



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**PROPIYONİK ASİDİN ANYON DEĞİŞTİRİCİ**  
**REÇİNELER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN**  
**AYRIMI**

**Murat IŞIK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ocak-2021**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Murat IŞIK tarafından hazırlanan “Propiyonik Asidin Anyon Değiştirici Reçineler İle Sulu Çözeltilerden Ayrımı” adlı tez çalışması 21/01/2021 tarihinde aŐaęıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

### İmza

#### Başkan

Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

.....

#### Danışman

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

.....

#### Üye

Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Sadettin Erhan KESEN  
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması ..... tarafından ..... nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

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

## DECLARATION PAGE

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

Murat IŞIK

Tarih:21.01.2021

*M. Işık*

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## PROPIYONİK ASİDİN ANYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN AYRIMI

**Murat IŞIK**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI**

**2021, 52 Sayfa**

**Jüri**

**Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI  
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Doç. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

Bu yüksek lisans tezinde propiyonik asidin iki farklı ticari anyon değiştirici ile sulu çözeltilerden geri kazanımı incelenmiştir. Kinetik, termodinamik ve denge çalışmaları yürütülmüştür. Çalışmada Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 kullanılmıştır. Ortamın pH değeri süreç verimliliğini önemli şekilde etkilemiştir. En yüksek ayırma verimi Lewatit MP-62 ile ortamın doğal pH değerinde ( $\text{pH} = 2,5$ ) ve Lewatit M-600 ile ise  $\text{pH} = 5$ 'te elde edilmiştir. Her iki sistem de 35 dk 'da dengeye ulaşılmıştır. Ayrıca her iki sistem de görünür ikinci derece kinetik modeli izledikleri görülmüştür. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon yüzdesi azalmış ve  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$  negatif değerlere sahip olmuşlardır. Bu da sürecin bu reçineler ile kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik doğaya sahip olduğu anlamına gelmektedir. Ayırma veriminin reçine dozu ile arttığı ve propiyonik asit derişimi ile birlikte azaldığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi (362,99 mg PA/g reçine) ve ayırma verimi (%96,8) Lewatit MP-62 ile elde edilmiştir. Denge verilerinin Freundlich izoterm modeli ile uyum içinde olduğu gözlenmiştir. Bu reçinelerle mekanizmanın anlaşılabilmesi için daha detaylı bir izoterm analizinin yapılması gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Anyon değiştirici reçine, Kinetik, İyon değişimi, Propiyonik asit, pH, Termodinamik

**ABSTRACT**

**MS THESIS**

**SEPARATION OF PROPIONIC ACID WITH ANION EXCHANGERS FROM  
AQUEOUS SOLUTIONS**

**Murat IŞIK**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Chemical Engineering**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI**

**2021, 52 Pages**

**Jury**

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTI  
Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ  
Assoc. Prof. Dr. Mahmut Deniz YILMAZ**

In this MS thesis, the recovery of propionic acid from aqueous solutions by two different commercial anion exchangers was investigated. Kinetic effects of several parameters on the process efficiency were probed while thermodynamic, and equilibrium studies were performed. Lewatit MP-62 and Lewatit M-600 were tested in the study. The pH of the media significantly influenced the efficiency. The highest separation efficiency was obtained at the natural pH of the solution ( $\text{pH} = 2.5$ ) with Lewatit MP-62 and at  $\text{pH} = 5$  with Lewatit M-600. Both systems reached the equilibrium by 35 min. In addition, both systems were observed to follow the pseudo second order kinetic model. The adsorption percent decreased with the increase in temperature and the  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  had negative values. This means that the process was spontaneous and had an exothermic nature with these resins. Separation efficiency was seen to increase with the increase in resin dose and decrease with the propionic acid concentration. The maximum adsorption capacity (362,99 mg PA/g resin) and separation efficiency (96,8%) were obtained with Lewatit MP-62. The equilibrium were observed to be in agreement with the Freundlich isotherm model. However, a more detailed isotherm should be performed in order to understand the mechanism with there resins.

**Keywords:** Adsorption, Anion exchange resins, Kinetic, Ion exchange, Propionic acid, pH, Thermodynamic

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI 'ya teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam sırasında bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşarak bana her daim katkı sağlayan Dr. Hani ZEİDAN 'a

Çalışmalarım süresince yardım ve destekleri ile katkıda bulunan laboratuvar grubu arkadaşlarım Sinem ALTINIŞIK, Aybikenur ERDAŞ, Aylin GÜLER ve Hamayoun ASIM 'a

Çalışmalarım boyunca beni destekleyen ve cesaretlendiren sevgili arkadaşlarım Mustafa CESUR, Melike BASUMLI, Mustafa SARIBAŞ ve Yasin YÜKSEL 'e

Tüm hayatım boyunca sevgilerini ve desteklerini eksik etmeyen babam Mustafa IŞIK, annem Raziye IŞIK ve kardeşim Fatih IŞIK 'a

Teşekkürü borç bilirim.

Murat IŞIK  
KONYA-2021

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Propiyonik asit .....	2
1.1.1. Propiyonik asit kullanım alanları .....	3
1.1.2. Propiyonik asit üretim süreci .....	3
1.1.3. Propiyonik asit geri kazanımı .....	4
1.2. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme .....	5
1.2.1 Adsorpsiyon .....	5
1.2.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler .....	5
1.2.1.1.1. Adsorbanın özellikleri .....	5
1.2.1.1.2. Adsorbatın özellikleri .....	6
1.2.1.1.3. Ortam özellikleri .....	6
1.3.2 İyon değiştirme .....	6
1.3.2.1. İyon değiştirici reçineler .....	7
1.3. Kinetik modeller .....	8
1.3.1. Elovich kinetik modeli .....	9
1.3.2. Görünür birinci derece kinetik model .....	9
1.3.3. Görünür ikinci derece kinetik model .....	10
1.3.4. Parçacık içi difüzyon modeli .....	10
1.4. Termodinamik .....	11
1.5. Adsorpsiyon izoterm modelleri .....	11
1.5.1. Freundlich modeli .....	11
1.5.2. Langmuir modeli .....	12
1.5.3. Temkin modeli .....	13
1.5.4. Dubinin-Radushkevich modeli .....	14
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>15</b>
2.1. İyon değiştirici reçineler ile karboksilik asit giderimi .....	15
2.2. İyon değiştirici reçineler ile propiyonik asit giderimi .....	19

<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>22</b>
3.1. Materyal .....	22
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Sulu faz hazırlama .....	24
3.2.2. Analiz ve hesaplama .....	24
3.2.3. Sulu faz pH değerinin etkisi.....	25
3.2.4. Kinetik çalışmalar .....	26
3.2.5. Termodinamik çalışmalar .....	26
3.2.6. Denge çalışmaları .....	26
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>27</b>
4.1. Çözelti pH değerinin etkisi .....	27
4.2. Temas süresi etkisi.....	30
4.3. Kinetik modeller .....	30
4.4. Sıcaklık etkisi ve termodinamik analiz .....	33
4.5. Propiyonik asit derişimi ve reçine dozu etkisi .....	37
4.6. İzoterm modelleri.....	39
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>46</b>
5.1 Sonuçlar .....	46
5.2 Öneriler .....	47
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>48</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>52</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Propiyonik asidin molekül yapısı .....	2
Şekil 1.2. Propionibacterium'da gliserol, glikoz ve laktattan propiyonik asit sentez yolları.(Zhuge ve ark., 2013). .....	4
Şekil 1.3. Adsorpsiyon süreci (Şeker, 2007) .....	5
Şekil 4.1. Anyon değiştirici reçineler ile propiyonik asit ayırımına başlangıç sulu faz pH değeri etkisi.....	28
Şekil 4.2. Anyon değiştirici reçinelerle propiyonik asit ayırımına temas süresinin etkisi .....	30
Şekil 4.3. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait Elovich kinetik model grafiği.....	31
Şekil 4.4. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait görünür birinci derece kinetik model grafiği.....	32
Şekil 4.5. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği .....	32
Şekil 4.6. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait parçacık içi difüzyon model grafiği.....	33
Şekil 4.7. Sıcaklığın propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırma sürecine etkisi .....	34
Şekil 4.8. Sıcaklığın propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırma sürecine etkisi .....	35
Şekil 4.9. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait $\ln K_{ads} - 1/T$ grafiği .....	36
Şekil 4.10. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait $\ln K_{ads} - 1/T$ grafiği .....	37
Şekil 4.11. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait denge izoterm eğrisi .....	38
Şekil 4.12. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait denge izoterm eğrisi .....	38
Şekil 4.13. Propiyonik asit derişimi ve Lewatit MP-62 dozunun propiyonik asit sulu çözeltilerden ayırımına etkisi.....	38
Şekil 4.14. Propiyonik asit derişimi ve Lewatit M-600 dozunun propiyonik asit sulu çözeltilerden ayırımına etkisi.....	39
Şekil 4.15. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Langmuir izoterm model grafiği.....	41
Şekil 4.16. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Freundlich izoterm model grafiği.....	41
Şekil 4.17. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Temkin izoterm model grafiği.....	42
Şekil 4.18. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Dubinin-Radushkevich izoterm model grafiği.....	42
Şekil 4.19. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Langmuir izoterm model grafiği.....	43
Şekil 4.20. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Freundlich izoterm model grafiği.....	43
Şekil 4.21. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Temkin izoterm model grafiği.....	44
Şekil 4.22. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Dubinin-Radushkevich hizoterm model grafiği.....	44

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 1.1.</b> Propiyonik asidin fiziksel özellikleri.....	2
<b>Çizelge 1.2.</b> Propiyonik asidin kullanım alanları (Liu ve ark., 2012) .....	3
<b>Çizelge 1.2.</b> İyon değiştirici reçineler ve fonksiyonel grupları .....	8
<b>Çizelge 3.1.</b> Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçinelerin özellikleri .....	22
<b>Çizelge 3.2.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar .....	23
<b>Çizelge 4.1.</b> Propiyonik asidin sulu çözeltilerden ayırımına ait kinetik model değişkenleri ve belirlilik katsayıları.....	31
<b>Çizelge 4.2.</b> Kullanılan reçinelerle propiyonik asidin sulu çözeltilerden ayırımına ait termodinamik değişkenler.....	35
<b>Çizelge 4.3.</b> Çalışmada kullanılan reçineler ile propiyonik asit ayırımına ait Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm model sabitleri.....	45



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

AV(%)	Ayırma verimi
B	Adsorpsiyon ısısına bağlı Temkin sabiti (J/mol)
C <sub>o</sub>	Başlangıç derişimi (mol/L)
C <sub>e</sub>	Denge derişimi (mol/L)
I	Parçacık içi dağılım sınır tabaka kalınlığı
K <sub>ads</sub>	Langmuir denge sabiti
K <sub>F</sub>	Freundlich izoterm sabiti
K <sub>id</sub>	Parçacık içi dağılım sabiti (dk <sup>-1</sup> )
K <sub>T</sub>	Temkin denge bağlanma sabiti
k <sub>1</sub>	Birinci derece kinetik model hız sabiti (dk <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub>	İkinci derece kinetik model hız sahibi (g/mg/dk)
m	Kütle, g
n	Freundlich yoğunluk katsayısı
pK <sub>a1</sub>	Birinci ayrışma sabiti
pK <sub>a2</sub>	İkinci ayrışma sabiti
q <sub>e</sub>	Denge anında tutulan madde miktarı (mg/g)
q <sub>max</sub>	Maksimum tutulan miktar (mg/g)
q <sub>t</sub>	Herhangi bir anda adsorplanan madde miktarı
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol·K)
R <sup>2</sup>	Belirlilik değeri
T	Sıcaklık (°C veya K)
V	Hacim (mL veya L)
α	Elovich modeli başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g/dk)
β	Elovich modeli desorpsiyon sabiti (g/mg)
ΔH°	Standart entalpi (kJ·mol <sup>-1</sup> )
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerjisi (kJ·mol <sup>-1</sup> )
ΔS°	Standart entropi (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )

### Kısaltmalar

PA	Propiyonik asit
FDA	Amerikan Gıda ve İlaç Sanayi

## 1. GİRİŞ

Keskin bir kokuya sahip renksiz bir sıvı olan propiyonik asidin kimyasal formülü  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 'dir (Liu ve ark., 2012). Bir çok kullanım alanına sahip olan bu üç karbonlu karboksilik asit Amerika Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından onaylanmış bir kimyasaldır (Gonzalez-Garcia ve ark., 2017). Propiyonik asit, gıda, parfüm, boya ve ilaç endüstrilerindeki geniş uygulama yelpazesi nedeniyle son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Yang ve ark., 1995; Suwannakham ve Yang, 2005; Zhang ve Yang, 2009).

Toplam propiyonik asit üretiminin yıllık %2,7 artışla (2014 – 2020) 450.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. En yüksek propiyonik asit üreticisi, küresel pazarın yaklaşık %31'ini kapsayan BASF 'dır. Diğer büyük üreticiler arasında Chemische Werke Hüls (Almanya), Distillers Company (İngiltere), SSCB (Rusya), Celanese Chemical Company (ABD) ve Eastman Chemical (ABD) bulunmaktadır. Küresel propiyonik asit pazarı 2018'de 1,2 milyar ABD doları olmuştur ve 2026 yılına kadar 1,6 milyar ABD dolar olacağı tahmin edilmektedir (Piwowarek ve ark., 2021). Bununla birlikte, petrol fiyatlarındaki artışlar ve endüstride biyolojik tabanlı kimyasal ürünlere olan gereksinim, biyolojik olarak yenilenebilir hammaddelerden propiyonik asit üretimini çekici bir alternatif haline getirmektedir (Zhu ve ark., 2010; Liu ve ark., 2012).

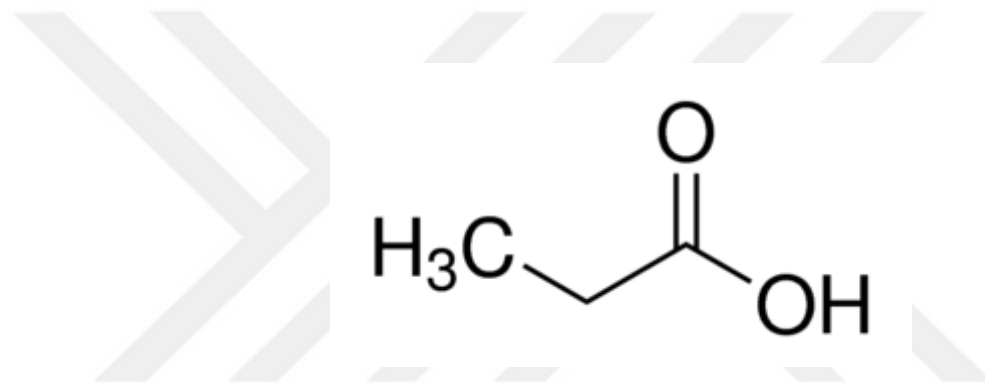
Fermantasyon ile üretilen propiyonik asit gibi karboksilik asitlerin geri kazanımı kristalizasyon, membran filtrasyon, özütleme, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi yöntemlerle gerçekleştirilmektedir (Can, 2018). Bu yöntemlerden en önemlilerden ikisi adsorpsiyon ve iyon değişim yöntemleridir. Literatürde bir takım araştırmacılar fermantasyon ortamı ya da sulu çözeltilerden propiyonik asit gibi bir çok karboksilik asitlerin geri kazanımı için bu yöntemleri test etmişlerdir (Saari-Nordhaus ve ark., 1992; Sarzanini ve ark., 2000; Moldes ve ark., 2001; Cren ve ark., 2010; Lu ve ark., 2016). Önemli gelişmelerin ortaya koyulduğu bu çalışmalara yöntemlerin endüstride verimli ve düşük maliyetli kullanımları için büyük ihtiyaç vardır.

Bu tez çalışmasında endüstriyel ve akademik açıdan önemli bir kimyasal olan propiyonik asidin sulu çözeltilerden anyon değiştirici reçineler kullanılarak geri kazanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda propiyonik asidin sentetik sulu çözeltileri kullanılmıştır. Tez bünyesinde farklı anyon değiştirici reçineler kullanılmıştır. Çözeltideki asit derişimi, temas süresi, reçine dozu, pH, sıcaklık gibi parametrelerin sürece olan etkileri araştırılmıştır. Yürütülen çalışmalar ve sonuçlar

ışığında kullanılan reçineler kıyaslanırken süreç için en uygun ortam koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır.

### 1.1. Propiyonik asit

Propiyonik asit ilk olarak Johann Gottlieb tarafından 1844'te şekerin bozunma ürünleri arasında tanımlanmıştır. Propiyonik asit, selüloz liflerinin, herbisitlerin, parfümlerin ve farmasötiklerin sentezinde kullanılan önemli bir kimyasal ara maddedir (Şekil 1.1). Propiyonik asit renksiz ve keskin kokulu bir monokarboksilik asittir. Çizelge 1.1'de propiyonik asidin fiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.1. Propiyonik asidin molekül yapısı

Çizelge 1.1. Propiyonik asidin fiziksel özellikleri

IUPAC Adı	Propanoik Asit
Kimyasal Formülü	$C_3H_6O_2$
Molekül Ağırlığı	74,08 g/mol
Yoğunluk	0,992 g/mL
Erime Noktası	-21 °C
Kaynama Noktası	141,2 °C
İyonlaşma Sabiti	4,85

### 1.1.1. Propiyonik asit kullanım alanları

Endüstride geniş kullanım alanı bulan propiyonik asit, özellikle yem ve tahıl korumada, gıda koruyucularında, herbisit sentezinde, parfüm ve ilaç sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Propiyonik asidin bazı kullanım alanları Çizelge 1.2’de listelenmiştir.

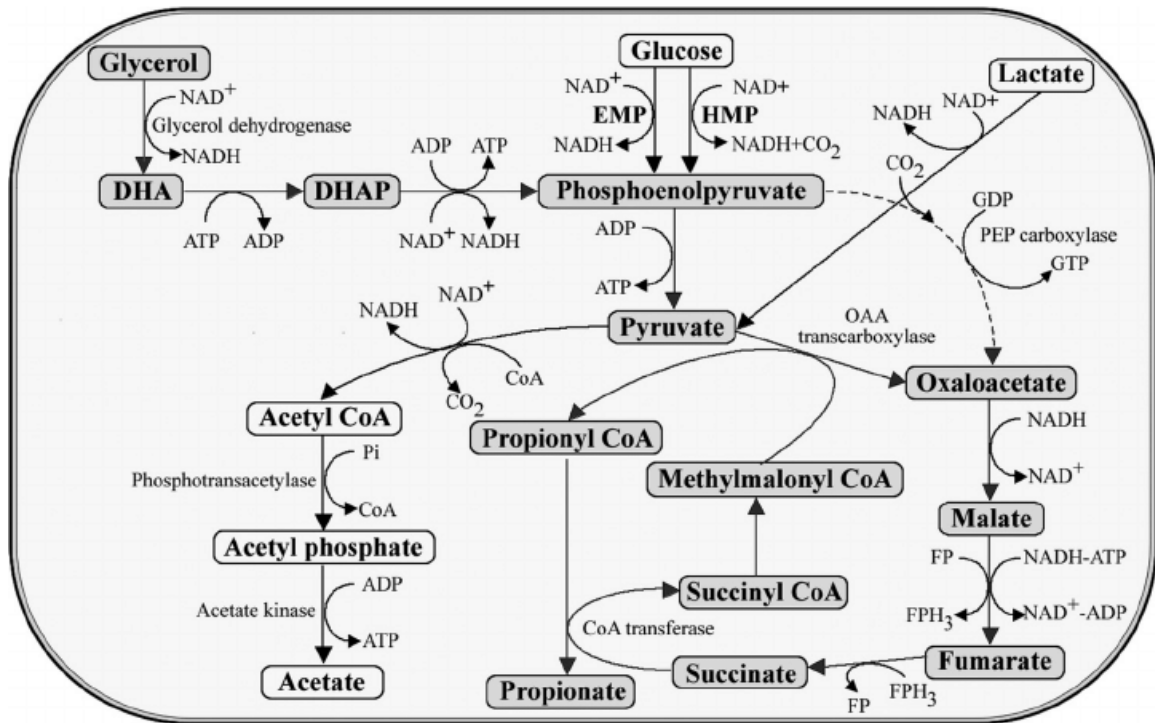
**Çizelge 1.2.** Propiyonik asidin kullanım alanları (Liu ve ark., 2012)

Endüstriler	Uygulama Alanı
Yem ve tahıl koruma	Aspergillus flavus, aerobik Bacillus, Salmonella ve maya için inhibe edicidir ve hayvan yemi, yaş mısır, silaj ve tahıl için küf inhibitörü olarak kullanılmaktadır (Balamurugan ve ark., 1999).
Gıda koruyucuları	Gıda endüstrisinde ekmek ve kek gibi yiyeceklerin küflenmesini önlemek için koruyucu olarak kullanılmaktadır.
Herbisit sentezi	Herbisit olarak kullanılan sodyum 2,2-dikloropropiyonatın sentezi için kullanılabilir.
Parfüm ara ürünleri	Gıda ve kozmetikte katkı maddesi olarak kullanılabilen propiyonik eter ve benzil propiyonatın kimyasal sentezi için öncü maddedir (Kumar ve Babu, 2006).
İlaç ara ürünleri	Farmasötik ara ürünler olarak propiyonik anhidrit ve kloropropiyonik asidin sentezi için kullanılabilir. (Kumar ve Babu, 2006).
Selüloz asetat propiyonat sentezi	Selüloz asetat propiyonatın sentezi için öncü madde olarak kullanılmaktadır.
Diğer uygulamalar	Plastikler, plastikleştiriciler, tekstil ve kauçuk yardımcıların yanı sıra boya ara ürünlerinin üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır.

### 1.1.2. Propiyonik asit üretim süreci

Propiyonik asidin ticari üretimi çoğunlukla petrokimya temelli yöntemler ile gerçekleştirilir. Bununla birlikte, *Propionibacterium*, *Veillonella*, *Selenomonas*, *Clostridium*, *Fusobacterium* vb. cinslerine ait bakteri grupları aracılığıyla, fermentatif süreçlerle de üretilmektedir. (Goswami ve Srivastava, 2000; Suwannakham ve Yang, 2005; Zhang ve Yang, 2009). Bu üretimlerde genellikle süksinik asit ve asetik asit de ortaya çıkar. Petrol tabanlı malzemelerin fiyatlarının artmasının yanı sıra, doğal bir koruyucu olarak kullanımı için taleplerin artması, düşük maliyetli karbon

kaynaklarından propiyonik asit üretimi elde etmek için yeni fermantasyon süreçlerinin geliştirilmesini teşvik etmekte hatta ihtiyaç haline getirmektedir. *Propionibacterium acidipropionici* kullanılan çeşitli propiyonik asit üretim çalışmalarında, glukoz, peynir altı suyu ve laktoz yanında gliserol de karbon kaynağı olarak kullanılmıştır. Gliserol tüketimi sırasında daha az asetik asit üretildiği için gliserolün avantajlarının olabileceği belirtilmiştir. (Posada ve Cardona, 2012). Şekil 1.2 gliserolden propiyonat üretim adımlarını göstermektedir.



Şekil 1.2. Propionibacterium'da gliserol, glikoz ve laktattan propiyonik asit sentez yolları. (Zhuge ve ark., 2013).

### 1.1.3. Propiyonik asit geri kazanımı

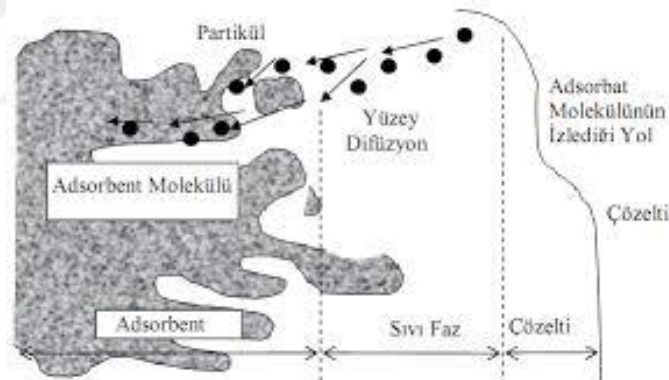
Propiyonik asidin endüstride biyokimyasal yöntemlerle üretiminin yayılması önündeki en büyük engel hedef maddenin ortamdaki ayrılma ve saflaştırılma süreçlerindeki zorluklar ve yüksek maliyetlerdir. Aşağıda hali hazırda kullanılan ayırma ve saflaştırma işlemlerinden bazıları kısaca anlatılmıştır.

## 1.2. Adsorpsiyon ve iyon değiştirme

### 1.2.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon sıvı veya gaz fazındaki iyon ya da moleküllerin katı yüzeyinde birikmesi olayıdır. Üzerine sıvı veya gaz fazındaki bileşenlerin tutunduğu katı madde adsorban, biriktirilen maddeye ise adsorbat adı verilir. Sürecin tersine işletilmesiyle yürütölen işlem ise desorpsiyon olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon işleminin Şekil 1.3'te gösterildiği gibi başlıca 3 aşamada geręekleřtięi kabul edilebilir:

- Adsorbatın içinde bulunduğu yığın fazdan adsorban-adsorbat ara yüzeyine difüzyonu.
- Adsorbanın dış yüzeyine gelen moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
- Adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanması (Ho ve McKay, 1999; Dyer, 2000).



Şekil 1.3. Adsorpsiyon süreci (Şeker, 2007)

#### 1.2.1.1 Adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyon sürecine adsorban özellikleri, adsorbat özellikleri ve ortam koşulları etki edebilir. Aşağıda bu özellikler hakkında bilgi verilmiştir.

##### 1.2.1.1.1. Adsorbanın özellikleri



Adsorpsiyon işleminde adsorban maddenin yüzey alanı büyük öneme sahiptir. Adsorban maddenin yüzey alanının artmasıyla birlikte tutunan madde miktarının artması beklenir. Bu genellikle süreç veriminin artması anlamına gelir. Ayrıca adsorbanın tanecik boyutu da yüzey alanını etkilediği için süreç verimi açısından önemlidir. Tanecik boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve işlemi olumlu yönde etkiler. Ayrıca gözenek boyutunun da adsorban sürecine önemli etkisi vardır. Adsorbat maddenin bulunduğu karışımda bulunan farklı boyutlardaki moleküllerin seçici ayırımında gözenek boyutundan yararlanılabilir.

#### **1.2.1.1.2. Adsorbatın özellikleri**

Adsorbat maddenin özellikleri de adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörlerden biridir. Adsorbatın sudaki çözünürlüğü adsorpsiyon işlemi için önemlidir. Hidrofobik bir madde hidrofilik bir maddeye kıyasla daha kolay adsorban yüzeyine adsorplanır. Adsorbat maddenin molekül büyüklüğü adsorbanın gözenek boyutu ile birlikte dikkate alındığında adsorpsiyon işlemi için kritik öneme sahiptir. Adsorbatın polar ya da apolar olma durumu adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Apolar yapıya sahip adsorbatlar suyun polaritesinin yüksek olması sebebiyle apolar adsorbanlarda daha kolay adsorplanmaktadır.

#### **1.2.1.1.3. Ortam özellikleri**

Adsorpsiyon sürecini etkileyen diğer özellikler de adsorban ve adsorbatın içinde bulunduğu ortamın özellikleri başlığı altında toplanabilir. Ortamda bulunan çözünmüş diğer maddelerin varlığı, pH değeri, sıcaklık ve iyonik gücü sürece etki edebilir. Adsorpsiyon işleminin ekzotermik ya da endotermik doğası ortam sıcaklığından etkilenme şekli ve şiddetine tesir eder. Bunların yanı sıra ortamın organik bir çözücü olması süreç verimini düşürebilir. Organik çözücü içinde bulunan moleküller adsorban yüzeyine tutunarak adsorbat tutulumunu azaltabilir.

### **1.3.2 İyon değiştirme**

İyon değişimi, katı yapısında kalıcı bir değişimin olmadığı katı fazda ve sıvı fazda bulunan iyonların geri dönüşümlü şekilde değişim işlemidir. Bilimsel olarak ilk kez Way ve Thompson tarafından 1850 yılında incelenmiştir. Adams ve Holmes tarafında 1935 yılında sentetik reçinelerin keşfiyle beraber kritik bir değişime uğrayan yöntem günümüze kadar pek çok araştırmacı tarafından kullanılmış ve geliştirilmiştir.

İyon değişimi katı fazda bulunan ve elektrostatik kuvvetlerle iyon değiştiriciye bağlanmış iyonların ortamdaki farklı iyonlarla yer değiştirme işlemidir. Süreç iyon değiştiricinin çeşitli koşullara bağlı olarak iyonları birbirlerine tercih etmesi esasına dayanır. İyon değiştiriciler sıvı veya gaz ortamlarda çözünmeyen taşıdıkları fonksiyonel grupları bulunduğu ortama vererek ortamdaki iyonları tutabilme yeteneğine sahip malzemelerdir.

İyon değiştiriciler taşıdıkları fonksiyonel grubun özelliklerine bağlı olarak anyon değiştiriciler ve katyon değiştiriciler olmak üzere iki ana türe ayrılır. İyon değişimi işlemi birçok parametreye bağlıdır. Bunlara örnek olarak; çözelti pH değeri, iyonik yük, iyonik yarıçap, gözeneklilik, iyon değiştirici hacmi, kolon yüksekliği ve sıcaklık verilebilir. Katı ile sıvı faz arasındaki iyon değişimi işlemi genellikle tersinir olabilmektedir. İyon değiştirme işlemleri endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Dethe ve ark., 2006).

### **1.3.2.1. İyon değiştirici reçineler**

İyon değiştirme işlemlerinde kullanılan reçineler genellikle polimerik bir matris ve fonksiyonel gruptan oluşmaktadır. Yapısal özelliklerine göre organik, inorganik ve sentetik olarak üç gruba ayrılmaktadır (SOYLU ve GÖKKUŞ, 2017). Organik iyon değiştiriciler genellikle polistiren ve poliakrilik matrislerden oluşurken inorganik iyon değiştiriciler zeolitlere ve tabakalı silikatlara sahiptir. Sentetik reçineler ise yüksek moleköl ağırlıklı polimer tabanlı malzemelerdir. Çizelge 1.2’de görüldüğü gibi iyon değiştirici reçineler polimer matrise bağlı asidik ya da bazik fonksiyonel gruptan oluşmaktadırlar. Reçineye bağlı olan fonksiyonel gruba göre anyonik veya katyonik reçineler olarak adlandırılmaktadır (Başaran, 2006).

Çizelge 1.2. İyon değiştirici reçineler ve fonksiyonel grupları

İyon Değiştiriciler	Fonksiyonel Grup	Fonksiyonel Grubun Kimyasal Yapısı
<b>Kuvvetli Anyon Değiştiriciler</b>	Dördüncül Amonyum	$-NH_3^+$
	Dördüncül Amin	$-NR_3^+$
	Fosfonyum	$-P^+≡$
	Sülfonyum	$-S^+=$
<b>Zayıf Anyon Değiştiriciler</b>	Birincil Amin	$-NH_2$
	İkincil Amin	$-NHR$
	Üçüncül Amin	$-NR_2$
<b>Kuvvetli Katyon Değiştiriciler</b>	Aril Sülfonik	$-C_6H_5-SO_3H$
<b>Zayıf Katyon Değiştiriciler</b>	Karboksilik Asit	$-COOH$
	Fenolik Hidroksil	$-C_6H_5-OH$
<b>Orta Katyon Değiştiriciler</b>	Fosfonik	$-P(O)(OH)_2$
	Fosforlu	$-P(O)H(OH)_2$
	Fosforik	$-O-P(O)(OH)_2$

### 1.3. Kinetik modeller

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemleri zamana bağlı işlemlerdir. Adsorpsiyon sürecinin tasarımı ve değerlendirilmesinde işlem süresinin ve tepkimeye etki eden etkenlerin bilinmesi önemlidir. Kinetik analiz kimyasal özelliklerin zaman içinde değişimleriyle ilgilenir, özellikle değişim hızlarıyla ilgilenir (Azizian, 2004). Adsorpsiyon sürecini kontrol eden adımların belirlenmesi Kinetik modeller sayesinde mümkündür. Tutunacak bileşenin ayrımı için gerekli olan ve adsorban madde veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabiti değerleri bilinmelidir. (Kayman, 2009). Bu nedenle bu çalışmada literatürde en çok kullanılan modeller olan Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerinden yararlanılmıştır.

### 1.3.1. Elovich kinetik modeli

İlk olarak 1939 yılında sunulan Elovich kinetik model denklemi kimyasal adsorpsiyon proseslerinde ve heterojen yüzeylere sahip sistemler için uygundur. Katı bir yüzey üzerinde gazların kimyasal adsorpsiyonunu içeren sistemlerde yüzey kaplamasındaki artış nedeniyle adsorpsiyon oranı zamanla azalmaktadır. Bu tür kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için en kullanışlı modellerden biri Elovich model denklemidir (Cheung ve ark., 2000; Wu ve ark., 2009). Bu model süreç esnasında desorpsiyonun da bulunduğu durumları tanımlar (Elovich ve Larionov, 1962). Elovich kinetik model denklemi Eşitlik 1.1 ile gösterilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (1.1)$$

Eşitlik 1.1 doğrusal olarak yazılırsa Eşitlik 1.2 elde edilir.

$$q_t = \beta \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \beta \cdot \ln t \quad (1.2)$$

Burada  $q_t$  herhangi bir  $t$  anında gram başına adsorplanan madde miktarını,  $t$  temas süresini,  $\alpha$  katsayısı başlangıç adsorpsiyon hızını ve  $\beta$  ise desorpsiyon sabitini belirtir.

### 1.3.2. Görünür birinci derece kinetik model

Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilen bu model adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için kullanılan bilinen en eski denklemdir. Bu model gerçek ve denge derişim değerleri arasındaki farkın adsorpsiyon için itici güç olduğunu kabul eder (Rudzinski ve Plazinski, 2007). Ayrıca adsorplanan moleküller arası etkileşimin olmadığını adsorpsiyonun belirli bölgelerde gerçekleştiğini varsayar. Eşitlik 1.3'deki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898). Denklemin doğrusallaştırılması sonucu Eşitlik 1.4 elde edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1.3)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left( \frac{k_1}{2,303} \right) \cdot t \quad (1.4)$$

Burada,  $q_e$  dengede gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı,  $q_t$  t anında gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı,  $k_1$  görünür birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, t ise temas süresidir.

### 1.3.3. Görünür ikinci derece kinetik model

Görünür ikinci derece kinetik model denklemi 1999 yılında Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Bu model denkleminde de görünür birinci derece model denkleminde olduğu gibi adsorpsiyon için itici güç denge ve gerçek derişimler arasındaki fark kabul edilir (Rudzinski ve Plazinski, 2007). Eşitlik 1.5 ile ifade edilir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{q_t} = \left( \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (1.6)$$

Eşitlik 1.5 doğrusal halde yazılırsa Eşitlik 1.6 elde edilir. Burada,  $q_e$  denge anında gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı,  $q_t$  t anında gram adsorban başına adsorplanan madde miktarı,  $k_2$  görünür birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti, t ise temas süresidir.

### 1.3.4. Parçacık içi difüzyon modeli

Parçacık içi difüzyon model denklemi Weber ve Moris tarafından geliştirilmiştir. Eşitlik 1.7 ile ifade edilmiştir. Weber ve Moris  $q_t$  'ye karşı  $t^{1/2}$  grafiği doğrusal oluyorsa adsorpsiyon sürecinin sadece parçacık içi difüzyon tarafından kontrol edildiğini öne sürmüşlerdir (Valderrama ve ark., 2008).

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + I \quad (1.7)$$

Burada, I değişim sürecindeki sınır tabakanın kalınlığını  $q_t$  herhangi bir zamanda gram adsorban başına adsorplanan madde miktarını,  $k_{id}$  parçacık içi difüzyon sabitini ve  $t^{1/2}$  ise yarı zamanı ifade eder.

#### 1.4. Termodinamik

Adsorpsiyon ve iyon değiştirme işlemlerini termodinamik açıdan incelemek için süreç sırasındaki Gibbs serbest enerji, entalpi ve entropi değişim değerleri ve denge sabiti değerleri belirlenir. Bu parametrelerin hesaplanmasında Eşitlik 1.8, 1.9 ve 1.10 kullanılır.

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_{ads} \quad (1.8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1.9)$$

$$\log K_{ads} = \frac{\Delta S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2,303RT} \quad (1.10)$$

Eşitliklerde verilen  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol) Gibbs serbest enerji değişimini,  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) entalpi değişimini,  $\Delta S^\circ$  (kJ/mol.K) entropi değişimini, T (K) sıcaklık değerini, R gaz sabitini ve  $K_{ads}$  denge sabitini ifade etmektedir.

Yukarıdaki denklemlerle hesaplanan termodinamik parametrelerin değerleri adsorpsiyon işleminin hakkında bilgiler vermektedir.  $\Delta G^\circ$  değerinin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini belirlenmektedir (Lu ve ark., 2006; Han ve ark., 2009). Hesaplanan  $\Delta S^\circ$  değerinin işaretinin pozitif olması durumunda işlem ara yüzeyindeki rastgeleliğin artışı gösterirken negatif olması azaldığını göstermektedir (Han ve ark., 2009; Gao ve ark., 2010). Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri ise işlemin ekzotermik bir yapıya sahip olduğuna işaret eder (Lu ve ark., 2016; Lin ve ark., 2017).

#### 1.5. Adsorpsiyon izoterm modelleri

##### 1.5.1. Freundlich modeli

Herbert Max Finley Freundlich (1926) tarafından geliştirilen bu izoterm modeli çok katmanlı ve tersinir bir adsorpsiyon işlemine işaret eder (Rangabhashiyam ve ark., 2014). Adsorban yüzeyinin heterojen bölgelerden oluştuğunu ve adsorpsiyon enerjisinin yüzeyde eşit dağılmadığını kabul eder. Freundlich ifadesi (Eşitlik 1.11) üstel ampirik bir denklemdir ve bu nedenle adsorbat derişimi arttıkça adsorban yüzeyi üzerindeki adsorbat derişiminin de arttığını varsayar (Hamdaoui ve Naffrechoux, 2007).

$$q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n} \quad (1.11)$$

$q_e$  denge adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),  $C_e$  denge durumunda çözültide kalan asit derişimi (mg/L)  $K_F$  Freundlich kapasite faktörüne ve  $1/n$  ise Freundlich yoğunluk katsayısıdır. Freundlich izoterm modelinin doğrusallaştırılmış ifadesi Eşitlik 1.12 ile gösterilmiştir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.12)$$

$\log C_e$ 'ye karşı çizilen  $\log q_e$  grafiğinden elde edilen eğim ( $1/n$ ) 0 ile 1 arasında bir değer alır ve yüzey heterojenlik derecesidir. Sıfıra ne kadar yakınsa yüzey o kadar heterojendir denir (Sivarajasekar ve Baskar, 2014).

### 1.5.2. Langmuir modeli

Langmuir izoterm modeli farklı adsorpsiyon alanlarındaki veya sitelerindeki kimyasal sorpsiyonu ifade etmek için 1916 yılında Irving Langmuir tarafından geliştirilen ve en çok kullanılan izoterm modellerinden biridir (Han ve ark., 2005). Bu izoterm modeli adsorpsiyon işleminin tek bir tabaka ile ve homojen yüzey üzerinde meydana geldiğini kabul eder. Ayrıca adsorplanan molekülün bir yüzey bölgesine bağlandığında diğer moleküllerin o bölgeye bağlanamadığını, adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşimin olmadığını ve adsorban adsorbat arasındaki adsorpsiyon enerjisinin her sitede aynı olduğunu varsayar (Allen ve ark., 2003; Kayranli, 2011). Bu varsayımlar üzerine geliştirilen denklem Eşitlik 1.13'te gösterilmiştir;

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$$

(1.13)

$C_e$  çözültideki adsorbatın denge derişimini,  $q_e$  dengede adsorplanan madde miktarını,  $q_m$  ve  $K_L$  sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabitlerini göstermektedir. Langmuir izoterminin doğrusallaştırılmış ifadesi Eşitlik 1.14'te verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

(1.14)

Boyutsuz ayırıcı faktör  $R_L$ , bu modelin temel özelliğidir ve adsorpsiyonun elverişli olup olmadığını anlaşılmasını sağlar ve Eşitlik 1.15 kullanılarak hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

(1.15)

$R_L$  sabitinin 1'den büyük olması adsorpsiyon işleminin elverişsiz, 0 ile 1 arasında olması elverişli, 1'e eşit olması lineer ve 0'a eşit olması tersinmez olduğunu göstermektedir.

### 1.5.3. Temkin modeli

Temkin ve Pyzhev tarafından 1940 yılında ortaya atılan Temkin izoterm modeli çözülti içinde bulunan moleküllerin adsorpsiyon entalpi değerleri dikkate alınarak geliştirilmiştir. Bu izoterm modeline göre tabaka üzerindeki moleküllerin adsorpsiyon ısısında doğrusal bir azalma görülmektedir. Temkin izoterm modeli denklemleri Eşitlik 1.16-1.19 ile verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \quad (1.16)$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T) + \frac{RT}{b_T} \ln(C_e) \quad (1.17)$$



$$B_1 = \frac{RT}{b_T} \quad (1.18)$$

$$q_e = B_1 \cdot \ln K_T + B_1 \cdot \ln C_e \quad (1.19)$$

Burada  $B_1$  (J/mol) adsorpsiyon ısısı ile ilgili Temkin izoterm sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık,  $R$  ideal gaz sabitidir.

#### 1.5.4. Dubinin-Radushkevich modeli

Dubinin-Radushkevich modeli ile hesaplanan adsorpsiyon enerjisi değeri adsorpsiyon sürecindeki etkileşimler hakkında bilgi vermektedir. Bu izoterm modeli Eşitlik 1.20 ile ifade edilir. Eşitlik 1.21 ve 1.22 sırasıyla Polanyi potansiyeli ve ortalama adsorpsiyon enerjisi hesaplamalarında kullanılmaktadır.

$$\ln q_e = \ln q_m - k \cdot \varepsilon^2 \quad (1.20)$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.21)$$

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (1.22)$$

Burada  $q_e$  denge adsorpsiyon kapasitesini,  $q_m$  teorik tek tabaka doyma kapasitesini,  $\varepsilon$  polanyi potansiyelini,  $k$  Dubinin-Radushkevich izoterm sabitini,  $E$  ise adsorpsiyon enerjisini ifade etmektedir.  $E$  değerinin 8 kJ/mol den düşük olması fiziksel adsorpsiyon, 8-16 kJ/mol arasında olması ise kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. İyon değiştirici reçineler ile karboksilik asit giderimi

Dethe vd. (2006) laktik asidin sulu çözeltilerden seçici olarak ayrımı için zayıf bazik iyon değiştirici reçineler (Indion 860 ve Indion 850) kullanmışlardır. Ayrıca karşılaştırma yapmak için kuvvetli bazik anyon değiştirici (Indion 810) ve kuvvetli asidik katyon değiştirici (Indion 190) reçine de test edilmiştir. Katyonik reçine asit ile reçinenin polimerik omurgası arasında bir etkileşimin olup olmadığını kontrol etmek amacıyla kullanılmıştır. Laktik asit ayrımı için denge verileri Sips (Langmuir-Freundlich kombinasyonu) izotermiyle temsil edilmiştir. Reçinelerin adsorpsiyon kapasiteleri Indion 850 ve Indion 860 için sırasıyla 6,5 mol/kg ve 6,0 mol/kg, Indion 810 için ise 2,5 mol/kg olarak bulunmuştur. Katyon değiştirici reçine ile etkileşim gözlenmemiştir. Glikoz ve inorganik tuzlar gibi ortam bileşenlerinin reçinelerle etkileşimi ve bunların laktik asit geri kazanımı üzerindeki etkisi de araştırılmış ve tesirin olumsuz yönde olduğu sonucuna varılmıştır. Genişletilmiş Flory-Huggins teorisi kullanılarak süreç bir faz denge yaklaşımı ile modellenmiştir. Moleküler modelleme sonuçları çok katmanlı bir adsorpsiyon işlemini veya moleküller arasında muhtemelen güçlü bir etkileşim olduğunu işaret etmiştir (Dethe ve ark., 2006).

Gonzalez vd. (2006) fermantasyon ortamından laktik asidin geri kazanımı için iki aşamalı bir iyon değiştirme süreci önermişlerdir. İlk olarak fermantasyon ortamının pH değerini azaltmak ve ortamda bulunan katyonları çıkarmak için güçlü bir katyonik reçine (Lewatit S2568H) kullanılmıştır. Daha sonra zayıf anyonik reçine (Lewatit S3428) ile laktik asit diğer anyonlardan ayrılmıştır. Katyon değiştirici reçine içinden geçirilen fermantasyon ortamı sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi katyonlardan arındırılmıştır. Lewatit S2568H reçinesi ile ortamın pH değeri 1,5'a kadar düşürülmüştür. Deneyler 3 farklı akış hızında (13, 24 ve 33 Yatak Hacmi/s) ve 2 farklı sıcaklıkta (25 ve 40°C) gerçekleştirilmiştir. Katyon değiştirici kolonda tutulan atık

Lewatit S3428 bulunan kolona 14 Yatak Hacmi/s akış hızında 25°C sıcaklıkta beslenmiştir. Elde edilen sonuçlar ortamda bulunan fosfat ve klorür iyonlarının reçine tarafından tutunurken laktat iyonlarının çok az miktarda tutunduğunu göstermiştir. Kolondan elde edilen atığın yüksek saflıkta laktik asit içerdiği düşünülmektedir. Sonuç olarak araştırmacılar elde edilen laktik asidin %99 saflıkta olduğunu rapor etmişlerdir (González ve ark., 2006).

Fu ve diğerleri (2009) fumarik asidin sulu çözeltilerden geri kazanımını güçlü bazik anyon değiştirici reçine Amberlite IRA-400 ile sabit yataklı kolon aracılığı ile gerçekleştirmeye çalışmışlardır. Çalışmada besleme asit derişiminin, çözelti pH değerinin, akış hızının ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri incelenmiştir. 298 K sıcaklık pH = 2 ve 5,0 mg/mL asit derişiminde yürütülen deneylerde besleme akışı 0,5, 1,0 ve 2,0 mL/dk akış hızlarında incelenmiştir. 1,0 mL/dk akış hızında en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve fumarik asit geri kazanım verimine ulaşılmıştır. Yazarlar sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisini 298, 308 ve 318 K değerlerinde incelemişlerdir. Sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin ve asit geri kazanım veriminin yüksek sıcaklıklarda düştüğünü göstermiştir. Araştırmacılar fumarik asidin IRA-400 reçinesi üzerine adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Çözelti pH etkisinin araştırıldığı çalışmalarda geri kazanım verimi pH = 2'de %72,7 iken pH = 5'te %76,7'ye yükselmiştir. Bu sonuçlar uygulamalarda düşük pH değerlerinde çalışılması gerektiğini göstermiştir. Besleme asit derişiminin 1,0–10,0 mg/mL arasında tutulduğu çalışmaların yüksek asit derişimlerinde adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ortaya koymuştur (Fu ve ark., 2009).

Kananpanah ve diğerleri (2009) salisilik asidin zayıf bazik anyon değiştirici reçine Amberlite IRA-93 ile sulu çözeltilerden geri kazanımını incelemişlerdir. Hem kesikli hem de sabit yataklı kolon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Denge deneyleri 100 mL'lik erlenmeyerlerde 100 g reçine ile 400-800 ppm arasında değişen başlangıç asit derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin deneysel verilerle uyum sağladığı bulunmuştur. Sabit yatak kolonda besleme hızının etkisi, 5,5, 7 8,5, ve 10 mL/dk değerlerinde incelenmiştir. Sonuçlar besleme hızındaki azalma ile daha uygun iyon değişim koşullarının elde edildiğini göstermiştir. Besleme akış hızlarındaki artış ile kütle transfer katsayıları da önemli ölçüde artmıştır. Araştırmacılar sistemin optimum akış hızının 7 ml/dk olduğu sonucuna varmışlardır (Kananpanah ve ark., 2009).

Li vd. (2009), sulu çözeltilerden ve fermantasyon ortamından süksinik asidin adsorpsiyon yöntemiyle geri kazanımı üzerine çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu kapsamda 11 farklı zayıf bazik anyon değiştirici reçine (NERCB 1-11) test etmiş ve NERCB 09 reçinesi ile kapasite, seçicilik ve yenilenebilirlik açısından optimum değerlere ulaşmışlardır. Denge çalışmaları sonucunda adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıktan çok az etkilendiği ve artan pH değeriyle azaldığını gözlemlemişlerdir. Deneysel denge verilerinin Langmuir izotermiyle uyum sağladığı gözlenmiştir. Kinetik çalışmalar denge süresinin yaklaşık 1,5 saat olduğunu göstermiştir. Görünür ikinci derece kinetik modelin çalışılan sıcaklık ve pH aralığında oldukça iyi sonuçlar verdiğini ifade etmişlerdir. Kolon çalışmaları oda sıcaklığında ve başlangıç asit derişimlerinin 10–50 g/L aralığında değiştiği şartlarda gerçekleştirilmiştir. Artan asit derişimiyle adsorpsiyon hızının arttığı belirlenmiştir. Kolon yükleme-rejenerasyon sürecini stabil bir şekilde 30 kez tekrarlayarak geri kazanım verimini %96 olarak rapor etmişlerdir (Li ve ark., 2009).

Gao vd. (2012) Amberlite IRA-67 üzerine malik asit adsorpsiyonuna sıcaklık, başlangıç asit derişimi ve reçine dozunun etkilerini araştırmışlardır. Çalışma 0,5-2,0 g reçine dozlarında, 18,2-94,5 g/L başlangıç malik asit derişimlerinde, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon işlemi için %4'lük NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Tüm deneyler 100 mL'lik erlenmeyerlerde 150 rpm çalkalama hızındaki çalkalamalı su banyosunda yürütülmüştür. Sonuçlar adsorpsiyon kapasitesinin artan sıcaklıkla azaldığını göstermiştir. Denge süresi yaklaşık 30 dk bulunmuştur. Sonuçlar işlem için görünür ikinci derece kinetik modelin, görünür birinci derece kinetik modele göre daha uygun olduğunu göstermiştir. Denge çalışmaları Langmuir izotermi ile Freundlich izotermine göre daha yüksek korelasyon değerleri sağlamıştır. Adsorpsiyon işleminin hız sınırlama adımını belirlemek için elde edilen dinamik veriler Boyd modeli ile analiz edilmiştir. Langmuir modeli, adsorpsiyonun homojen bir süreç olduğunu ortaya koyarken Boyd grafiği, adsorpsiyonun bir film difüzyon işlemi olarak tasvir edilebileceğini göstermiştir. Termodinamik sonuçlar adsorpsiyonun esas olarak ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Araştırmacılar Amberlite IRA-67 reçinesinin malik asit adsorpsiyonu için umut verici bir adsorban olduğu söylemişlerdir (Gao ve ark., 2012).

Zhang ve Yang (2015) çözelti pH değerinin, fumarik asidin Amberlite IRA-900 ile adsorpsiyonuna olan etkilerini anlamak ve sürecin mekanizmasını ortaya koyabilmek için bir dizi çalışma yapmışlardır. Kullanılan reçine kuvvetli bazik anyon değiştirici

reçinedir. Çalışmalar farklı başlangıç asit derişimlerinde ve başlangıç pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Denge çalışmaları pH = 3, 4 ve 5 değerlerinde 2 – 30 g/L başlangıç çözelti derişimi aralığında yürütülmüştür. Deneysel denge verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile ilişkilendirilmiştir. Farklı başlangıç asit derişimlerinde (5-, 15g/L) pH değerinin (2,5, 3,0, 3.5, 4,0, 4,5, 5,0, 5,5) etkisi incelenmiştir. Sonuçlar, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip optimum pH değerinin fumarik asit derişimine bağlı olduğunu göstermiştir. Optimum pH, 5 g/L'den düşük fumarik asit derişimleri için 4 ve daha yüksek derişimler için 3 olarak bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar adsorpsiyon denge süresinin pH = 4 ve 5'de 30 dk pH = 3'de ise 50 dk olduğunu göstermiştir. Ayrıca görünür ikinci dereceden kinetik modelin deney sonuçlarıyla iyi bir şekilde uyum sağladığı görülmüştür (Zhang ve Yang, 2015).

Lin vd. (2017) levulinik asidi sulu çözeltilerden ve gerçek biyokütle hidrolizatından geri kazanımı esnasında SY-01 reçinesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Başlangıç çözelti pH değerinin levulinik asit adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve biyokütle hidrolizatının pH değerini optimum değer olarak belirlemişlerdir. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri denge özelliklerinin anlaşılabilmesi için incelenmiş ve Langmuir modelinin deneysel verilerle daha uyumlu olduğu görülmüştür. Serbest enerji, entalpi ve entropi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Yazarlar artan sıcaklıkla birlikte maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 103,74 mg/g'dan 95,70 mg/g'a düştüğünü gözlemlemişlerdir. Termodinamik çalışmalar neticesinde adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden olduğu sonucuna varmışlardır. Kinetik çalışmalara göre denge süreleri 298-, 318- ve 338 K için sırasıyla 60, 45 ve 25 dk olarak bulunmuştur. Model çalışmaları adsorpsiyon işleminin gözenek difüzyon modeline uyduğunu göstermiştir. Kolon üzerindeki atılım ve doymuş dinamik kapasitelerinin sırasıyla 54,17 ve 62,03 g/L yaş reçine olduğu hesaplanmıştır. Elüent olarak 2,0 yatak hacminde saf etanol çözeltisi kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemi sonucu Levunilik asidin SY-01 reçinesinden geri kazanma verimi %99,39 olarak bildirilmiştir (Lin ve ark., 2017).

Zeidan ve Martı (2019), Lewatit MP-62 ve Amberlite IRA-96 anyon değiştirici reçineler ile formik asit geri kazanımını incelemişlerdir. Asit derişimi, pH değeri, temas süresi, reçine dozu ve sıcaklık gibi parametrelerin sürece etkileri araştırılmıştır. Mekanizmayı anlayabilmek ve verileri yorumlayabilmek amacıyla çeşitli izoterm ve kinetik modellerin verilerle uyumu incelenmiştir. Ayrıca ilgili veriler kullanılarak termodinamik parametreler de hesaplanmıştır. Yazarlar sulu çözeltilerin pH değerinin her

iki reçinenin de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır. İncelenen her iki reçine ile de formik asit çözeltilerinin doğal pH değerinde ( $\text{pH} = 2,39$ ) en yüksek ayırma verimini elde etmişlerdir. Her iki sistem için dengeye ulaşma süreleri yaklaşık 60 dakika olarak bulunmuştur. Ayrıca görünür ikinci derece modelin kinetik verileri yorumlamak için en uygun kinetik model olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmacılar termodinamik çalışmalar sonucunda sıcaklığın ayırma verimini azalttığını ve etkinin Lewatit MP-64 ile karşılaştırıldığında Amberlite IRA-96 ile daha belirgin olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca adsorpsiyon işleminin ekzotermik ve kendiliğinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Sonuçlar Lewatit MP-64'ün diğer reçineye kıyasla daha verimli olduğunu göstermiştir. Amberlite IRA-96 ve Lewatit MP-64 ile en yüksek ayırma verimleri sırasıyla %74 ve 92,7 iken, maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 230 ve 442,75 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca verilerin Langmuir izoterm modeliyle uyum sağladığı görülmüştür (Zeidan ve Marti, 2019).

## 2.2. İyon değiştirici reçineler ile propiyonik asit giderimi

Kanazawa ve diğerleri (2001) anyon değiştirici reçineler ile propiyonik ve benzoik asidin adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Üç farklı anyon değiştirici reçine (HPA25, PA312, SA101) ve iki çeşit yüksek gözenekli noniyonik reçine (XAD4, XAD8) işlem için test edilmiştir. Önceden ıslatılmış ve kurutulmuş 100 mg ağırlığında reçine ve daha sonra istenilen pH'a ( $\text{pH} = 1$ ) ayarlanmış farklı derişimlerde ( $0,1$  ve  $100 \text{ mol/m}^3$ ) 100 mL karboksilik asit çözeltisi 300 mL'lik şişelere yerleştirilmişlerdir. Numuneler denge haline gelmesi için 24 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda  $25^\circ\text{C}$  sabit sıcaklıkta temas ettirilmiştir. Karboksilik asit molekülünün adsorpsiyon dengesi sonuçlarına göre her bir reçine üzerindeki denge adsorpsiyon miktarının logaritmasının denge derişiminin logaritması ile orantılı olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Freundlich denkleminin karboksilik asit molekülünün adsorpsiyonuna uygulanabileceğini doğrulamışlardır. İyonik olmayan reçinelerin, organik molekül için anyon derişim reçinelerinkine kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Propiyonat iyonunun iyon derişim dengesinin seçiciliğini  $\text{pH} = 5,3-7$  olmak üzere iki değerde çalışmışlardır. Seçicilik katsayılarını  $0,11$  ile  $0,16$  arasında hesaplamışlardır. Benzoat iyonunun iyon derişim dengesinin seçiciliğini  $\text{pH} = 3 - 9,5$  aralığında dört değerde çalışmışlardır. Seçicilik katsayılarını  $1,0$  ile  $1,8$  arasında

hesaplamışlardır. Benzoat iyonunun propiyonat iyonuna göre daha kolay adsorbe edildiği yorumunda bulunmuşlardır. Daha sonra bikarbonat iyonu ile birlikte bulunan karboksilat iyonunun iyon değişim dengesini incelemişlerdir. Hesaplanan seçicilik katsayılarından, bikarbonat iyonunun propiyonat iyonundan daha çok benzoat iyonundan ise daha az adsorbe edildiği sonucuna ulaşmışlardır (Kanazawa ve ark., 2001).

Uslu vd. (2009) sulu çözeltilerden propiyonik ve itakonik asit ayrımı için zayıf bazik anyon değiştirici olan Amberlite IRA-67 kullanmışlardır. Başlangıç asit derişiminin etkisi, reçine miktarının etkisi, temas süresinin etkisi gibi adsorpsiyon parametrelerini araştırmışlardır. Başlangıç asit derişiminin adsorpsiyon işlemine etkisi farklı tartarik asit derişimlerinde (0,18, 0,35, 0,71, 1,04, 1,41 mol/L) ve propiyonik asit derişimlerinde (0,38, 0,8, 1,44, 2,76 mol/L) incelenmiştir. Asit derişiminin artmasıyla adsorpsiyon veriminin, tartarik asit için %88,99'dan %21,27'ye ve propiyonik asit için %54,75'ten %13,30'a düştüğü gözlemlenmiştir. Reçine dozunun 0,25 ile 2,50 g arasında değiştirilmesiyle yapılan çalışmalar sonucu reçine miktarının artmasıyla tutulan asit miktarının arttığı bildirilmiştir. Maksimum 2,50 g Amberlite IRA-67 dozunda, tartarik asit ve propiyonik asit için sırasıyla %97,18 ve %84,46 maksimum adsorpsiyon verimlerine ulaşılmıştır. Temas süresinin etkisi 15, 45, 60, 75 ve 90 dk'lık süreler boyunca incelenmiştir. Asit tutulması temas döneminin ilk aşamalarında hızlıyken ve daha sonra dengenin yakınında yavaşlamıştır. Bu durum araştırmacılar tarafından ilk aşamada adsorpsiyon için çok sayıda boş yüzey alanının mevcut olduğu ve kısa bir süre sonra, katı ve yığın fazlar üzerindeki çözünen moleküller arasındaki itici kuvvetler nedeniyle kalan boş yüzey alanlarının işgal edilmesinin zorlaştığı şeklinde yorumlanmıştır. Sıcaklığın sürece etkisi 298, 308 ve 318 K'de incelenmiş ve artan sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesini azalttığı rapor edilmiştir. Her iki adsorpsiyon mekanizması için sözde ikinci derece kinetik model deney verileriyle uyum sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca Langmuir izoterminin tartarik asit ve propiyonik asit adsorpsiyonu için uygun olduğu görülmüştür. Sonuç olarak araştırmacılar, zayıf bazik anyon değiştirici Amberlite IRA-67'nin, atık su akışlarından veya fermantasyon ortamından karboksilik asitlerin uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu bildirmişlerdir (Uslu ve ark., 2009).

Silva ve Miranda (2013) aktif karbon ve zayıf bazik anyon değiştirme reçinesi Purolite A133S kullanarak tek bileşenli çok bileşenli organik asitlerin adsorpsiyonu için bir çalışma yapmışlardır. Asetik, bütirik ve propiyonik asit çözeltileri farklı çözücüler

(su, n-propanol ve etanol) kullanılarak hazırlanmıştır. Tek bileşenli adsorpsiyon işlemleri 0,5 ile 50 g/L arasındaki farklı organik asit derişimlerinde 0,5 g adsorban ilave edilen 20 mL sulu çözeltilerle 100 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Erlenler bir inkübatörde sulu çözeltiler için 20, 30, 40, 50 °C sıcaklıklarda alkollü çözeltiler için 10 ve 50 °C sıcaklıklarda yaklaşık 14 saat çalkalanmıştır. Sonuçlar her iki adsorban içinde Freundlich izoterm modeliyle uyum sağlamıştır. Ayrıca termodinamik veriler işlemin ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu göstermiştir. Tek bileşenli adsorpsiyon için kullanılan koşullar, her biri sulu çözeltide iki asit olması dışında 30 °C'de çok bileşenli adsorpsiyon içinde kullanılmıştır. Langmuir izoterm modeli sonuçlarla en iyi uyumu sağlamıştır. Çalışma sonuçları reçinenin aktif karbondan daha iyi bir adsorban olduğunu göstermiştir. Etanol ve n-propanol kullanılarak yapılan desorpsiyon işlemleri sonucu n-propanol hem reçine için hem aktif karbon için daha yüksek geri kazanım sağlamıştır. Araştırmacılar genel adsorpsiyon-desorpsiyon işlemi için adsorban olarak reçine ve eluent olarak n-propanol kombinasyonu kullanarak %64'lük geri kazanım verimi sağlamışlardır (da Silva ve Miranda, 2013).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Deneysel çalışma kapsamında kullanılan reçineler fonksiyonel grubu üçüncül amin olan, polistiren çapraz bağlı zayıf bazik anyon değiştirici Lewatit MP-62 ve fonksiyonel grubu dördüncül amin olan, polistiren çapraz bağlı kuvvetli bazik anyon değiştirici Lewatit M-600'dür. Lanxess firması tarafından üretilen Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Reçineler herhangi bir işleme tabi tutulmadan temin edildiği haliyle kullanılmıştır. Ticari reçinelerin özellikleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir.




Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan anyon değiştirici reçinelerin özellikleri

Özellikler	Lewatit MP-62	Lewatit M-600
İyon Değiştirici Türü	Zayıf anyon	Kuvvetli anyon
İyonik Form	Serbest form	Cl <sup>-</sup>
Fonksiyonel Grup	Üçüncül amin	Dördüncül amin
Matris	Çapraz bağlı polistiren	Çapraz bağlı polistiren
Görünüm	Bej, opak	Beyaz, saydam
Maksimum Çalışma Sıcaklığı (°C)	70	30
Çalışma pH aralığı	0-7	0-12
Yoğunluk-ıslak (g/L)	1020	
Kütle Yoğunluğu-ıslak (g/L)	620	680
Nem Tutma Kapasitesi (%)	50-55	45-50
Toplam Minimum Değiştirme Kapasitesi (eq/L)	1,7	1,3

Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Propiyonik asit (saflık  $\geq$  %99) Merck firmasından temin edilmiştir. Millipore Direct-Q cihazından günlük alınan ultra saf su kullanılarak sulu çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca pH çalışmalarında Merck firmasından temin edilen sodyum hidroksit ve Sigma Aldrich firmasından alınan hidroklorik asit kullanılmıştır.

Çalışma süresince reçinelerin tartımı analitik terazi kullanarak gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyler hızı ve sıcaklığı ayarlanabilen çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sulu faz pH değerinin ayarlandığı çalışmalarda pH ölçer kullanılmıştır. Ayrıca sulu faz derişimleri HPLC kullanılarak tayin edilmiştir. Kullanılan cihazların markaları ve görselleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

Cihazlar	Marka	Görüntü
Hassas terazi	HR-250 AZ	
Manyetik karıştırıcı	VWP PH330i	
pH ölçer	MS300HS	

Çalkalamalı su banyosu	JÉGO TECH BS-21	
Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)	Agilent Technologies-1220 Infinity LC	

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. Sulu faz hazırlama

Propiyonik asit derişimleri literatürdeki üretim ortamları temel alınarak seçilmiştir. Çözeltileri hazırlamak için gerekli miktarda yüksek saflıktaki propiyonik asit cam pipet yardımıyla balon jöjeye aktarılmıştır. Daha sonra ultra saf su balon jöjenin hacim çizgisine kadar eklenmiş ve homojen bir çözelti elde edebilmek için karışım manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bir sonraki bölümde anlatılan analiz yöntemleri kullanılarak çözelti ilk ve son derişimleri belirlenmiştir.

#### 3.2.2. Analiz ve hesaplama

Propiyonik asit çözeltilerinin başlangıç ve denge derişimleri HPLC cihazı ve asit-baz titrasyon yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. HPLC cihazı özellikle sulu faz pH değerinin değiştirildiği tüm çalışmalarda kullanılmıştır. Diğer tüm analizlerde asit-baz titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Asit-baz titrasyonunda titrant olarak 0,1 N NaOH ve indikatör olarak fenolftaleyin kullanılmıştır. Agilent Technologies-1220 Infinity LC marka HPLC cihazı ve ACE marka C<sub>18</sub> kolonu kullanılan analizlerde kolon sıcaklığı

30°C ve akış hızı 1,25 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Mobil faz olarak ise pH 2,8 – 0,05 mol/L monopotasyum fosfat (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) + %1 asetonitril çözeltisi kullanılmıştır. Propiyonik asit varlığı ve derişimi UV dedektör ile 210 nm dalga boyunda tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalar en az ikişer kez tekrar edilmiş ve analizler de yine en az iki kez tekrar edilmiştir. Analizler sonucu hata payı en çok %1 olmuş ve verilerin ortalama değerleri adsorpsiyon değişkenlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.

$$\%AV = \% \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot M}{m} \quad (3.2)$$

Adsorpsiyon veriminin (%AV) hesaplanmasında Eşitlik 3.1, adsorpsiyon kapasitesinin (q<sub>e</sub>) hesaplanmasında ise Eşitlik 3.2 kullanılmıştır. Burada C<sub>0</sub> başlangıç propiyonik asit derişimini (mol/L), C<sub>e</sub> denge derişimini (mol/L), V sulu faz hacmini (L), M propiyonik asit moleköl ağırlığını (g/mol), m reçine miktarını (g) ve q<sub>e</sub> birim adsorban başına adsorpsiyon kapasitesini (mg PA/g reçine) ifade etmektedir.

### 3.2.3. Sulu faz pH değerinin etkisi

Sulu faz pH değerinin adsorpsiyon işlemine olan etkisini incelemek için yürütülen çalışmalarda pH değeri zayıf anyon değiştirici reçine için 1 ile 7 arasında kuvvetli anyon değiştirici reçine için ise 1 ile 12 arasında değiştirilmiştir. Çözelti pH değerleri her iki reçine içinde tavsiye edilen çalışma şartları dikkate alınarak belirlenmiştir. Propiyonik asit derişimi 0,6 mol/L olan çözeltilerin pH ayarlamaları 10 N NaOH ve saf HCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her bir pH değerindeki çözeltilerden 10 mL alınarak içerisine daha önceden 1 g reçine eklenmiş erlenmeyerlere aktarılmıştır. Daha sonra fazlar 25°C sıcaklıkta, 150 rpm hızında 2 saat boyunca çalkalamalı su banyosunda dengeye getirilmiştir. Deney sonucu elde edilen sulu fazlardaki propiyonik asit derişimi daha önce belirtildiği gibi HPLC cihazı ile belirlenmiştir. Takip eden çalışmalar en yüksek verimin elde edildiği çözelti pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.4. Kinetik çalışmalar

Adsorpsiyon sürecinin dengeye erişme zamanını belirlemek için kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Derişimi 0,6 mol/L olan 10 mL'lik propiyonik asit çözeltileri 50 mL'lik erlenmeyerlerde 1 g reçine ile 25°C sıcaklık 150 rpm çalkalama hızında farklı süreler (1-180 dk) için temas ettirilmiştir. Her bir temas süresi 2 numune ile test edilmiş ve derişimler titrasyonlar ile tespit edilmiştir. Veriler kinetik modeller kullanılarak analiz edilmiştir.

### 3.2.5. Termodinamik çalışmalar

Sıcaklığın adsorpsiyon sürecine olan etkisinin araştırıldığı termodinamik çalışmalar 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, ve 1,0 mol/L asit derişim seviyelerinde ve 1 g reçine kullanılarak yürütülmüştür. Çalkalama hızı 150 rpm iken sıcaklık 298, 318 ve 338 K olarak ayarlanmıştır. Fazlar bir saat boyunca temas ettirilmişlerdir. İşlem sonucunda alınan numuneler sulu fazda kalan propiyonik asit derişimleri titrasyon yöntemi ile bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar termodinamik parametrelerin hesaplanması sırasında kullanılmıştır.

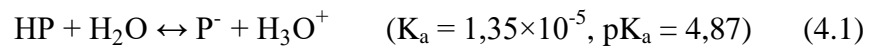
### 3.2.6. Denge çalışmaları

Reçine dozu ve propiyonik asit derişiminin süreç verimi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi propiyonik asit derişimleri literatürdeki üretim koşulları dikkate alınarak 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 mol/L olarak seçilmiştir. Reçine dozu ise 0,5 ile 1,5 g/10 mL arasında değiştirilmiştir. Katı ve sulu fazlar 298 K sıcaklık ve 150 rpm hızında bir saat boyunca çalkalamalı su banyosunda temas ettirilmişlerdir. Daha sonra sıvı fazlar alınarak sulu fazda kalan propiyonik asit derişimi belirlenmiştir. Elde edilen bulgular çeşitli izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tüm deneyler en az iki kere tekrarlanmıştır.

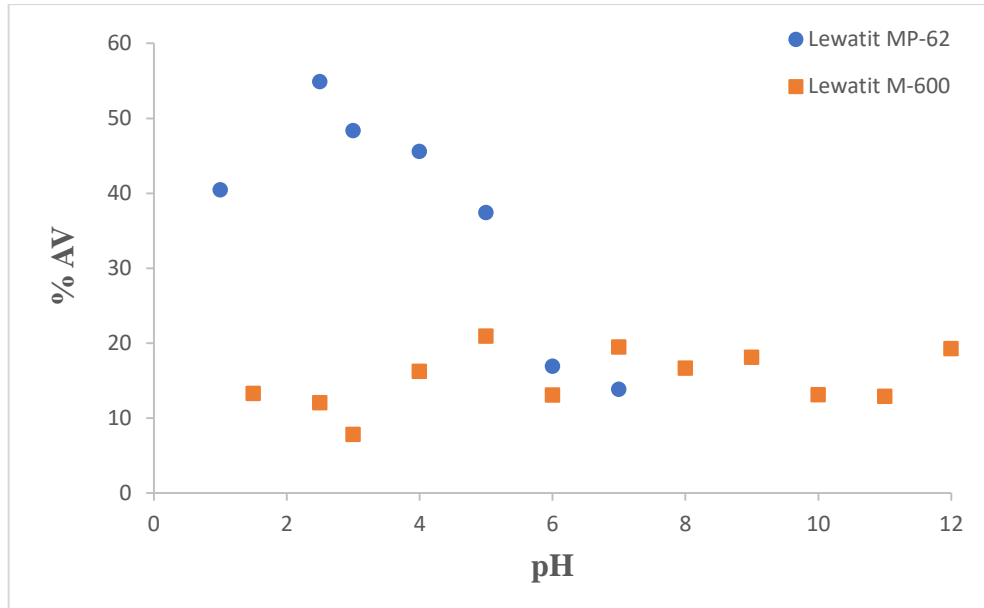
## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Çözelti pH değerinin etkisi

Tek bir karboksil grubuna sahip olan yani bir monokarboksilik asit olan propiyonik asidin tek bir iyonlaşma sabiti bulunmaktadır. Propiyonik asidin sulu çözeltilerde iyonlaşma denklemi ve iyon sabitinin değeri Eşitlik 4.1’de gösterilmiştir.



Karboksilik asitlerin anyon değiştirici reĉineler ile adsorpsiyon veya iyon değişim sũreĉleri sulu ortam pH değerinden ˆnemli ˆlĉũde etkilenmektedir. Bunun nedeni iyonlarına ayrışmış (P<sup>-</sup>) ve ayrışmamış (HP) asit formlarının tutunma mekanizmalarının farklı olmasıdır. Çözelti pH değeri adsorban yũzeyindeki yũk ve yũk yoğunluğunu etkilediği gibi çözeltideki organik asidin iyon formlarını da belirlemektedir (Zhang ve Yang, 2015).



**Şekil 4.1.** Anyon değiştirici reçineler ile propiyonik asit ayırımına başlangıç sulu faz pH değeri etkisi

Bu tez çalışmasında çalışılan her iki reçine için de propiyonik asidin farklı başlangıç pH değerine sahip sulu özelteleri kullanılarak çözelti pH değeri etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde propiyonik asit derişimi 0,6 mol/L, reçine dozu 1g/10mL olarak seçilmiştir. Fazlar 298 K sıcaklıkta ve 150 rpm çalkalama hızında 2 saat boyunca temas ettirilmiştir. Sulu faz pH değerinin etkisi zayıf bazik reçine için pH = 1, 2,5, 3,4,5,6,7 değerlerinde incelenmiştir. Çözelti doğal pH değeri 2,5 olarak ölçölmüştür. Kuvvetli bazik reçinede ise bunlara ek olarak 8 – 12 aralığında da pH etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.1 her iki reçine için de literatürdeki sonuçlarla tutarlı şekilde ayırma veriminin başlangıç sulu faz pH değerinden önemli ölçüde etkilendiğini göstermektedir.

Şekil 4.1’de göröldüğü gibi en yüksek propiyonik asit adsorpsiyon verimi zayıf bazik anyon değiştirici için özeltini doğal pH değeri olan pH = 2,5 değerinde, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine için ise pH = 5 değerinde elde edilmiştir. Bu durum her iki tür reçine için adsorpsiyon mekanizmalarının farklılığına işaret etmektedir.

Yukarıda belirtildiği gibi bir zayıf bazik anyon değiştirici reçine olan Lewatit MP-62 ile propiyonik asidin adsorpsiyonu sulu çözeltinin  $pK_a$  değerinden ( $pK_a = 4.87$ ) düşük olduğu pH değerinde en yüksek verime ulaşmıştır. Bu durum literatürdeki sonuçlarla tutarlıdır (Fu ve ark., 2013; Yousuf ve ark., 2016). Lewatit MP-62 üzerine propiyonik asit adsorpsiyonu iki aşamalı bir mekanizma içermektedir. İlk aşama protonasyon işlemidir. Yani reçinenin serbest fonksiyonel grupları propiyonik asidin

karboksil grubundaki hidroksil iyonundaki pozitif yüklü hidrojen iyonu ile protonlanır. İkinci aşama ise protonlanma sonucu pozitif yüke sahip reçine yüzeyi ile asidin negatif yüke sahip anyonu arasındaki elektrostatik etkileşimi içermektedir (Bhandari ve ark., 2000)

Sulu çözelti pH değeri arttıkça ortamdaki hidroksil (OH<sup>-</sup>) iyonu miktarı da artar ve Eşitlik 4.1'in sağ tarafındaki hidronyum (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) iyonlarıyla tepkimeye girerek su oluşturur. Bu durum ortamdaki su miktarının artmasına sebep olurken hidronyum miktarının azalmasına sebep olur bu da Le Chatelier Kanunu'na göre tepkimenin ürünler yönünde ilerlemesine neden olur. Dolayısıyla pH değerinin artması ile propiyonik asit (HP) derişimi azalırken propiyonat (P<sup>-</sup>) derişimi artar. Daha önce belirtildiği gibi zayıf anyonik reçinenin protonasyon işlemi propiyonik asidin (HP) karboksil grubundaki hidrojen sayesinde gerçekleşmektedir. Bu da pH değerinin artmasıyla propiyonik asit derişiminin azalması yani adsorpsiyon veriminin düşmesine neden olacaktır (Başaran, 2006; Zhang ve Yang, 2015). Deneysel sonuçlar zayıf bazik anyon değiştirici reçine ile en yüksek adsorpsiyon verimine çözeltinin doğal pH değeri olan pH = 2,5 değerinde ulaşıldığını göstermektedir. Bu eğilim literatürdeki pek çok araştırmacının rapor ettiği sonuçlar ile tutarlılık göstermektedir.

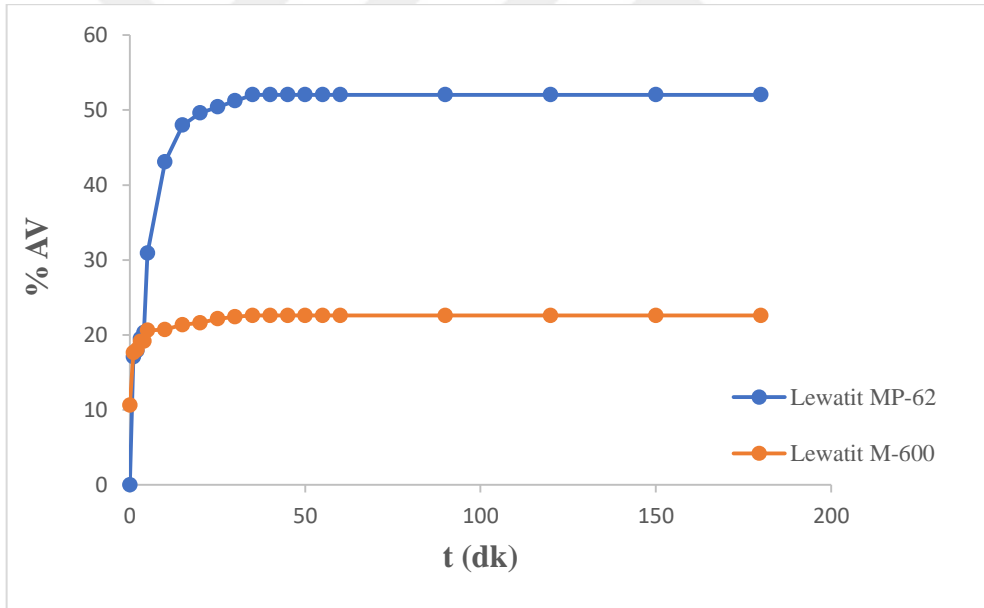
Propiyonik asidin kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile ayırımı sırasında gerçekleşen mekanizma zayıf bazik anyon değiştirici reçineyle gerçekleşenden farklıdır. Buna göre propiyonik asidin iyonlaşması ile oluşan H<sup>+</sup> iyonları reçineye bağlı Cl<sup>-</sup> anyonları ile tepkimeye girerek reçineyi terk etmesini sağlar. Klor iyonlarının terk ettiği bölgelere propiyonat anyonları tutunarak anyon (iyon) değiştirme süreci tamamlanır. Propiyonat iyon derişiminin fazla olması kuvvetli anyon değiştirici reçinelerin adsorpsiyon verimini artırmaktadır. Propiyonat derişiminin artması yüksek pH değerlerinde gerçekleşmektedir. Şekil 4.1 Lewatit M-600 reçinesi ile en yüksek ayırma verimine propiyonik asidin pK<sub>a</sub> değerinden yüksek olan pH = 5 değerinde ulaşıldığını göstermektedir. Düşük pH değerlerinde H<sup>+</sup> iyonları propiyonat iyonlarıyla tepkimeye gireceği için tepkimenin girenler yönünde ilerlemesine neden olur ve bu da verimin düşeceği anlamına gelir. Bu yüzden kuvvetli anyon değiştirici reçineler ile düşük pH değerlerinde düşük adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Şekil 4.1'e göre Lewatit M-600 ile en yüksek ayırma verimi pH = 5 değerinde elde edilmiştir. Bu durum literatürdeki sonuçlarla tutarlıdır (Bhandari ve ark., 2000; Gulicovski ve ark., 2008; Zhang ve Yang, 2015; Can, 2018).



#### 4.2. Temas süresi etkisi

Tez kapsamında zayıf bazik (Lewatit MP-62) ve kuvvetli bazik (Lewatit M-600) anyon değiştirici reçineler ile propiyonik asit ayırma işleminin denge sürelerini belirlemek amacıyla kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneyler 298 K sıcaklıkta 150 rpm hızında çalkalamalı su banyosunda yürütölmüştür. Propiyonik asit derişimi 0,6 mol/L ve reçine dozu 1g/10mL değerinde sabit tutulmuştur. Fazlar 1-180 dk boyunca farklı sürelerde temas ettirilmiştir.

şekil 4.2 her iki reçine için de sürecin 35 dakikada dengeye ulaştığını göstermektedir. Ayrıca propiyonik asit ayırma işleminin ilk evrelerinde çok hızlı olduğu görölmüştür. Bu aşamada reçine yüzeyinde adsorpsiyona elverişli boş site sayısı fazladır. Bu sitelerin dolmasıyla birlikte ilerleyen zamanlarda adsorpsiyon veya iyon değiştirme hızı azalmış ve nihayetinde tutunma işlemi tamamlanmış ve dengeye ulaşılmıştır (Magalhães Júnior, 2016).



şekil 4.2. Anyon değiştirici reçinelerle propiyonik asit ayırma sürecinin temas süresinin etkisi

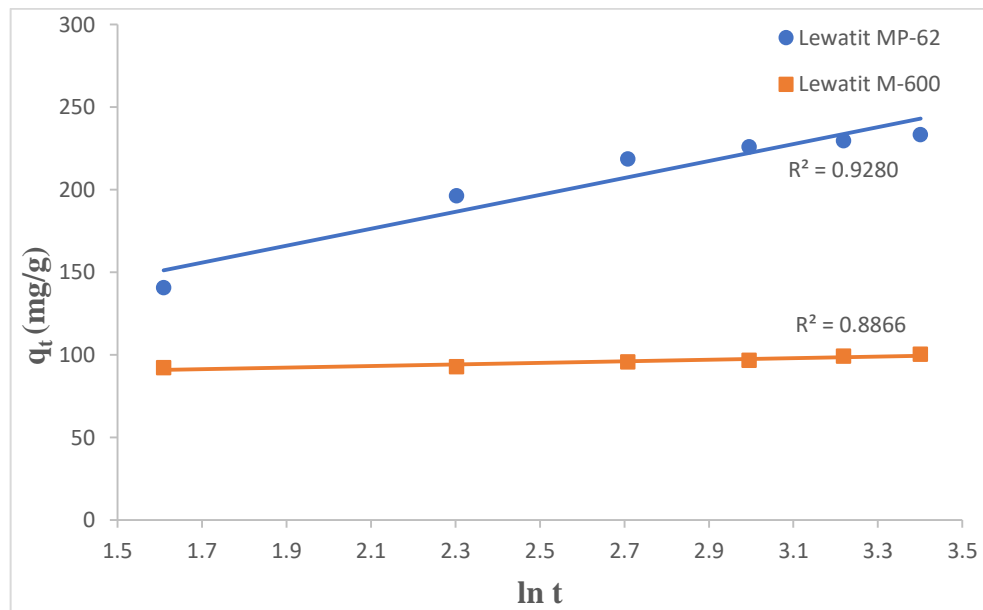
#### 4.3. Kinetik modeller

Kinetik modeller adsorban (reçine) ile adsorbat (tutunan madde) arasındaki etkileşimin kimyasal tepkime, kütle transferi veya difüzyon kontrollö olup olmadığı hakkında bilgi verirken ayrıca sürecin hızı hakkında da bilgi verir (Kayranlı, 2011).

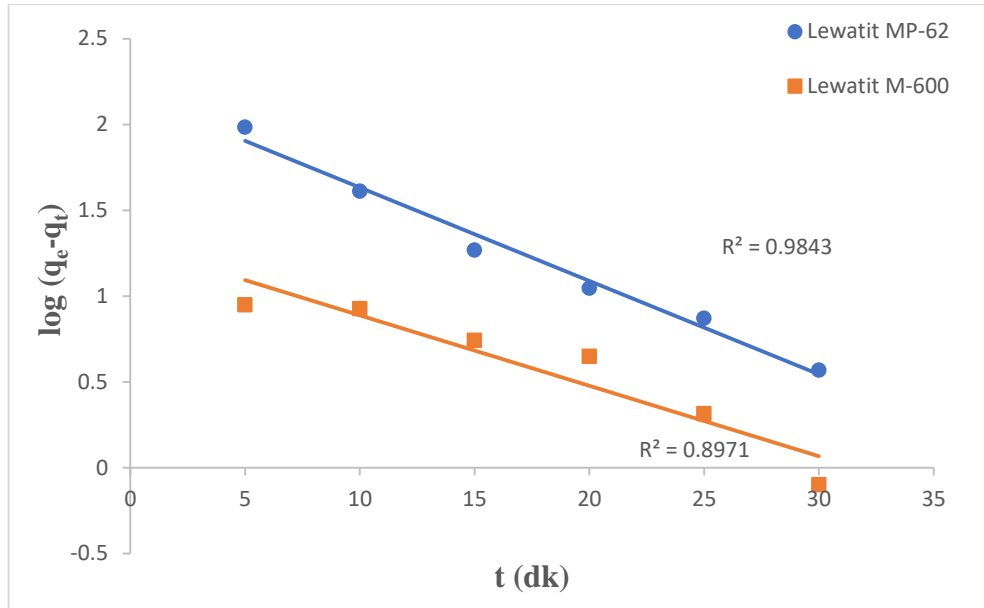
**Çizelge 4.1.** Propiyonik asidin sulu çözeltilerden ayırımına ait kinetik model değişkenleri ve belirlilik katsayıları

Kinetik Modeller	Değişkenler	Lewatit MP-62	Lewatit M-600
Elovich Kinetik Modeli	$\alpha$ (dk <sup>-1</sup> )	0,0750	12681531,2283
	$\beta$ (mg/g)	51,1980	4,6665
	$R^2$	0,9280	0,8866
Görünür Birinci Derece Kinetik Modeli	$q_e$ (mg/g)	149,9685	19,8418
	$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	0,1253	0,0944
	$R^2$	0,9843	0,8971
Görünür İkinci Derece Kinetik Modeli	$q_e$ (mg/g)	265,6199	102,5406
	$k_2$ (g·dk/mg)	0,0010	0,0108
	$R^2$	<b>0,9977</b>	<b>0,9992</b>
Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli	$k_{id}$ (dk <sup>-1</sup> )	26,9530	2,6617
	$I$ (mg/g)	98,6208	85,3959
	$R^2$	0,8465	0,9493

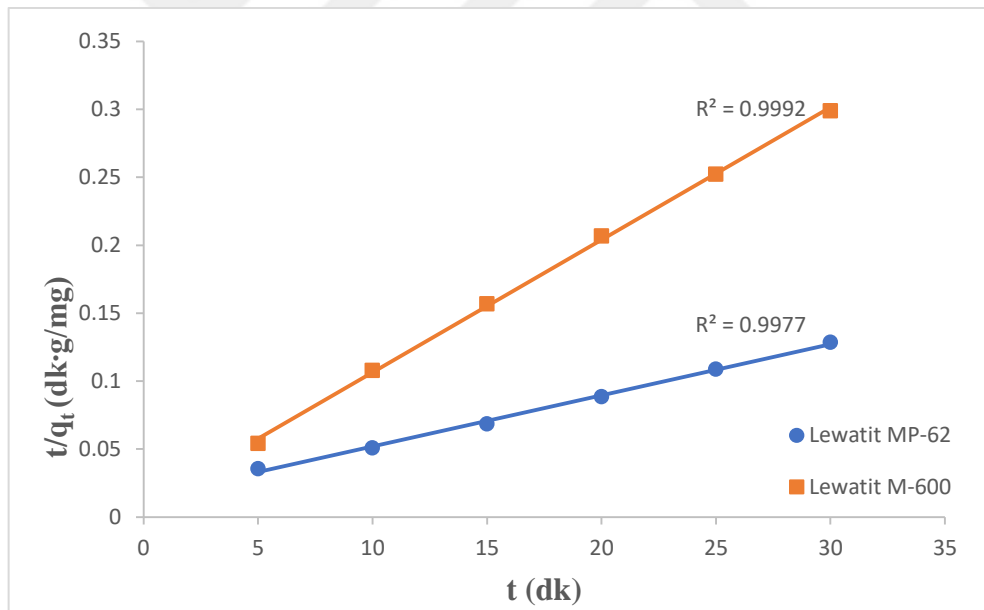
Kinetik veriler ve Elovich, görünür birinci derece, görünür ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri kullanılarak data analiz edilmiş ve süreç hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır. Çizelge 4.1’de kullanılan kinetik modellere ait parametreler ve belirlilik katsayıları ( $R^2$ ) değerleri paylaşılmıştır. Propiyonik asit ayırımına dair kinetik model grafikleri ise her iki reçine için Şekil 4.3 – 4.6’da verilmiştir.



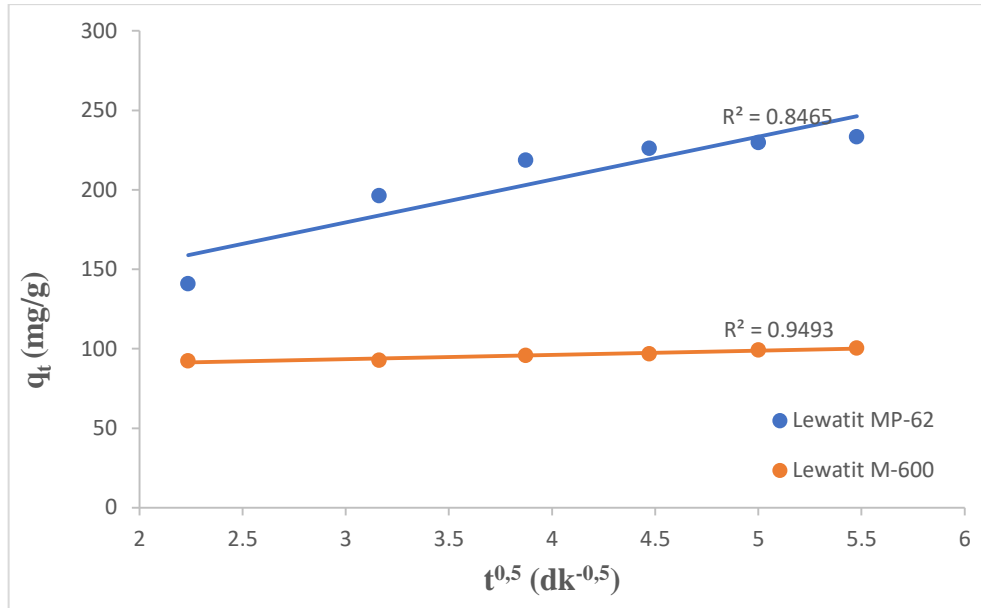
**Şekil 4.3.** Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait Elovich kinetik model grafiği



Şekil 4.4. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayrımına ait görünür birinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.5. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayrımına ait görünür ikinci derece kinetik model grafiği



Şekil 4.6. Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile propiyonik asit ayırımına ait parçacık içi difüzyon model grafiği

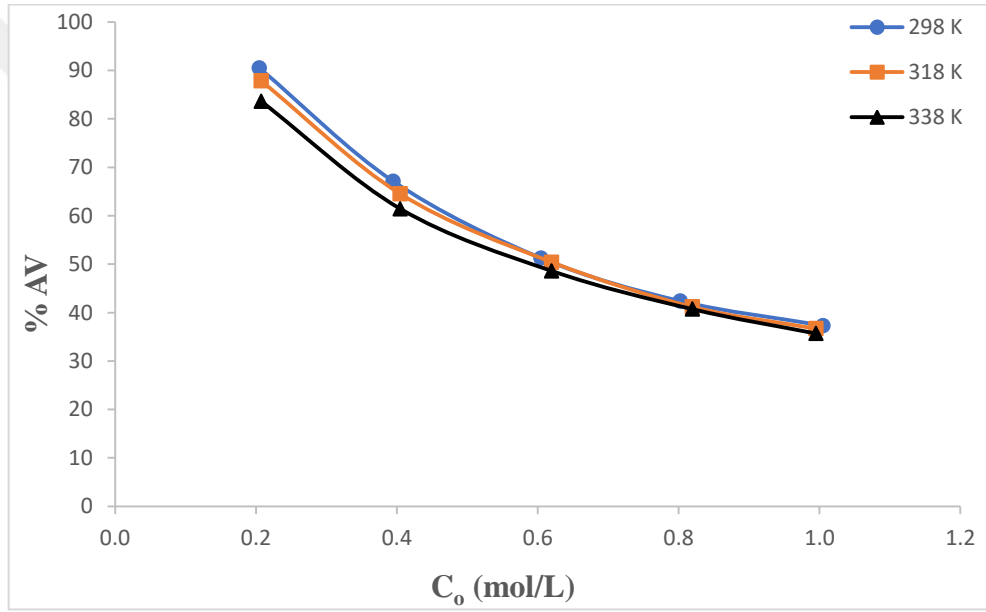
Deneysel veriler ile kinetik modelin uyumlu olması doğrusallık derecesinden veya diğer bir deyişle elde edilen belirlilik katsayısından anlaşılır. Bu değer bire ne kadar yakınsa sürecin o model ile uyumu da o kadar yüksektir. Deneysel bulgular ile elde edilen çizelge ve şekiller her iki reçine için de propiyonik asit ayırma işleminin görünür ikinci derece kinetik model ile ulaşılan diğer modellere göre daha iyi uyum sağladığını ortaya koymuştur. Bu durum literatürdeki çalışmalarla da tutarlılık göstermektedir. Çizelge 4.1 Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 reçineleri ile ulaşılan görünür ikinci derece kinetik model belirlilik katsayılarının sırasıyla 0,9977 ve 0,9992 olduğunu göstermektedir. Bu sonuç propiyonik asit ile reçine arasında kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimler olabileceğine işaret etmekle beraber hız sabiti değerinin ( $k_2$ ) süreç boyunca başka faktörlerden de etkilendiği hakkında fikir vermektedir (Ho ve McKay, 1999; Datta ve Uslu, 2017; Can, 2018).

#### 4.4. Sıcaklık etkisi ve termodinamik analiz

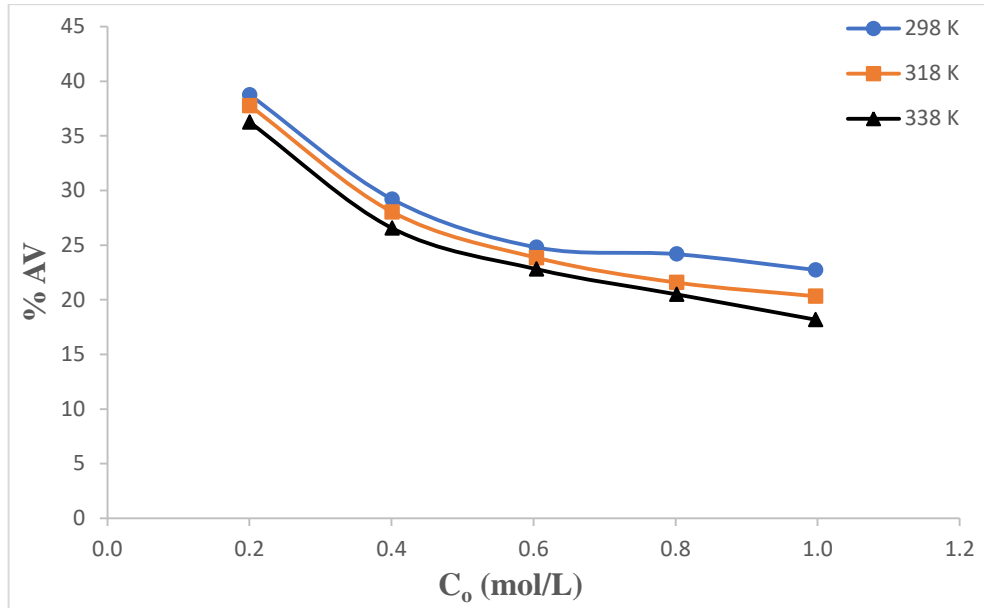
Sıcaklığın propiyonik asidin anyon değiştirici reçineler ile sulu çözeltilerden ayırımına sıcaklığın etkisinin incelendiği çalışmalar 298-, 318- ve 338 K sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Reçine dozu 1g/10mL değerinde sabit tutulurken propiyonik asit derişimleri 0,2 mol/L ve 1,5 mol/L aralığında değiştirilmiştir. Şekil 4.7

ve 4.8 her iki reçine için sıcaklığın ayırma süreci verimine etkisini göstermektedir. Grafikler her iki reçine için de artan sıcaklık ile birlikte ayırma veriminin azaldığını göstermektedir. Bu durum sürecin ekzotermik olduğuna işaret etmektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkisi literatürdeki çalışmalar ile tutarlılık gösterir şekilde zayıf bazik reçinede kuvvetli bazik reçineye kıyasla daha azdır (Gluszcz ve ark., 2004; Can, 2018; Altınsu, 2020).

Sıcaklık etkisinin incelemesi sırasında elde edilen bulgular termodinamik değişkenlerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi, entropi değişimi ve entalpi değişimi değerleri sırasıyla Eşitlik 1.8, 1.9 ve 1.10 kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.7.** Sıcaklığın propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırma sürecine etkisi



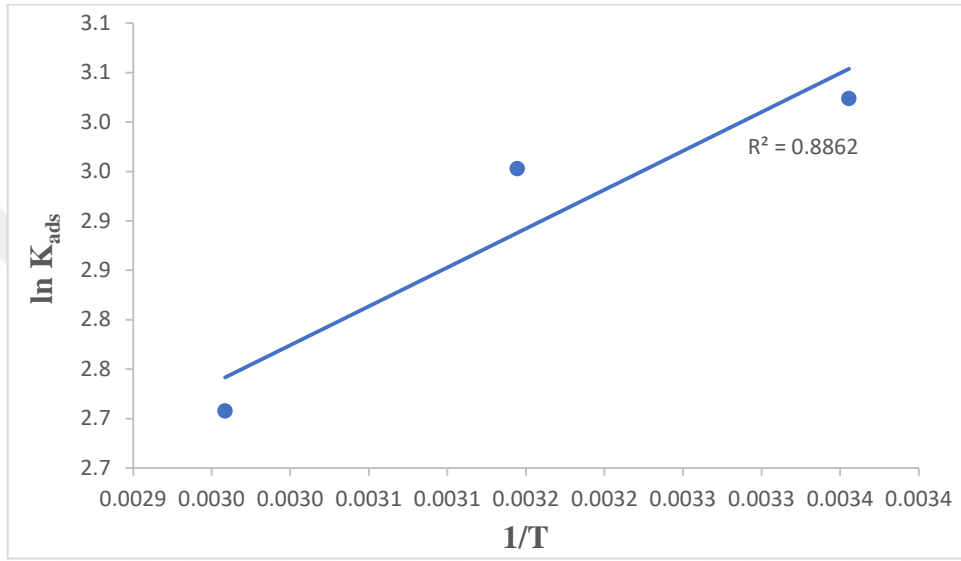
Şekil 4.8. Sıcaklığın propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırma sürecine etkisi

Çizelge 4.2. Kullanılan reçinelerle propiyonik asidin sulu çözeltilerden ayırma için termodinamik değişkenler

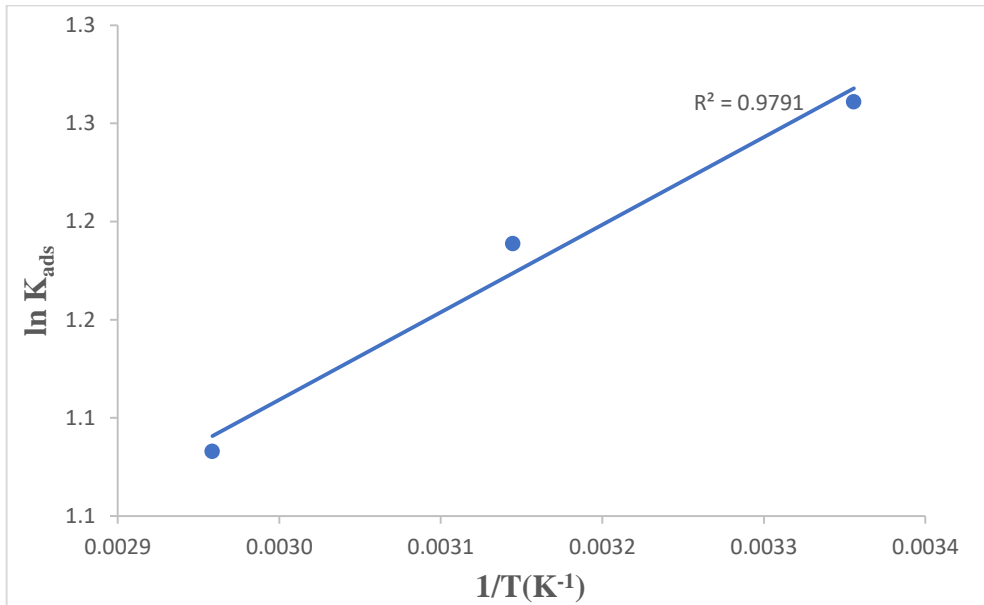
Reçine	T (K)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)
Lewatit MP-62	298	-7,4910	-6,5329	3,4666
	318	-7,9937		
	338	-8,4965		
Lewatit M-600	298	-3,1239	-3,7069	1,8983
	318	-3,1428		
	338	-3,0430		

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi çalışılan her iki reçine için de  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$  negatif değerlere sahip olmuştur. Entalpi değişiminin negatif değere sahip olması sürecin ekzotermik olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sonuç adsorpsiyon veriminin sıcaklıkla azalıyor olması eğilimi ile de tutarlıdır. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif olması ise adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden doğasına işaret etmektedir. Bunlara ek olarak  $\Delta G^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$  değerleri sürecin her iki reçine için de kimyasal bir işlemde çok fiziksel

olabileceği hakkında ipucu vermektedir. Çünkü her iki parametre için hesaplanan negatif değerler 10 kJ/mol 'den bile düşük olmuştur. Entropi değişimi değerinin işareti reçine-çözelti ara yüzeyinin düzensizliği hakkında bilgi vermektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması süreç ilerledikçe ara yüzeydeki rastgeleliğin ve düzensizliğin artış gösterdiğini göstermektedir (Rajoriya ve ark., 2007; Chowdhury ve ark., 2011; Can, 2018).



Şekil 4.9. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait  $\ln K_{ads}-1/T$  grafiği

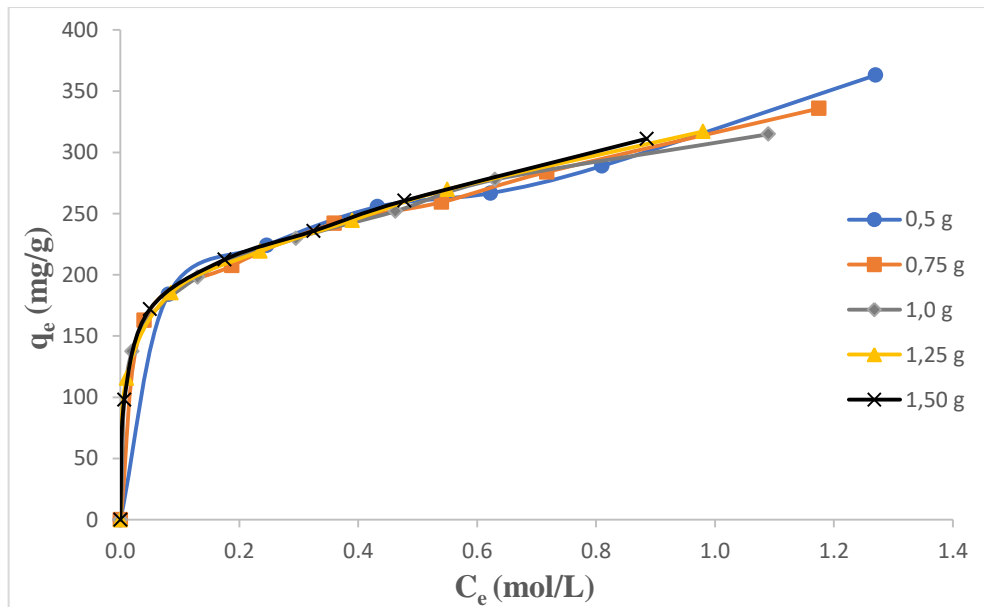


Şekil 4.10. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait  $\ln K_{ads}-1/T$  grafiği

#### 4.5. Propiyonik asit derişimi ve reçine dozu etkisi

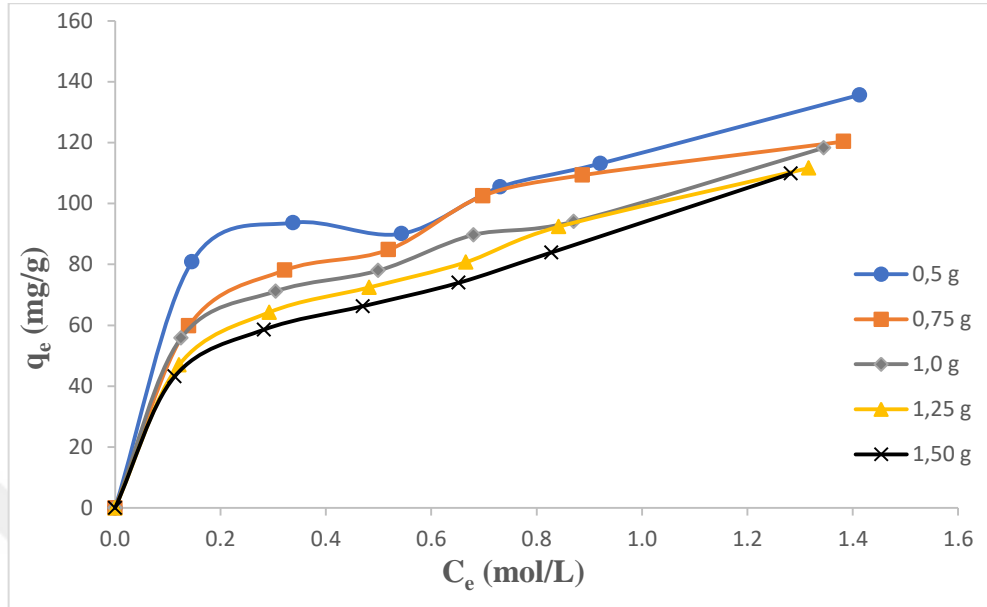
Çalışma kapsamında propiyonik asit derişiminin ve reçine dozunun adsorpsiyon veya iyon değiştirme sürecine olan etkileri incelenmiştir. Çalkalamalı su banyosunda 298 K sabit sıcaklık ve 150 rpm çalkalama hızında yürütölen deneysel çalışmalarda propiyonik asit derişimi 0,2 – 1,5 mol/L arasında değiştirilmiş ve reçine dozu da 0,5 – 1,5 g/10 mL aralığında araştırılmıştır. Deneysel çözeltilerin pH değerleri Lewatit MP-62 ile ayarlanmamış iken Lewatit M-600 kullanılan deneylerde pH = 5 olarak ayarlanmıştır.

Çalışılan reçineler için adsorban dozunun adsorpsiyon kapasitesine ve ayırma verimine etkileri Şekil 4.11 – 4.14’de gösterilmiştir. Şekillerde göröldüğü üzere sabit asit derişiminde reçine dozunun artması ile birlikte adsorpsiyon verimi de artmıştır. Reçine dozu sabit tutulduğunda ise propiyonik asit derişimin artmasıyla verim azalmıştır. En yüksek ayırma verimine 0,2 mol/L asit derişiminde 1,5 g/10mL reçine dozunda ulaşılmıştır. Ayrıca her iki reçine için de izoterm eğrilerinin Tip 1 izoterm grafiğiyle uyumlu olduğu görölmektedir. Bu da reçinelerin mikro gözenekli olduğunu ve adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olarak gerçekleşmiş olabileceği hakkında ipucu vermiş olabilir.

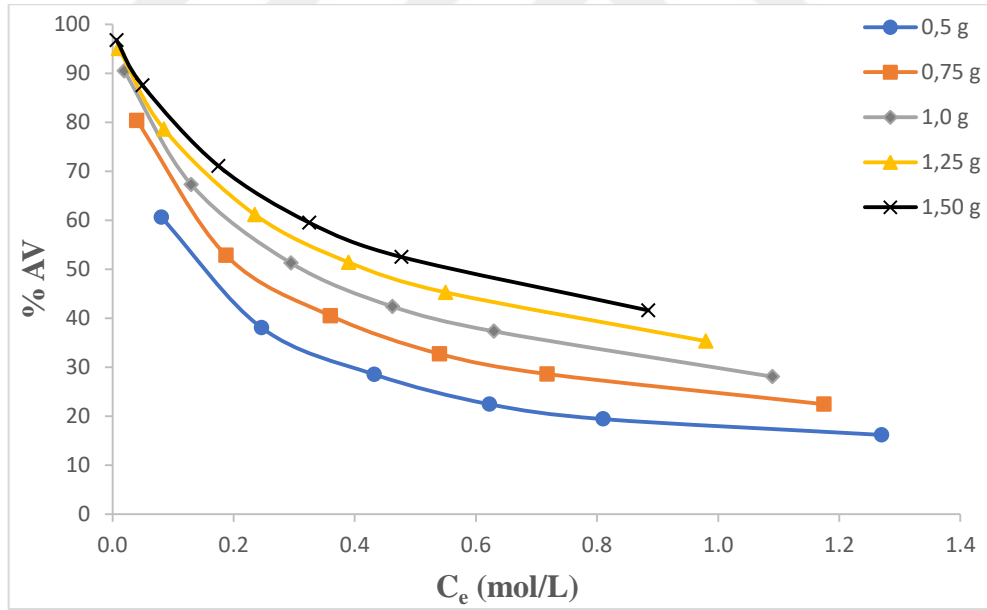




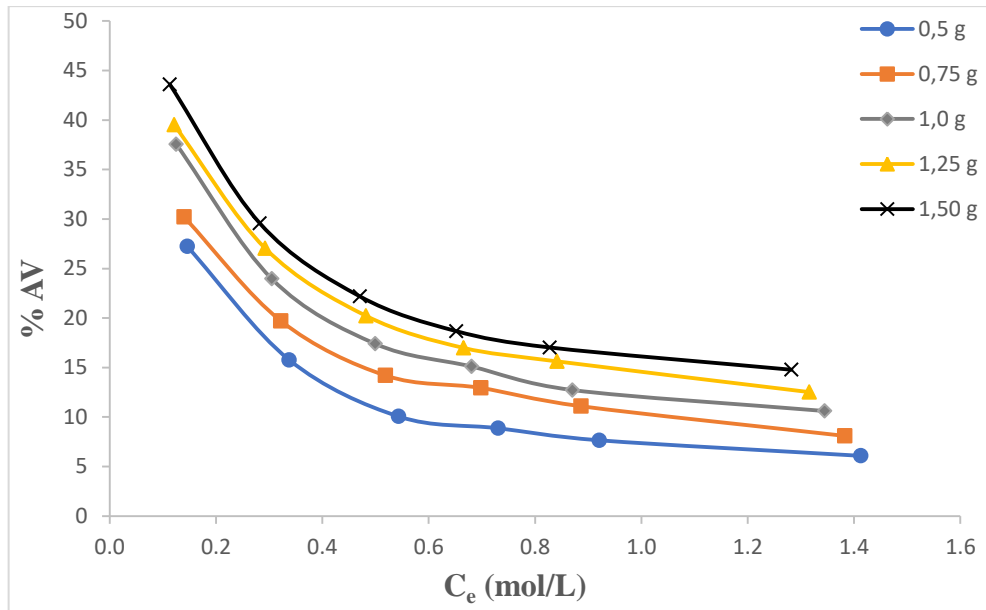
Şekil 4.11. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait denge izoterm eğrisi



Şekil 4.12. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile sulu çözeltilerden ayırımına ait denge izoterm eğrisi



Şekil 4.13. Propiyonik asit derişimi ve Lewatit MP-62 dozunun propiyonik asit sulu çözeltilerden ayırımına etkisi



**Şekil 4.14.** Propiyonik asit derişimi ve Lewatit M-600 dozunun propiyonik asit sulu çözeltilerden ayırımına etkisi

Şekil 4.11 ve 4.13'te görüldüğü üzere Lewatit MP-62 zayıf bazik anyon değiştirici reçinesi ile erişilen en yüksek ayırma verimi 1,5 g/10 mL doz ve 0,2 mol/L asit derişiminde %96,8 olarak elde edilmiştir. En düşük verim ise 0,5 g/10 mL doz ve 1,5 mol/L derişim değerinde %16,2 olmuştur. En yüksek ve en düşük adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 362,99 mg/g (1,5 mol/L asit derişimi 0,5g /10mL reçine dozu) ve 97,96 mg/g (0,2 mol/L asit derişimi 1,5g /10mL reçine dozu) olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen kapasite değerleri ile uyumludur (Zeidan ve Marti, 2019; Asım, 2020).

Şekil 4.12 ve 4.14 kuvvetli bazik anyon değiştirici Lewatit M-600 ile elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu reçine ile elde edilen en yüksek ve en düşük ayırma verimleri ise %43,6 ve %6,1 olmuştur. Elde edilen en yüksek kapasite 135,66 mg/g en düşük kapasite ise 43,16 mg/g olarak bulunmuştur. Bu kapasite ve verim değerleri Lewatit MP-62'de belirtilen asit derişimi ve reçine dozu değerlerinde elde edilmiştir. Ayrıca hesaplanan sonuçlar zayıf bazik anyon değiştirici reçinenin kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineye kıyasla daha yüksek adsorpsiyon verimi ve adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını göstermiştir. Bu eğilim de literatürdeki kıyaslanan çalışmalar ile tutarlılık göstermektedir (Başaran, 2006; Can, 2018).

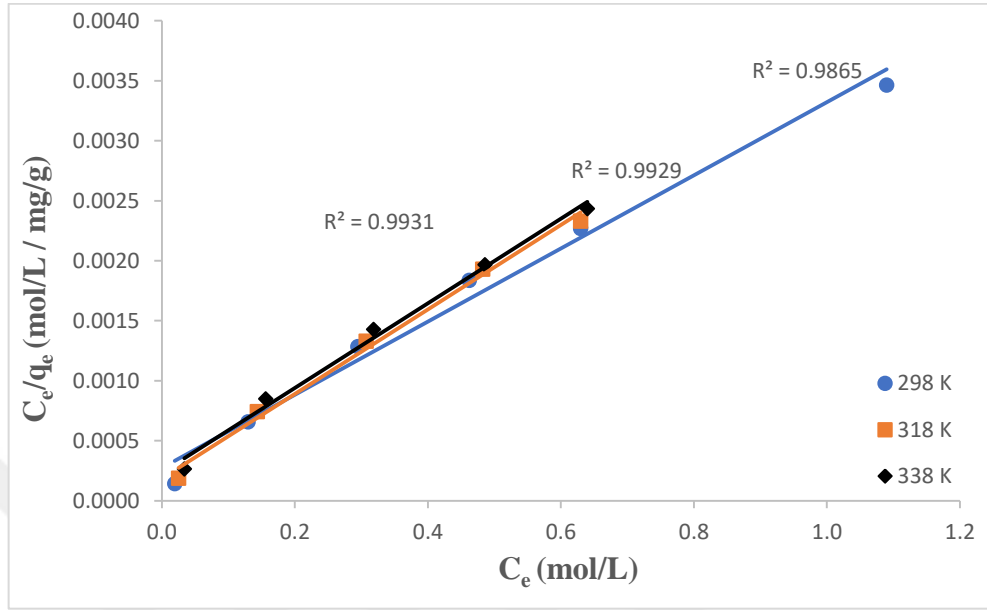
#### 4.6. İzoterm modelleri

Ayırma süreci süreç mekanizmasının ve adsorban ile adsorbat arasındaki ilişkinin anlaşılabilmesi amacıyla denge verileri izoterm modelleri kullanılarak analiz edilmiştir. Tez çalışmasında literatürde en çok kullanılan Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modelleri yardımıyla propiyonik asidin anyon değiştirici reçinelerle ayrımı incelenmiştir. Hazırlanan izoterm modellerine grafikler Şekil 4.15 – 22’de gösterilmiştir. İzoterm sabitleri ve belirlilik katsayıları ( $R^2$ ) Çizelge 4.3’te verilmiştir.

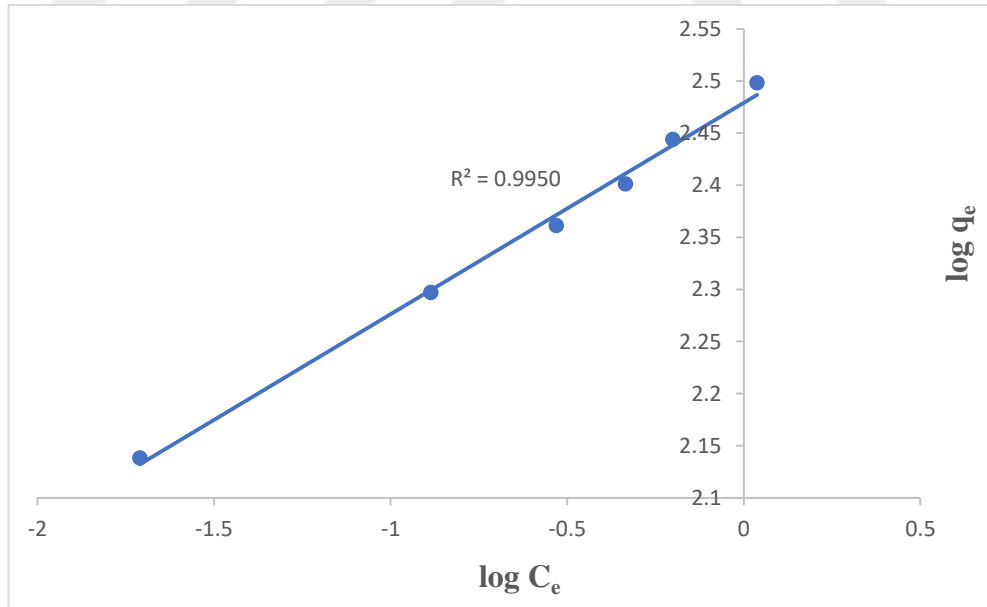
İlgili grafiklerde ve çizelge 4.3’te görüldüğü gibi her iki reçine için de en yüksek  $R^2$  değerleri Freundlich izoterm modeli ile elde edilmiştir. Bu değerler Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 için sırasıyla 0,9950 ve 0,9730 olmuştur. Langmuir izoterm modeli ile elde edilen  $R^2$  değerleri bu iki reçine için sırasıyla 0,9865 ve 0,9610 olarak bulunmuştur. Görüldüğü üzere Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile elde edilen belirlilik katsayıları her iki reçine için de ve dolayısıyla her iki mekanizma için de birbirlerine çok yakın çıkmıştır. Bu da her iki sistem için mekanizmaların nasıl ilerlediğini almamızı zorlaştırmaktadır. Bilindiği üzere verilerin Freundlich izoterm modeli ile uyumlu olması süreçte fiziksel adsorpsiyonun etkili olabileceğine işaret etmekte olup yüzeyde işlemin heterojen ve çok tabakalı olarak gerçekleşmesi hakkında bilgi verir. Langmuir izoterm modeli ile uyum ise reçine yüzeyinin homojen olduğunu ve yüzeyin tek tabaka halinde kaplandığını ve etkileşimlerin kimyasal etkileşimlerin var olduğunu tahmin etmemize yardımcı olur. Bu iki izoterm modeli ile yüksek  $R^2$  değerlerine ulaşılması daha detaylı izoterm modeli analizlerini gerçekleştirilmesi gerektirmektedir. Bunun için 3 parametrelili izoterm modellerinden yararlanılabilir. Diğer bir seçenek de çalışmada etkisi araştırılan faktörlerden farklı parametrelerin tesirlerinin incelenmesi ve izoterm modellerinin veriye tekrar uygulanması olabilir.

Temkin izoterm modeli ile erişilen  $R^2$  değerleri ise Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 ile sırasıyla 0,9610 ve 0,9200 olmuştur. Bu değerler Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri ile ulaşılan  $R^2$  değerlerinden düşük olmasına karşın verimin doğrusal ilişkisi modelin kısmen de olsa geçerli olabileceği hakkında ipucu vermektedir. Bilindiği üzere Temkin izoterm modeli varsayımları asidin reçine yüzeyini kaplayacağı ve süreç ilerledikçe adsorpsiyon ısısının düşebileceğidir. Çalışmada kullanılmış dördüncü ve son izoterm modeli olan Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre adsorpsiyon enerjisinin 8’den küçük olması süreçte fiziksel veya fizikokimyasal etkileşimlerin etkin olduğu hakkında ipucu verir. Tez çalışmasında test edilen her iki

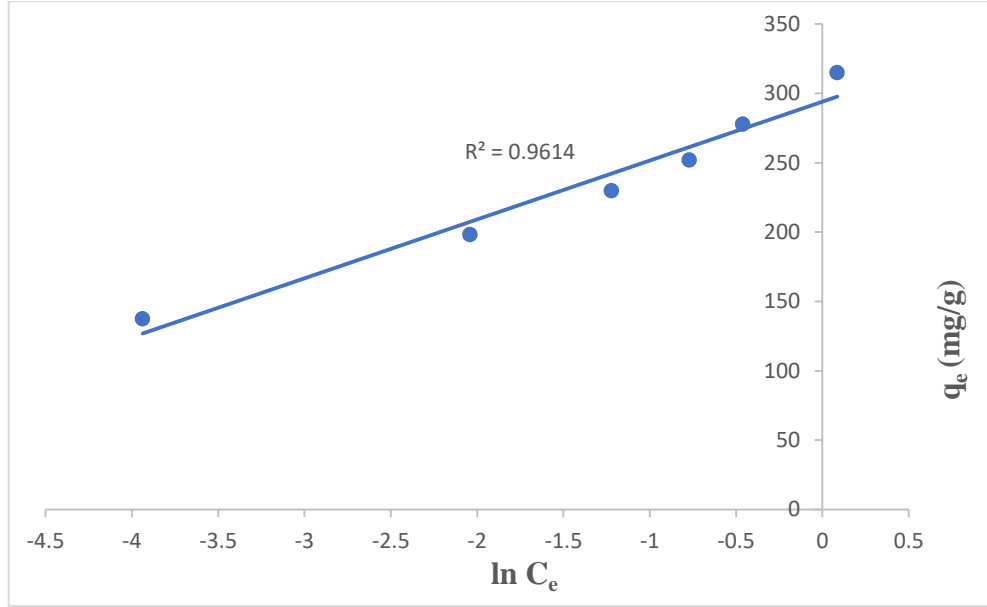
sistem için de ortalama adsorpsiyon enerjileri 8'den düşük çıkmıştır. Bu değerler Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600 reçineleri için sırasıyla 1,5474 ve 0,2574 olmuştur.



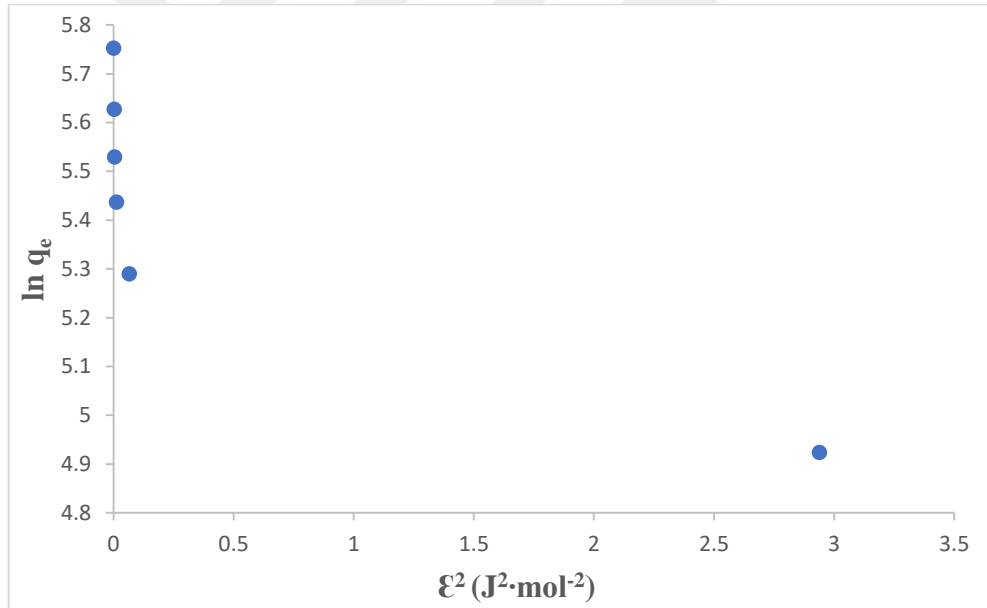
Şekil 4.15. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayrımına ait Langmuir izoterm model grafiği



Şekil 4.16. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayrımına ait Freundlich izoterm model grafiği



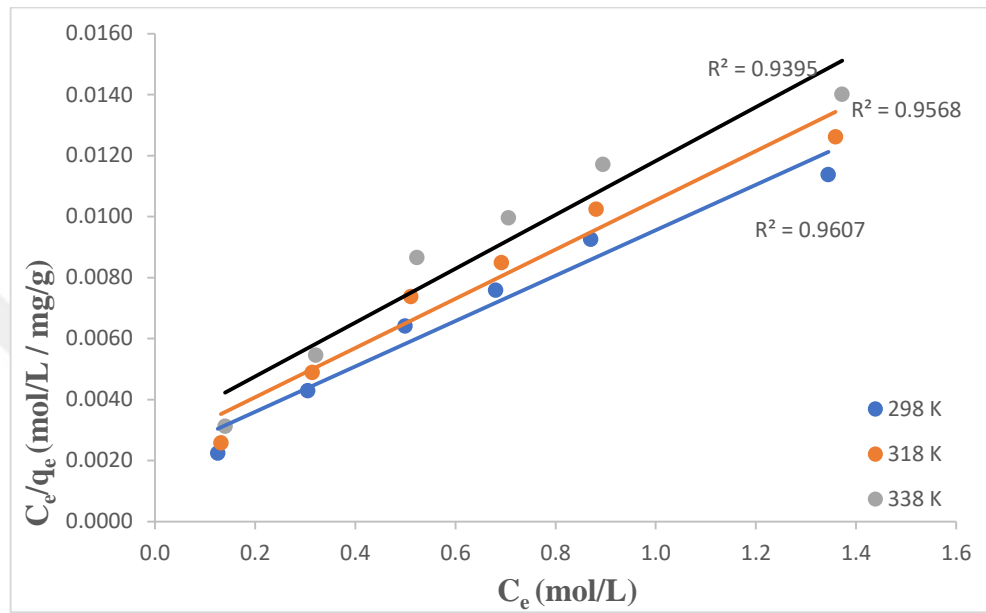
Şekil 4.17. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Temkin izoterm model grafiği



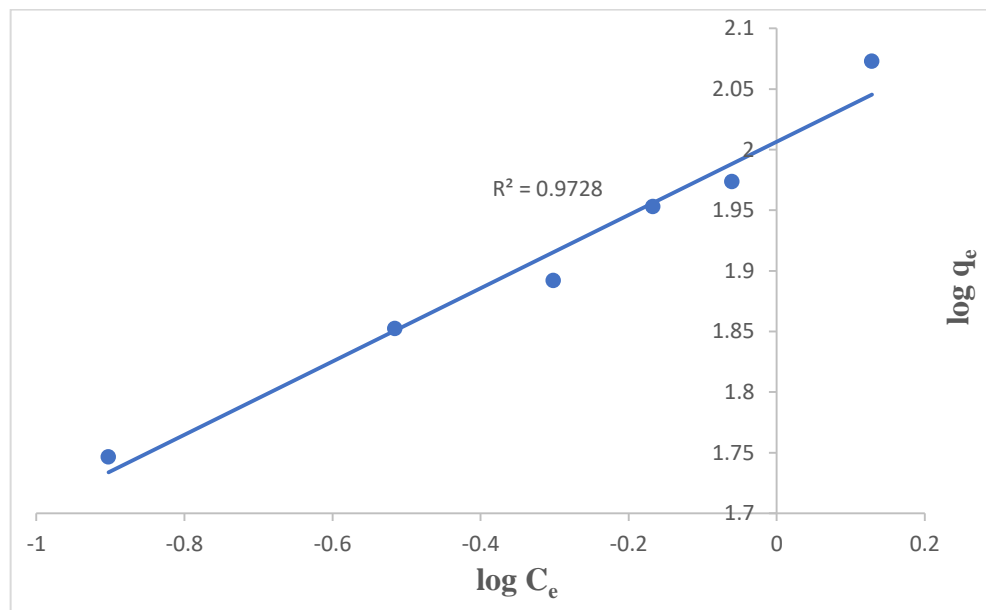
Şekil 4.18. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile ayırımına ait Dubinin-Radushkevich izoterm model grafiği

Temkin modeliyle elde edilen  $R^2$  değeri ise 0,9610 olmuştur. Propiyonik asidin Lewatit MP-62 ile adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich izoterm modeliyle uyumlu olduğu söylenebilir. Sonuçların Freundlich ile uyumlu olması sürecin fiziksel adsorpsiyon etkili olabileceğine işaret etmektedir. Langmuir ile elde edilen yüksek  $R^2$  değeri ise reçine yüzeyinin hemen hemen homojen kabul edilebileceğini ve yüzeyin tek

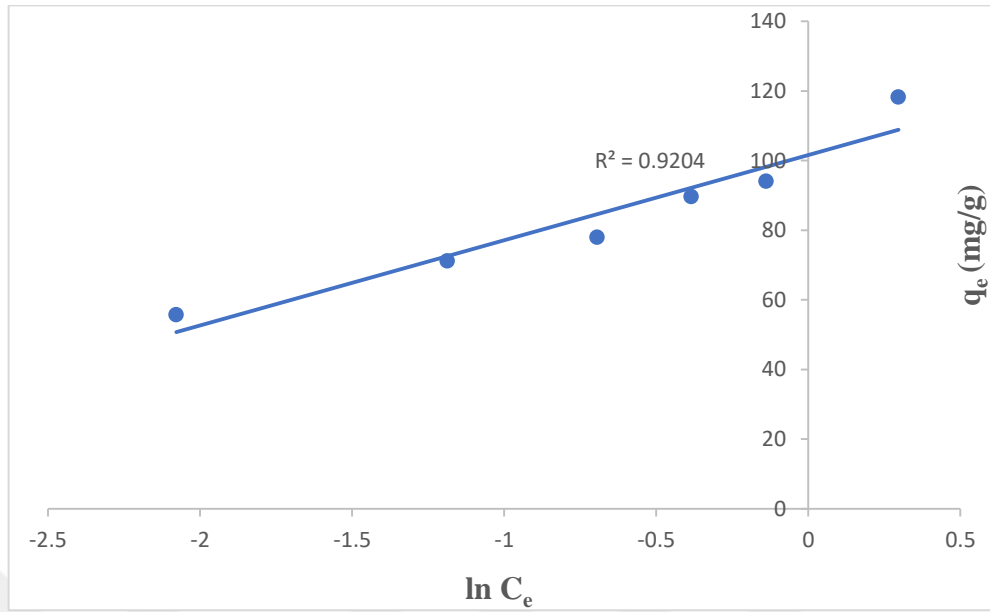
tabaka propiyonik asitle kaplandığını tahmin etmemizi sağlamaktadır. Ayrıca sürecin ne tür etkileşimler sonucu gerçekleştiğini anlama amacıyla Dubinin-Radushkevich modeli yardımıyla ortalama adsorpsiyon enerjisi ( $E = 1,5474$  kJ/mol) hesaplanmıştır. Bulunan değerin 8 kJ/mol'den düşük olması süreçte fiziksel ve fizikokimyasal etkileşimlerin daha etkin olduğunu desteklemektedir (Can, 2018).



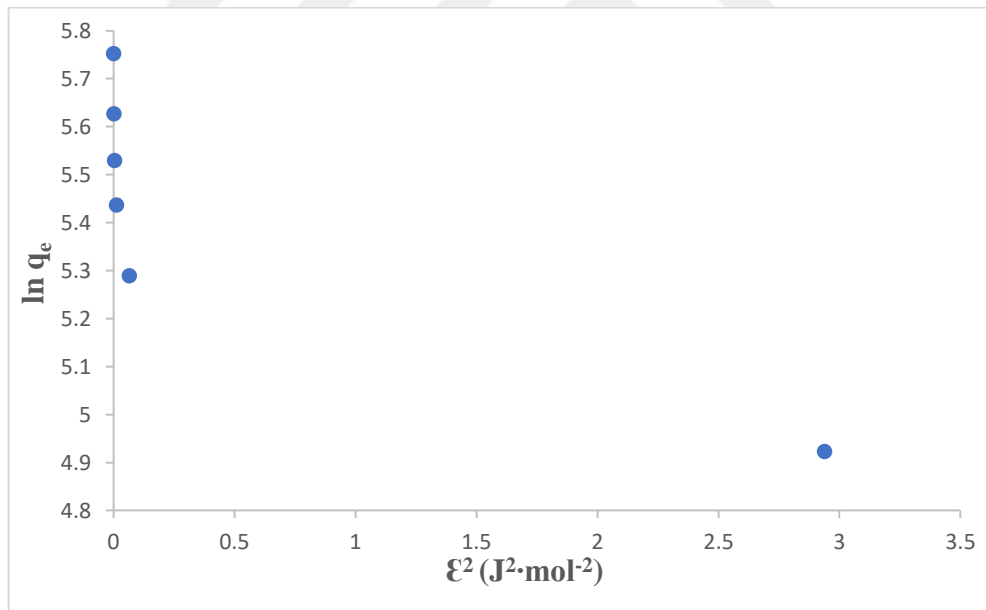
Şekil 4.19. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Langmuir izoterm model grafiği



Şekil 4.20. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Freundlich izoterm model grafiği



Şekil 4.21. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Temkin izoterm model grafiği



Şekil 4.22. Propiyonik asidin Lewatit M-600 ile ayırımına ait Dubinin-Radushkevich izoterm model grafiği

**Çizelge 4.3.** Çalışmada kullanılan reçineler ile propiyonik asit ayırımına ait Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm model sabitleri

İzoterm Modeli	Değişken	Lewatit MP-62	Lewatit M-600
Langmuir	$q_{\max}$	287,7445	134,2911
	$K_L$	20,5633	3,5285
	$R^2$	0,9865	0,9610
Freundlich	$n$	4,9269	3,3114
	$K_F$	301,3885	101,4976
	$R^2$	0,9950	0,9730
Temkin	$B_1$	42,4211	24,4659
	$K_T$	1022,0477	63,5055
	$R_2$	0,9610	0,9200
Dubinin-Radushkevich	$q_m$	252,5122	92,3483
	$E$	1,5474	0,2574



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1 Sonuçlar

Bu yüksek lisans tezi çalışmasında propiyonik asidin zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler kullanılarak sulu çözeltilerden ayırımı incelenmiştir. Bu amaçla çeşitli süreç değişkenlerinin ayırma verimine etkisi incelenmiş ve birtakım modeller kullanılarak işlemin mekanizması hakkında bilgi sahibi olunmaya çalışılmıştır.

Sonuçlar zayıf bazik reçine ile en yüksek süreç verimlerine propiyonik asit çözeltilisinin doğal pH değerinde ( $pH = 2,5$ ) ulaşıldığını göstermiştir. Kuvvetli bazik reçine ile ise  $pH = 5$ 'te en yüksek ayırma verimi elde edilmiştir.

Kinetik çalışmalar sistemin her iki reçine (Lewatit MP-62 ve Lewatit M-600) ile de 35 dakikada dengeye eriştiğini göstermiştir. Kinetik verilerin her bir reçine için görünür ikinci derece kinetik model ile en iyi şekilde ifade edilebileceği belirlenmiştir.

Sıcaklığın propiyonik asit geri kazanım sürecine etkisi 298-, 318- ve 338 K'de incelenmiştir. Tüm reçineler için artan sıcaklıkla birlikte ayırma yüzdesinin azaldığı ve en yüksek verim değerlerine 298 K'de ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum sürecin ekzotermik bir doğaya sahip olması hakkında bilgi verilmiştir.

Adsorpsiyon verimi tüm reçineler için adsorban dozu ile artmış ve başlangıç propiyonik asit derişimi ile birlikte azalmıştır. Lewatit MP-62 ile elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve verimi sırasıyla 362,99 mg/g ve %96,8 olmuştur. Lewatit M-600 ile elde edilen en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ise 135,66 mg/g iken en yüksek ayırma verimi %43,6 olmuştur.

Veriler izoterm modelleri ile analizi literatürde yaygın bir şekilde kullanılan Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin denge verilerine uygulanmasıyla ve elde edilen grafikler ve sayısal veriler ile gerçekleştirilmiştir. Bu sayede denge verileri ile modellerin uyumu izlenmiş ve model sabitleri hesaplanmıştır. Denge verilerinin izoterm analizi sonucu en yüksek  $R^2$  değerlerine Freundlich izoterm modeli ile ulaşılmıştır. Buna ek olarak Langmuir izoterm modeli ilde Freundlich izoterm modeli ile elde edilen  $R^2$  değerlerine yakın belirlilik katsayılarına erişilmiştir. Bu sebeple de daha detaylı izoterm analizlerinin yapılması gerektiği düşünölmektedir.

## 5.2 Öneriler

Tez kapsamında tamamlanmış deneysel ve teorik çalışmalar ile elde edilen sonuçlar propiyonik asidin sulu çözeltilerden anyon değiştiriciler kullanılarak ayırımında ortam şartlarının ve süreç elemanlarının önemli rolleri olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi daha detaylı örneğin 3 parametrelili izoterm analizlerinin yapılması gerektiği düşünölmektedir. Takip eden çalışmalarda ayırma işleminde sentetik sulu çözeltiler yerine propiyonik asit içeren nispeten çok daha karmaşık yapıya sahip gerçek üretim veya fermantasyon çözeltilerinin kullanılması önerilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. ve Johnson, P. A., 2003, Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresource technology*, 88 (2), 143-152.
- Altınsu, Y. C., 2020, Levulinik Asidin Anyon Değiştirici Reçineler İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, 1-70s.
- Asım, H., 2020, Anyon Değiştirici Reçineler İle Süksinik Asidin Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 1-57s.
- Azizian, S., 2004, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of colloid and Interface Science*, 276 (1), 47-52.
- Balamurugan, K., Dasu, V. V. ve Panda, T., 1999, Propionic acid production by whole cells of *Propionibacterium freudenreichii*, *Bioprocess Engineering*, 20 (2), 109-116.
- Başaran, T. Y., 2006, Ion exchangers in the recovery of tartaric acid from aqueous solutions, Middle East Technical University, 79.
- Bhandari, V. M., Yonemoto, T. ve Juvekar, V. A., 2000, Investigating the differences in acid separation behaviour on weak base ion exchange resins, *Chemical engineering science*, 55 (24), 6197-6208.
- Can, E., 2018, İtakonik Asidin Anyonik Reçineler Kullanılarak Sulu Fazlardan Ayrımı, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Selçuk Üniversitesi, Konya, 1-111s.
- Cheung, C. W., Porter, J. F. ve McKay, G., 2000, Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75 (11), 963-970.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P. ve Kushwaha, P., 2011, Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk, *Desalination*, 265 (1-3), 159-168.
- Cren, E. C., Morelli, A. C., Sanches, T., Rodrigues, C. E. ve Meirelles, A. J., 2010, Adsorption isotherms for removal of linoleic acid from ethanolic solutions using the strong anion exchange resin Amberlyst A26 OH, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (7), 2563-2566.
- da Silva, A. H. ve Miranda, E. A., 2013, Adsorption/desorption of organic acids onto different adsorbents for their recovery from fermentation broths, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58 (6), 1454-1463.
- Datta, D. ve Uslu, H., 2017, Adsorption of levulinic acid from aqueous solution by Amberlite XAD-4, *Journal of Molecular Liquids*, 234, 330-334.
- Dethe, M., Marathe, K. ve Gaikar, V., 2006, Adsorption of lactic acid on weak base polymeric resins, *Separation science and technology*, 41 (13), 2947-2971.
- Dyer, A., 2000, Ion exchange, Academic Press: New York: 156-173.
- Elovich, S. Y. ve Larionov, O., 1962, Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 11 (2), 191-197.
- Fu, Y., Zhu, H., Jiang, R., Yin, L., Ruan, Q. ve Ren, S., 2013, Influence of pH on fumaric acid adsorption by basic ion-exchange resins, *Asian Journal of Chemistry*, 25 (7), 3749-3754.
- Fu, Y. Q., Chen, Y., Li, S. ve Huang, H., 2009, Fixed-Bed Adsorption Study for Fumaric Acid Removal from Aqueous Solutions by Amberlite IRA-400 Resin,

- Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 32 (10), 1625-1629.
- Gao, Q., Liu, F., Zhang, T., Zhang, J., Jia, S., Yu, C., Jiang, K. ve Gao, N., 2010, The role of lactic acid adsorption by ion exchange chromatography, *PLoS One*, 5 (11), e13948.
- Gao, Q., Pan, C., Liu, F., Lu, F., Wang, D., Zhang, J. ve Zhu, Y., 2012, Adsorption characteristics of malic acid from aqueous solutions by weakly basic ion-exchange chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1251, 148-153.
- Gluszczyk, P., Jamroz, T., Sencio, B. ve Ledakowicz, S., 2004, Equilibrium and dynamic investigations of organic acids adsorption onto ion-exchange resins, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 26 (3), 185-190.
- Gonzalez-Garcia, R. A., McCubbin, T., Navone, L., Stowers, C., Nielsen, L. K. ve Marcellin, E., 2017, Microbial propionic acid production, *Fermentation*, 3 (2), 21.
- González, M. I., Álvarez, S., Riera, F. A. ve Álvarez, R., 2006, Purification of lactic acid from fermentation broths by ion-exchange resins, *Industrial & engineering chemistry research*, 45 (9), 3243-3247.
- Goswami, V. ve Srivastava, A., 2000, Fed-batch propionic acid production by *Propionibacterium acidipropionici*, *Biochemical engineering journal*, 4 (2), 121-128.
- Gulicovski, J. J., Cerovic, L. S., Milonjić, S. K. ve Popović, I. G., 2008, Adsorption of itaconic acid from aqueous solutions onto alumina, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 73 (8-9), 825-834.
- Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., 2007, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 381-394.
- Han, R., Zhang, J., Zou, W., Shi, J. ve Liu, H., 2005, Equilibrium biosorption isotherm for lead ion on chaff, *Journal of Hazardous Materials*, 125 (1-3), 266-271.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z. ve Tang, M., 2009, Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145 (3), 496-504.
- Ho, Y.-S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465.
- Kananpanah, S., Dizadji, N., Abolghasemi, H. ve Salamatinia, B., 2009, Developing a new model to predict mass transfer coefficient of salicylic acid adsorption onto IRA-93: Experimental and modeling, *Korean journal of chemical engineering*, 26 (5), 1208-1212.
- Kanazawa, N., Urano, K., Kokado, N. ve Urushigawa, Y., 2001, Adsorption equilibrium equation of carboxylic acids on anion-exchange resins in water, *Journal of colloid and Interface Science*, 238 (1), 196-202.
- Kayman, E., 2009, Sulu Çözeltilerdeki Kurun İyonlarının Kestane Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 67.
- Kayranli, B., 2011, Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 173 (3), 782-791.
- Kumar, S. ve Babu, B., 2006, A brief review on propionic acid: a renewal energy source.

- Lagergren, S. K., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39.
- Li, Q., Xing, J., Li, W., Liu, Q. ve Su, Z., 2009, Separation of succinic acid from fermentation broth using weak alkaline anion exchange adsorbents, *Industrial & engineering chemistry research*, 48 (7), 3595-3599.
- Lin, X., Huang, Q., Qi, G., Xiong, L., Huang, C., Chen, X., Li, H. ve Chen, X., 2017, Adsorption behavior of levulinic acid onto microporous hyper-cross-linked polymers in aqueous solution: Equilibrium, thermodynamic, kinetic simulation and fixed-bed column studies, *Chemosphere*, 171, 231-239.
- Liu, L., Zhu, Y., Li, J., Wang, M., Lee, P., Du, G. ve Chen, J., 2012, Microbial production of propionic acid from propionibacteria: current state, challenges and perspectives, *Critical reviews in biotechnology*, 32 (4), 374-381.
- Lu, C., Chung, Y.-L. ve Chang, K.-F., 2006, Adsorption thermodynamic and kinetic studies of trihalomethanes on multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2), 304-310.
- Lu, X., Shao, Y., Gao, N., Chen, J., Zhang, Y., Wang, Q. ve Lu, Y., 2016, Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin, *Chemosphere*, 161, 400-411.
- Magalhães Júnior, A. I., 2016, Recovery of itaconic acid from aqueous solutions.
- Moldes, A. B., Alonso, J. L. ve Parajo, J. C., 2001, Strategies to improve the bioconversion of processed wood into lactic acid by simultaneous saccharification and fermentation, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 76 (3), 279-284.
- Piwowarek, K., Lipińska, E., Hać-Szymańczuk, E. ve Pobiega, K., 2021, Propionic acid production from apple pomace in bioreactor using *Propionibacterium freudenreichii*: an economic analysis of the process, *3 Biotech*, 11 (2), 1-15.
- Posada, J. A. ve Cardona, C. A., 2012, Propionic acid production from raw glycerol using commercial and engineered strains, *Industrial & engineering chemistry research*, 51 (5), 2354-2361.
- Rajoriya, R., Prasad, B., Mishra, I. ve Wasewar, K., 2007, Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium, and thermodynamic, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 21 (3), 219-226.
- Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M. G. ve Selvaraju, N., 2014, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 398-414.
- Rudzinski, W. ve Plazinski, W., 2007, Studies of the kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: on the possibility of distinguishing between the diffusional and the surface reaction kinetic models by studying the pseudo-first-order kinetics, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (41), 15100-15110.
- Saari-Nordhaus, R., Nair, L. ve Anderson Jr, J. M., 1992, Dual-column techniques for the simultaneous analysis of anions and cations, *Journal of Chromatography A*, 602 (1-2), 127-133.
- Sarzanini, C., Bruzzoniti, M. C. ve Hajós, P., 2000, Effect of stationary phase hydrophobicity and mobile phase composition on the separation of carboxylic acids in ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, 867 (1-2), 131-142.
- Sivarajasekar, N. ve Baskar, R., 2014, Adsorption of basic red 9 onto activated carbon derived from immature cotton seeds: isotherm studies and error analysis, *Desalination and Water Treatment*, 52 (40-42), 7743-7765.

- SOYLU, M. ve GÖKKUŞ, Ö., 2017, TÜRKİYE'DEKİ DOĞAL ZEOLİTLER VE İYON DEĞİŞİMİ UYGULAMALARI, *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6 (1), 11-20.
- Suwannakham, S. ve Yang, S. T., 2005, Enhanced propionic acid fermentation by *Propionibacterium acidipropionici* mutant obtained by adaptation in a fibrous-bed bioreactor, *Biotechnology and bioengineering*, 91 (3), 325-337.
- Şeker, A., 2007, Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, 90s.*
- Uslu, H., Inci, I., Bayazit, S. S. ve Demir, G. k., 2009, Comparison of solid– liquid equilibrium data for the adsorption of propionic acid and tartaric acid from aqueous solution onto Amberlite IRA-67, *Industrial & engineering chemistry research*, 48 (16), 7767-7772.
- Valderrama, C., Gamisans, X., De las Heras, X., Farran, A. ve Cortina, J., 2008, Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: intraparticle diffusion coefficients, *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2-3), 386-396.
- Wu, F.-C., Tseng, R.-L. ve Juang, R.-S., 2009, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal*, 150 (2-3), 366-373.
- Yang, S. T., Huang, Y. ve Hong, G., 1995, A novel recycle batch immobilized cell bioreactor for propionate production from whey lactose, *Biotechnology and bioengineering*, 45 (5), 379-386.
- Yousuf, A., Bonk, F., Bastidas-Oyanedel, J.-R. ve Schmidt, J. E., 2016, Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon, *Bioresource technology*, 217, 137-140.
- Zeidan, H. ve Marti, M. E., 2019, Separation of formic acid from aqueous solutions onto anion exchange resins: equilibrium, kinetic, and thermodynamic data, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64 (6), 2718-2727.
- Zhang, A. ve Yang, S.-T., 2009, Propionic acid production from glycerol by metabolically engineered *Propionibacterium acidipropionici*, *Process Biochemistry*, 44 (12), 1346-1351.
- Zhang, K. ve Yang, S.-T., 2015, Effect of pH on fumaric acid adsorption onto IRA900 ion exchange resin, *Separation science and technology*, 50 (1), 56-63.
- Zhu, Y., Li, J., Tan, M., Liu, L., Jiang, L., Sun, J., Lee, P., Du, G. ve Chen, J., 2010, Optimization and scale-up of propionic acid production by propionic acid-tolerant *Propionibacterium acidipropionici* with glycerol as the carbon source, *Bioresource technology*, 101 (22), 8902-8906.
- Zhuge, X., Liu, L., Shin, H.-d., Chen, R. R., Li, J., Du, G. ve Chen, J., 2013, Development of a *Propionibacterium-Escherichia coli* shuttle vector for metabolic engineering of *Propionibacterium jensenii*, an efficient producer of propionic acid, *Applied and environmental microbiology*, 79 (15), 4595-4602.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Murat IŞIK  
**Uyruğu** : Türkiye Cumhuriyeti  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Konya – 02.02.1989  
**Telefon** : +90 531 519 59 93  
**Faks** :  
**E-Posta** : murat.isik.yl@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Mehmet Akif Ersoy Lisesi-	Selçuklu-	KONYA	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi-	Selçuklu-	KONYA	2017
Yüksek Lisans	: Konya Teknik Üniversitesi-	Selçuklu-	KONYA	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2020	Candem Tarımsal Ürünler ve Organik Gübre San. Tic. Ltd. Şti.	Üretim Müdürü

### YABANCI DİLLER

İngilizce