., & Zhang, Z. J. (2020). An alternative electrolyte of deep eutectic solvent by choline chloride and ethylene glycol for wide temperature range supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 452, 227847.