T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

cis,cis-MUKONİK ASİDİN ve PROTOKATEŞİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

İsmayıl İSAYEV

DANIŞMAN
Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Programı

İSTANBUL-2023

Bu çalışma, Tarih girmek için burayı tıklatın. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Temel İşlemler ve Termodinamik Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLARI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Amaç Fatih TUYUN
İstanbul Üniversitesi
Fen fakültesi

Prof. Dr. İsmail İNCİ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Unvan

Unvan

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete'de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa'nın abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2022-36463 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarımda benimle bilgi ve birikimini paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Şah İsmail Kırbaşlar'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren Doç. Dr. Aslı Gök hocama teşekkür ederim.

Tezimin deneysel aşamalarına yardımcı olan, desteklerini esirgemeyen Araş. Gör. Özge Demir hocama teşekkür ederim.

Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı öğretim üyesi hocalarıma teşekkür ederim.

İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimine teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen ve yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Aralık 2022 Ismayıl ISAYEV

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **viii**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **ix**
ÖZET ..... **xi**
SUMMARY ..... **xiii**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL KISIMLAR **3**
2.1. *cis*,*cis*-MUKONİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI 3
2.1.1. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ 4
2.1.1.1. Pseudo-birinci dereceden modeli 4
2.1.1.2. Pseudo-ikinci dereceden modeli 5
2.1.1.3. Elovich modeli 5
2.1.1.4. Parçacik içi diffüzyon modeli 5
2.1.2. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ 6
2.1.2.1. Langmuir modeli 6
2.1.2.2. Freudlich modeli 7
2.1.2.3. Temkin modeli 7
2.1.2.4. Dubnin-Radushkevich modeli 8
2.1.2.5. Halsey modeli 8
2.1.2.6. Jovanovich modeli 8
2.1.2.7. Harkin-Jura modeli 9
2.1.3. Adsorpsiyon termodinamiği 9
2.1.4. ADSORPSİYON OPTİMİZASİYONU 10
2.2. PROTOKATEŞİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ VE REAKTİF EKSTRAKSİYONU 10
2.2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN OPTİMİZASİYONU 11
2.2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON TERMODİNAMİĞİ 12
2.2.2.1. TOPO ve DOA TERMODİNAMİK ÇALIŞMASI 12
3. MALZEME VE YÖNTEM **13**
3.1.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR 13
3.1.2. ADSORPSİYON YÖNTEMİ 13
3.2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR 14
3.2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ 14
4. BULGULAR **16**
4.1. ADSORPSİYON BULGULARI 16
4.1.1. ADSORPSİYON KİNETİK SONUÇLARI 16
4.1.1.1. Pseudo-birinci dereceden modeli 16
4.1.1.2. Pseudo-ikinci dereceden modeli 17
4.1.1.3. Elovich modeli 18

4.1.1.4. Parçacık içi diffüzyon modeli..... 19
4.1.2. İZOTERM SONUÇLARI..... 20
4.1.2.1. Langmuir modeli sonuçları.....20
4.1.2.2. Freudlich modeli sonuçları..... 21
4.1.2.3. Temkin modeli sonuçları..... 22
4.1.2.4. Dubnin-Radushkevich modeli sonuçları..... 24
4.1.2.5. Halsey modeli sonuçları..... 25
4.1.2.6. Jovanovich modeli sonuçları..... 26
4.1.2.7. Harkin-Jura modeli sonuçları..... 27
4.1.3. Adsorpsiyon termdinamik sonuçları..... 28
4.1.4. Adsorpsiyon optimizasyon sonuçları..... 29
4.2. Reaktif ekstraksiyon bulgular..... 35
4.2.1. TOPO-çözücü sistemlerinin optimizasiyon sonuçları.....35
4.2.1.1. TOPO/İzobütanol sisteminin optimizasiyon sonuçları.....35
4.2.1.2. TOPO/Etil metil keton sisteminin optimizasiyon sonuçları.....38
4.2.1.3. TOPO/Propil asetat sisteminin optimizasiyon sonuçları.....41
4.2.1.4. TOPO-çözücü sisteminin termodinamik sonuçları..... 44
4.2.2. DOA/Çözücü sistemlerinin optimizasiyon sonuçları.....46
4.2.2.1. DOA/İzobütil metil keton sisteminin optimizasiyon sonuçları.....46
4.2.2.2. DOA/Propil asetat sisteminin optimizasiyon sonuçları.....48
4.2.2.3 DOA/Linalool sisteminin optimizasiyon sonuçları.....51
4.2.2.4. DOA-çözücü sistemlerinin termodinamik çalışmasının sonuçları.....54
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 57
5.1. Adsorpsiyon tartışma ve sonuç 57
5.1.1. Adsorpsiyon kinetik sonuçlarının tartışması.....57
5.1.2. Adsorpsiyon izoterm sonuçlarının tartışması.....58
5.1.3. Adsorpsiyon termodinamik sonuçlarının tartışması.....59
5.1.4. Adsorpsiyon optimizasyon sonuçlarının tartışması 67
5.2. Reaktif ekstraksiyon tartışma ve sonuç..... 60
5.2.1. TOPO ile optimizasiyon sonuçlarının tartışması..... 60
5.2.2. TOPO /İzobütanol sisteminin sonuçlarının tartışması..... 60
5.2.3. TOPO /Etil metil keton sisteminin sonuçlarının tartışması.....61
5.2.4. TOPO/ Propil asetat sisteminin sonuçlarının tartışması.....62
5.2.5. DOA ile Optimum sonuçlarının tartışması.....64
5.2.6. DOA/ İzobütil metil keton sisteminin sonuçlarının tartışması.....64
5.2.7. DOA/ Propil asetat sisteminin sonuçlarının tartışması.....65
5.2.8. DOA/Linalool sisteminin sonuçlarının tartışması.....66
5.2.9. TOPO ile termodinamik sonuçlarının tartışması.....67
5.2.10. DOA ile termodinamik sonuçlarının tartışması.....67
KAYNAKLAR.....68
ÖZGEÇMİŞ.....79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1: Pseudo-birinci dereceden model eğrisi.....17
Şekil 4.2: Pseudo-ikinci dereceden model eğrisi 18
Şekil 4.3: Elovich model eğrisi.....19

Şekil 4.4: Parçacık içi diffüzyon model eğrisi…….....20

Şekil 4.5: Langmuir model eğrisi.....21
Şekil 4.6: Freudlich model eğrisi 22
Şekil 4.7: Temkin model eğrisi.....23
Şekil 4.8: Dubnin-Radushkevich model eğrisi 24
Şekil 4.9: Halsey model eğrisi 25
Şekil 4.10: Jovanovich model eğrisi 26
Şekil 4.11: Harkin-Jura model eğrisi..... 27

Şekil 4.12: Tepki grafikleri 34
Şekil 4.13: TOPO/İzobütanol için proses faktörlerinin yanıt yüzey çizimleri.....38
Şekil 4.14: TOPO/Etil metil keton için proses faktörlerinin yanıt yüzey çizimleri.....41
Şekil 4.15: TOPO/Propil asetat için proses faktörlerinin yanıt yüzey çizimleri 44

Şekil 4.16: DOA/İzobütil metil keton sistemi için etkili parametrelerin yanıt grafikleri 48

Şekil 4.17: DOA/Propil asetat sistemi için etkili parametrelerin yanıt grafikleri 51

Şekil 4.18: DOA/Linalool sistemi için etkili parametrelerin yanıt grafikleri 54

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1: Pseudo-birinci dereceden kinetik modeli 16
Tablo 4.2: Pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli 17
Tablo 4.3: Elovich kinetik modeli 18
Tablo 4.4: Parçacık içi diffüzyon kinetik modeli 19
Tablo 4.5: Langmuir modeli.....20
Tablo 4.6: Freudlich modeli 21
Tablo 4.7: Temkin modeli 22
Tablo 4.8: Dubnin-Radushkevich modeli.....23
Tablo 4.9: Halsey modeli.....25
Tablo 4.10: Jovanovich modeli 26
Tablo 4.11: Harkin Jura modeli.....27
Tablo 4.12: Adsorpsiyon termodinamik sonuçları 28
Tablo 4.13: Adsorpsiyon tasarım matrisi ve kapasitesi.....29
Tablo 4.14: Model denklemleri ve korelasyon katsayısı değerleri.....30
Tablo 4.15: Adsorpsiyon Anova test sonuçları.....31
Tablo 4.16: Tasarım matrisi ve TOPO/İzobütanol sisteminin yanıtı.....36
Tablo 4.17: TOPO/İzobütanol sisteminin Anova sonuçları.....37
Tablo 4.18: TOPO/Etil Metil Keton siteminin tasarım matrisi ve tepkisi.....38
Tablo 4.19: Anova TOPO/Etil Metil Keton sisteminin sonuçları.....39
Tablo 4.20: Tasarım matrisi ve TOPO/Propil asetat sisteminin yanıtı.....41
Tablo 4.21: Anova TOPO/Propil asetat sisteminin sonuçları.....42
Tablo 4.22: TOPO-çözücü sistemlerinin reaktif ekstraksiyonunun termodinamik parametreleri.....44
Tablo 4.23: Tasarım matrisi ve DOA/İzobütil Metil Keton sisteminin yanıtı.....46
Tablo 4.24: DOA/İzobütil Metil Keton sisteminin Anova sonuçları.....47
Tablo 4.25: Tasarım matrisi ve DOA/Propil asetat sisteminin yanıtı.....48
Tablo 4.26: DOA/Propil asetat sisteminin Anova sonuçları.....49
Tablo 4.27: Tasarım matrisi ve DOA/Linalool sisteminin yanıtı.....51
Tablo 4.28: DOA/Linalool sisteminin Anova sonuçları.....52
Tablo 4.29: DOA ile PCA reaktif ekstraksiyonun termodinamik parametreleri.....54

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
q_e	: Adsorpsiyon kapasitesi
V	: Çözelti hacmi
C_i	: Başlangıç adsorbat konsantrasiyon(mg L^{-1})
C_e	: Denge halindeki adsorbat konsantrasiyonu (mg L^{-1})
m	: Kütle (g)
k_1	: Hız sabiti
α	: Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg g^{-1} dk^{-1})
β	: Adsorpsiyon sabiti (mg g^{-1})
k_{dif}	: Başlangıç adsorpsiyon hız sabiti (mg g^{-1} $dk^{0.5}$)
q_m	: Adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi
k_L	: Langmuir adsorpsiyon sabiti
k_F	: Freundlich sabiti (L mg^{-1})
1/n	: Yüzey heterojenliğini gösteren Freundlich sabiti
B	: Adsorpsiyon ısısı
K_t	: Denge bağlama sabiti (L g^{-1})
b_T	: Temkin model sabiti (J mol^{-1})
ε	: Polanyi potansiyeli
R	: Evrensel gaz sabiti
E	: Ortalama adsorpsiyon enerjisi (kJ mol^{-1})
n_H	: Halsey model sabiti (L mg^{-1})
K_H	: Halsey sabiti (L mg^{-1})
K_e	: Denge katsayısı
K_D	: Dağılma katsayısı
$[HA]_{org}$	: Organik fazdaki asit konsantrasiyonu [mol kg^{-1}]
$[HA]_{aq}$	: Sulu fazdaki asit konsantrasiyonu [mol kg^{-1}]
E	: Ekstraksiyon verimi, %
R^2	: Regresyon katsayısı
Z	: Yükleme faktörü
ΔG	: Serbest Gibbs enerji değişimi (J.mol^{-1} K^{-1})
ΔH	: Entalpi değişimi (J.mol^{-1})

ΔS : Entropi değişimi ($J.mol^{-1} K^{-1}$)

Kısaltmalar **Açıklama**

ANOVA : Varyans analizi

ccMA : *cis,cis*-Mukonik asit

PCA : Protokateşik asit

AP : Yeterli keskinlik

SS : Kareler toplamı

STD : Standart sapma

C.V. : Varyasyon katsayısı

DOA : Di-oktil amin

TOPO : Tri-oktil fosfin oksit

IRA-67 : Amberlite IRA-67

XAD-4 : Amberlite XAD-4

A-21 : Amberlite A-21

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

cis,cis-MUKONİK ASİDİN ve PROTOKATEŞİK ASİDİN SULU ÇÖZELTİLERDEN GİDERİMİ

İsmayıl İSAYEV

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

cis,cis-Mukonik asit, ticari olarak önemli kimyasal maddelerin sentezi için öncü olarak kullanılan, katma değeri yüksek bir fermantasyon ürünüdür. Bu nedenle, fermantasyon sıvısından geri kazanılması esastır. Bu çalışmada, *cis,cis*-mukonik asidin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması ilk kez incelenmiştir. *cis,cis*-Mukonik asit sulu çözeltisinden Amberlit IRA-67 (IRA-67), Amberlit XAD-4 (XAD-4), Amberlit A-21 (A-21) ve aktif karbon ile uzaklaştırılmıştır. *cis,cis*-Mukonik asidin adsorbsiyonunun kinetik davranışı kinetik modeller ile incelenmiştir. Asidin adsorbanlar üzerindeki dağılımı, iki parametreli izoterm modeli ile araştırılmıştır. Asit konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık gibi önemli adsorpsiyon parametrelerini optimize etmek için yanıt yüzeyi metodu merkezi kompozit tasarımı kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarımı ile optimum değerlere IRA-67 için 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıkta, XAD-4 için 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,05 g adsorban miktarı ve 301,2 K sıcaklıkta, A-21 için 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklıkta, aktif karbon için 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 299,2 K sıcaklıkta ulaşılmıştır.

Protokateşik asit (PCA), çeşitli farmasötik özelliklere sahip olması nedeniyle büyük ilgi gören bir karboksilik asittir. PCA, ya mikrobiyal fermantasyon yoluyla elde edilir ya da gıda işleme endüstrilerinin atık sularından geri kazanılır. Bu çalışmada PCA, sulu çözeltilerinden reaktif ekstraktan trioktilfosfin oksit (TOPO) ve bir ikincil amin olan di-n-oktilamin (DOA) ile ayrılmıştır. Organik fazda TOPO ile izobütanol, propil asetat ve etil metil keton kullanılmıştır. Organik fazda DOA ile ise izobütil metil keton, propil asetat ve linalool kullanılmıştır. Önemli ekstraksiyon parametreleri, yanıt yüzeyi metadolojisinin Box-Behnken tasarımı ile optimize edilmiştir. TOPO/izobütanol sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi (% E), optimum koşullar altında (0,02 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 50 v/v TOPO miktarı ve 298,2 K sıcaklık) % 98,91 olarak bulunmuştur. TOPO/etil metil keton sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi, optimum koşullar altında (0,028 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 50 v/v TOPO miktarı ve 312,2 K sıcaklık) % 91,09 dur. TOPO/propil asetat sisteminin maksimum ekstraksiyon verimliliği, optimum koşul altında (0,029 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 48,51 v/v TOPO miktarı ve 301,2 K sıcaklık) % 99,05 olmuştur. PCA (konsantrasyonu 0,027 mol kg^{-1}, % 10,55 v/v DOA miktarı ve 299,2 K sıcaklık) optimum koşulları altında DOA/izobütil metil keton sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi % 95,84 olmuştur. PCA (konsantrasyonu 0,03 mol kg^{-1}, % 10 v/v DOA miktarı ve 314,2 K sıcaklık) optimum koşulları altında DOA/propil asetat sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi % 86,73 olmuştur. PCA (konsantrasyonu 0,029 mol kg^{-1}, % 11,63 v/v DOA miktarı ve 298,2 K sıcaklık) optimum koşulları altında DOA/linalool sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi % 81,71'dir.

Aralık 2022, 94 sayfa.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, *cis,cis*-mukonik asit, Amberlit IRA-67, Amberlit XAD-4, Amberlit A-21, aktif karbon, protokaşeik asit, reaktif ekstraksiyon, trioktilfosfin oksit, di-n-oktilamin.

SUMMARY

M.Sc. THESIS

REMOVAL OF *cis,cis*-MUCONIC ACID AND PROTOCATHECHIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

İsmayıl İSAYEV

Istanbul University-Cerrahpasa

Institute of Graduate Studies

Department of Chemical Engineering

Supervisor : Prof. Dr. Şah İsmail KIRBAŞLAR

cis,cis-Muconic acid is a high value-added fermentation product that used as a precursor for the synthesis of commercially important bulk chemicals. Therefore, it is essential to recover it from the fermentation broth. In this study, the removal of *cis,cis*-muconic acid by adsorption was investigated for the first time. *cis,cis*-Muconic acid was extracted from aqueous solution with Amberlite IRA-67, Amberlite XAD-4, Amberlite A-21 and activated carbon. The kinetic behavior of *cis,cis*-muconic acid adsorption was investigated by kinetic models. The distribution of acid on the adsorbents was investigated by the two-parameter isotherm models. The central composite design of the response surface methodology was used to optimize important adsorption parameters such as; acid concentration, amount of adsorbent and temperature. The model predicted best results at 994.70 mg L^{-1} acid concentration, 0.08 g adsorbent quantity, and 300.2 K temperature for IRA-67; 994.70 mg L^{-1} acid concentration, 0.05 g adsorbent quantity, and 301.2 K temperature for XAD-4; 994.70 mg L^{-1} acid concentration, 0.08 g adsorbent quantity, and 300.2 K temperature for A-21; 994.70 mg L^{-1} acid concentration, 0.08 g adsorbent quantity, and 299.2 K temperature for activated carbon.

Protocacheic acid (PCA) is a carboxylic acid that has received a lot of attention for its various pharmaceutical properties. PCA is either obtained through microbial fermentation or is recovered from the waste streams of food processing industries. In this study, PCA was separated from its aqueous solutions by reactive extractant trioctylphosphine oxide (TOPO) and a secondary amine named di-n-octylamine (DOA). TOPO was used with isobutanol, propyl acetate and ethyl methyl ketone in the organic phase. DOA was used with isobutyl methyl ketone, propyl acetate and linalool in the organic phase. Important extraction parameters were optimized by the Box-Behnken design of the response surface methodology. The maximum extraction efficiency (% E) of the TOPO/isobutanol system under optimum conditions (0.02 mol kg^{-1} PCA concentration, 50 % v/v amount of TOPO and 298.2 K temperature) was 98.91 %. The maximum extraction efficiency of the TOPO/ethyl methyl ketone system was 91.09 % under optimum conditions (0.028 mol kg^{-1} PCA concentration, 50 % v/v TOPO amount and 312.2 K temperature). The maximum extraction efficiency of the TOPO/propyl acetate system was 99.05 % under optimum condition (0.029 mol kg^{-1} PCA concentration, 48.51 % vol/vol TOPO amount and 301.2 K temperature). The maximum extraction efficiency of the DOA/isobutyl methyl ketone system was 95.84 % under the optimum conditions (0.027 mol kg^{-1} PCA concentration, 10.55 % v/v DOA amount and 299.2 K temperature). The maximum extraction efficiency of the DOA/propyl acetate system was 86.73 % under the optimum conditions (0.03 mol kg^{-1} PCA concentration, 10 % v/v DOA amount and 314.2 K temperature). The maximum extraction efficiency of the DOA/linalool system is 81.71 % under the optimum conditions (0.029 mol kg^{-1} PCA concentration, 11.6 3% v/v DOA amount and 298.2 K temperature).

December 2022, 94 pages.

Keywords: Adsorption, *cis,cis*-muconic acid, Amberlite IRA-67, Amberlite XAD-4, Amberlite A-21, activated carbon, protocatechuic acid, reactive extraction, trioctylphosphine oxide, di-n-octylamine.

1. GİRİŞ

Doymamış dikarboksilik asitler, yapısında bulunan çifte bağları, terminal karboksilik grupları ve yüksek reaktiviteleri nedeniyle büyük ilgi görmektedir. *cis,cis*-Mukonik asit, 2,4-heksanadiendioik asit olarak bilinen, önemli derecede ilgi çeken doymamış bir dikarboksilik asittir. Üç izomeri vardır (*cis,cis*-mukonik asit (ccMA), *cis,trans*-mukonik asit ve *trans,trans*-mukonik asit). Birbirlerinden yalnızca yapısal olarak karbon çift bağının konfigürasyonuna bağlı olarak farklılık gösterirler [1]. ccMA, reaktif dikarboksilik grubu ve konfigüre çift bağı nedeniyle çeşitli reaksiyonlarda yer alabilir. Ayrıca ccMA, naylon-6,6, biyoplastik, sentetik reçine, ilaç, biyolojik olarak parçalanabilen polimerler ve kozmetik endüstrisinde kullanılan ticari olarak önemli yapı taşı kimyasallardan olan adipik, terapatik asit ve trimellitik asitlerin sentezinde öncü olarak kullanılır [2].

Protokateşik asit (PCA; 3, 4-dihidroksibenzoik asit), meyveler ve sebzeler dâhil olmak üzere birçok gıdadan izole edilebilen doğal bir fenolik bileşiktir [3–4]. PCA, antioksidan, anti-bakteriyel, anti-kanser, anti-mikrobiyal, anti-inflamatuar, anti-viral, anti-ülser, anti-diyabetik, anti-fibrotik ve anti-hiperglisemik aktiviteler gibi çok çeşitli farmasötik aktiviteye sahiptir [4-6].

PCA, erik [7, 8], çilek [9], üzüm [8], kepek [7], kahverengi pirinç [7], marul [9], yeşil ve siyah çay gibi birçok meyve, bitki, sebze ve baharatta bulunur [7, 10, 11]. PCA ayrıca endüstriyel zeytin işleme ve şarap damıtma atık sularında bulunur [12].

Adsorpsiyon [13-14], ekstraksiyon [15], süperkritik karbon dioksit [16] ve kapiler elektroforez [17, 18] dâhil olmak üzere bitki matrislerinden PCA'nın geri kazanımını incelemek için çeşitli teknikler uygulanmıştır. Bununla birlikte, PCA' nın bitki matrislerinden doğrudan geri kazanılması oldukça karmaşık ve maliyetli bir süreçtir [9]. Öte yandan, PCA endüstriyel atık sularından [19] ayrılabilir veya mikrobiyal fermantasyon [20-21] ile biyolojik olarak üretilebilir. Sonuç olarak, sulu çözeltilerden ve fermentasyon besiyerinden PCA geri kazanımı ile ilgili çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Elektrodiyaliz [19], adsorpsiyon [22–23] ve solvent ekstraksiyon yöntemleri şimdiye kadar sulu çözeltilerden PCA' yı geri kazanmak için kullanılmıştır. Ancak bu yöntemlerin zaman alıcı, enerji gerektiren, daha az seçici olma gibi dezavantajları vardır [8].

Literatürde *cis,cis*–mukonik asidin ve protokateşik asidin saflaştırılmasına yönelik limitli sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, *cis,cis*- mukonik asidi Amberlite IRA-67, Amberlite XAD-4, Amberlite A-21 ve aktif karbon ile sulu çözeltisinden ayırmak, ve ayrıca protokateşik asidi trioktil fosfin oksit ve dioktil amin ile reaktif ekstraksiyon yöntemi ile sulu çözeltisinden ayırmak amaçlanmıştır.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. *cis, cis*-MUKONİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ VE SAFLAŞTIRILMASI

İnsan kaynaklı karbon emisyonu, dünyanın bugün karşı karşıya olduğu iklim değişikliğinin başlıca nedenidir. Karbon ayak izini azaltmanın en kesin yolu, petrol ve kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımını azaltmaktır. Petrol ürünleri sadece çevre kirliliğine neden olmakla kalmaz, aynı zamanda ayrıştırma için de yüksek maliyetlere yol açar. Dikkatler sürdürülebilir ve çevre dostu biyoteknolojik süreçlere kaydırılmalıdır. Bu amaçla, fermantasyonun popüler olduğu sürdürülebilir uygulamalar için büyük çaba sarf edilmektedir. Mevcut literatür, mikrobiyal ccMA üretiminin başarılı bir sonuca ulaştığını ortaya koymaktadır [24]. ccMA, substrat kaynağı olarak şekerler ve benzoat, toluen, fenol, p-kumarat gibi lignin türevli aromatik bileşiklerin varlığında, mühendisler tarafından üretilmiştir [25-26]. Bununla birlikte, hidrofilik bir ürünün fermentasyon sıvısından ayrılması maliyetli bir işlemdir. Ekonomik ve seçici olan bir ürün ayırma yöntemine ihtiyaç vardır [27]. Bildiğimiz kadarıyla sulu çözeltilerden ccMA ayrımı ile ilgili sadece iki çalışma bulunmaktadır. İlk çalışmada, ccMA uzun zincirli suda çözünmeyen aminler, yani di-n-oktilamin, tri-n-heksilamin, tri-n-oktilamin, ile kısa zincirli suda çözünür aminler, yani di-n-heksilamin, tri-n-propilamin, tri-n-bütilamin, çözücü olarak etil oleat varlığında ekstrakta edilmiştir [28]. İkinci çalışmada, ccMA çözücü olarak alkoller, ketonlar ve esterlerin varlığında tributil fosfat ve trioktilfosfin oksit ile ekstrakte edilmiştir [29].

Adsorpsiyon, çöktürme, damıtma, membranla ayırma, elektro-diyaliz ve sıvı-sıvı ekstraksiyon, çoğunlukla karboksilik asitleri fermantasyon sıvısından ayırmak için uygulanan yöntemlerdir [30]. Ancak bunlar arasında adsorpsiyon sık tercih edilir çünkü daha az kirlilik, düşük enerji tüketimi gerektirir ve yüksek uzaklaştırma verimi sunar. Adsorpsiyon kolaydır ve ekonomik olarak uygulanabilir [31-32]. Karboksilik asit giderimi için zayıf bazik anyon değiştirici adsorban türleri büyük ilgi görmektedir [33]. Karboksilik asit fermantasyon sıvısının pH'ı nötre yakındır ve en iyi performansı nötr pH civarında gösterirler [34]. Çoğu zaman, fermentasyon sıvısının pH' ı asidin pKa' sından daha düşüktür. Bu nedenle karboksilik asitler, zayıf bazik anyon değiştiriciler tarafından uzaklaştılmak için uygun formunda bulunurlar [35].

Amberlite IRA-67 (IRA-67), Amberlite A-21 (A-21) ve Amberlite XAD-4 (XAD-4), karboksilik asitleri ayırmak için yaygın olarak kullanılan zayıf bazik anyon değiştiricilerdir

[36]. IRA-67, akrilik matrisli ve üçüncül amin fonksiyonel grubuna sahip makro gözenekli bir reçinedir [37]. A-21, polistiren matrisli makro gözenekli bir reçinedir ve fonksiyonel grubu dimetil amindir [38]. A-21, makro gözenekli yapısı nedeniyle büyük moleküllerin penetrasyonuna olanak sağlar. XAD-4 polistiren benzen yapısına sahiptir. XAD-4, geniş yüzey alanı ve oldukça gözenekli yapısı nedeniyle ilgilenilen ürünü verimli bir şekilde adsorbe edebilir [39]. Fakat farklı olarak, yapısında yüzey aktif grubu yani fonksiyonel grubu yoktur. Bu nedenle, XAD-4 hidrofobik bileşiklerle etkileşimde daha başarılıdır. Ancak, ilgilenilen bileşik hidrofilik ise, uzaklaştırma verimliliğini artırmak için adsorban yüzeyine bazı uygun aktif gruplar eklenebilir [40, 41]. Zayıf bazik anyon değiştiricilere benzer şekilde, aktif karbon (AC) da organik maddelerin uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir [42, 43]. AC, yüzeyinde çok sayıda gözenekli yapıya sahiptir. AC amfoterik özelliklere sahiptir. Başka bir deyişle, hem asidik hem de bazik bileşikleri adsorbe edebilir. Şimdiye kadar AC, amin fonksiyonel grubu aracılığıyla iyon değişimi ve elektrostatik etkileşimler yoluyla çeşitli karboksilik asitleri adsorbe etmiştir [44].

Yapılan literatür araştırmasına göre sulu çözeltilerinden ccMA’ ın adsorpsiyonu konusunda bir çalışma rastlanılmamıştır. ccMA' nın ayrılmasıyla ilgili kısıtlı sayıda çalışma olması, biz araştırmacıları ccMA' nın adsorpsionunu araştırmaya teşvik etmiştir. Bu çalışmada sistematik bir araştırma yapılmıştır. ccMA' nın adsorpsiyon kinetiği kinetik modeller ile incelenmiştir. Adsorbanların adsorpsiyon karakteristiği birçok iki parametreli izoterm modeli ile araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının doğası termodinamik bir çalışma ile ortaya çıkarılmıştır. Son olarak, önemli adsorpsiyon parametreleri, asit giderimini en üst düzeye çıkarmak için yanıt yüzeyi metodolojisinin (RSM) merkezi kompozit tasarımı (CCD) ile optimize edilmiştir. Bu çalışmadaki bulgular, endüstriyel ölçekte ccMA adsorpsiyonunun geliştirilmesi ve uygulanması için faydalı bilgiler sunmaktadır.

2.1.1. ADSORPSİYON KİNETİK MODELLERİ

2.1.1.1. PSEUDO-BİRİNCİ DERECEDEN MODELİ

$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (2)$$

Pseudo-birinci dereceden kinetik modelin lineer olmayan ve lineer formları 1. ve 2. eşitliklerde sırasıyla verilmiştir. t=0 ve q_e=0 ile t=t ve q_e=q_e sınır koşullarında Eşitlik 1'in entegre formu Eşitlik 2'yi verir [45]. log q_e ve k_1 değerleri, log (q_e – q_t) ile t arasındaki lineer grafiğin kesme noktası ve eğiminden hesaplanır. k_1, pseudo-birinci dereceden modelin hız sabitidir.

2.1.1.2. PSEUDO-İKİNCİ DERECEDEN MODELİ

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$t/q_t = 1/k_2\, q_e^2 + t/q_e \quad (4)$$

Pseudo-ikinci dereceden model denkleminin lineer olmayan formu Eşitlik 3 de yazılmıştır. t=0' da q_e=0 ve t=t' de q_e=q_e sınır koşullarında integral alınarak pseudo-ikinci dereceden model denkleminin lineer formu Eşitlik 4' te gösterildiği gibi elde edilir [45]. t/q_t, t' ye karşı çizildiğinde ise kesme noktasından model sabiti k_2 hesaplanır. Ayrıca teorik olarak tahmin edilen q_e değerleri eğimden hesaplanır.

2.1.1.3. ELOVICH MODELİ

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta\, q_t) \quad (5)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\, \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (6)$$

Elovich modeli, adsorbat ve adsorban arasındaki kimyasal adsorpsiyon davranışını açıklar. Bu model Eşitlik 5 de yazılmıştır. Denklemin lineer formu Eşitlik 6 da verilmiştir [46]. q_t' ye karşı ln t' nin çizimi grafik üzerinde düz bir çizgi verir, bu eğrinin kesme noktası ve eğiminden α ve β elde edilir. β (mg g^{-1}) adsorpsiyon sabitidir, aktivasyon enerjisini ve yüzey kaplamasını açıklar. α (mg g^{-1} dk^{-1}) başlangıç adsorpsiyon hızıdır ve adsorbat ile adsorban arasındaki kimyasal adsorpsiyon durumunu ortaya koyar [47].

2.1.1.4. PARÇACIK İÇİ DİFÜZYON MODELİ

$$q_t = k_{dif}\, t^{0.5} + C \quad (7)$$

Bu modelin lineer formu Eşitlik 7 de verilmiştir. q_t' ye karşı $t^{0.5}$' in çizilmesi ile kesme noktasından ve eğimden C (mg g^{-1}) ve k_{dif} (mg g^{-1} $min^{0.5}$) hesaplanır. C modelin sabitidir,

büyüklüğü adsorbanın sınır tabaka kalınlığını verir. C' nin büyüklüğü ne kadar yüksek olursa sınır tabaka difüzyonu o kadar etkili olur. Bir başka sabit, k_{dif} partikül içi difüzyon modelinin sabitidir [48].

Adsorpsiyon çok aşamalı bir süreçtir. Genel adsorpsiyon süreci, parçacık içi yada parçacık yüzeyine difüzyon veya her ikisinin kombinasyonu gibi farklı mekanizmalar tarafından kontrol edilebilir [49]. Dışa difüzyon, yüzey/film difüzyonu olarak bilinir ve içe difüzyon, partikül/gözenek içi difüzyonu olarak bilinir. Adsorpsiyon mekanizması, bu model tarafından üç aşamada yorumlanır.

2.1.2. ADSORPSİYON İZOTERM MODELLERİ

2.1.2.1. LANGMUIR MODELİ

$$q_e = \frac{q_m \; k_L \; C_e}{1 + k_L \; C_e} \tag{8}$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{k_L \; q_m}\right) \frac{1}{C_e} \tag{9}$$

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L \; C_e)} \tag{10}$$

Langmuir modelinin lineer olmayan ve lineer formları sırasıyla Eşitlik 8 ve Eşitlik 9'da yazılmıştır [49]. Teorik olarak tahmin edilen adsorpsiyon kapasitesi (q_m) ve Langmuir sabiti k_L (L mg^{-1}), $1/q_e$' ye karşı $1/C_e$ grafiğinin kesme noktası ve eğiminden hesaplanır. Adsorpsiyon enerjisiyle ilgili olan Langmuir izoterm sabiti k_L'dir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_m) değerleri teorik olarak Langmuir modeli ile de tahmin edilebilir.

Langmuir modeli, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyinde homojen olarak dağıldığı varsayımını içerir. Adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda özdeş aktif bölge vardır. Aktif bölgeler adsorbat molekülleri ile dolduğunda, adsorban yüzeyi bir doyma noktasına ulaşır [37]. Ayrıca adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimler bu model tarafından dikkate alınmaz.

R_L boyutsuz sabittir. Adsorpsiyonun uygun olup olmadığına karar vermek için kullanılır. R_L değeri şu şekilde yorumlanır [30]:

1. Geri döndürülemez; $R_L < 1$

2. Elverişli; $0 < R_L < 1$

3. Doğrusal; $R_L = 1$

4. Olumsuz; $R_L > 1$

2.1.2.2. FREUNDLICH MODELİ

$$q_e = k_F \, C_e^{\frac{1}{n}} \quad (11)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (12)$$

Freundlich modelinin lineer olmayan ve lineer formları Eşitlik 11 ve Eşitlik 12'de gösterilmiştir [40]. Freundlich model sabitleri k_F ve 1/n, log q_e'nin log C_e' ye karşı çiziminden hesaplanır. k_F ((L mg^{-1}) (L mg^{-1})n), adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan Freundlich sabitidir. 1/n, yüzey heterojenliğini gösteren başka bir Freundlich sabitidir. 1/n değeri, adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon mu yoksa fiziksel adsorpiyon mu olduğu konusunda fikir verir. 1/n değeri şu şekilde yorumlanır [47]:

1. Kimyasal; $1/n < 1$

2. Fiziksel; $1/n > 1$

3. Doğrusal; $1/n = 1$

2.1.2.3 TEMKIN MODELİ

$$q_e = B \ln (K_t \, C_e) \quad (13)$$

$$B = \frac{R \, T}{b_t} \quad (14)$$

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (15)$$

burada, K_t (L g^{-1}) denge bağlanma sabitidir ve b_T (J mol^{-1}) Temkin modelin maksimum bağlanma enerjisine bağlı bir sabittir. B, adsorpsiyon ısısı sabitidir. Temkin modelinin lineer formu Eşitlik 15 de yazılmıştır [46].

Bu model, adsorban yüzeyine bağlanan adsorbat moleküllerinin bağlanma kapasitesini tahmin etmek için kullanılır. Bu modele göre bağlanma enerjileri adsorbanın her yerinde eşittir.

2.1.2.4. DUBININ-RADUSHKEVICH MODELİ

$$\varepsilon = R\ T\ \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (16)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta\ \varepsilon^2 \quad (17)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{1/2}} \quad (18)$$

Dubinin-Radushkevich modelinin lineer formu Eşitlik 17 de verilmiştir. ε Polanyi potansiyelidir. Eşitlik 16 da ifade edilen ε değerini bulduktan sonra, Dubinin-Radushkevich modelinin aktivite katsayısı β' yı ($kJ^2\ mol^{-2}$) bulmak için $\ln q_e$ ile ε^2 arasındaki bir grafik çizilir. R evrensel gaz sabitidir ve E ($kJ\ mol^{-1}$) ortalama adsorpsiyon enerjisini ifade eder [45].

2.1.2.5. HALSEY MODELİ

$$q_e = e^{[\ln K_H - \ln C_e] / n_H} \quad (19)$$

$$\ln q_e = \frac{1}{n_H} \ln K_H - \frac{1}{n_H} \ln C_e \quad (20)$$

Halsey modelinin lineer formu Eşitlik 20 de yazılmıştır [50]. Model sabitleri n_H ($L\ mg^{-1}$) ve K_H' dir ($L\ mg^{-1}$). $\ln q_e$'ye karşı ln Ce' nin grafiği çizilmesi ile modelin sabitleri hesaplanırlar. Bu model, adsorpsiyon ısısının homojen olmayan bir şekilde dağıldığı, çok katmanlı bir adsorpsiyon işlemini sembolize etmek için kullanılır [50].

2.1.2.6. JOVANOVICH MODELİ

$$q_e = q_{max}\ (1 - e^{K_f\ C_e}) \quad (21)$$

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_f\ C_e \quad (22)$$

Jovanovich model denkleminin lineer olmayan ve lineer formları sırasıyla Eşitlik 21 ve 22 de verilmiştir. K_f ($L\ g^{-1}$), modelin sabitidir ve $\ln q_e$ ile C_e' nin grafiğinden hesaplanır [51].

Jovanovich modelinin adsorpsiyon mekanizmasını açıklaması, Langmuir modelin adsorpsiyon mekanizmasını açıklaması ile benzerdir. Ancak, her iki modelin ayrıntıda farklılıkları vardır.

Adsorbat ve adsorban arasındaki mekanik temaslar bu model tarafından dikkate alınır. Bu modele göre, ne mobil fazda ne de adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimler önemlidir. Adsorbat konsantrasyonu yüksekse, doyma noktasına ulaşmak mümkündür. Değilse, model Henry yasasına indirgenir. Langmuir modelden bir diğer ve önemli fark ise doygunluğun daha yavaş gerçekleşmesidir [52].

2.1.2.7. HARKIN-JURA MODELİ

$$q_e = \left(\frac{A}{B_2 + \log C_e}\right)^{½} \quad (23)$$

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \left(\frac{1}{A}\right) \log C_e \quad (24)$$

Harkin-Jura modelinin lineerleştirilmemiş ve lineerleştirilmiş formu sırasıyla Eşitlik 23 ve Eşitlik 24 de verilmiştir. $1/q_e^2$ ile $\log C_e$ arasındaki doğrusal grafiğin kesme noktası ve eğiminden modelin A ve B sabitleri bulunur. Harkin-Jura modeli, heterojen gözenek dağılımının varlığı ile çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlamak için kullanılır [61].

2.1.3. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Termodinamik parametreler, yani serbest Gibbs enerjisindeki değişim ΔG^0, entalpideki değişim ΔH^0 ve entropideki ΔS^0 değişim, çeşitli sıcaklıklarda yürütülen bir dizi deneyden hesaplanabilir. Termodinamik çalışma, adsorpsiyon işleminin uygulanabilir olup olmadığını veya kendiliğinden olup olmadığını netleştirir. Deneyler, adsorban miktarı (0,05 g) ve başlangıç ccMA konsantrasyonu (0,007 mol kg^{-1}) sabit tutularak 308,2 K ve 318,2 K' de tekrarlandı. Termodinamik parametreler, aşağıda verilen Van't Hoff denklemine göre deneysel veri setinden [47] belirlendi.

$$\ln K_e = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (25)$$

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad (26)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0 \quad (27)$$

Burada R evrensel gaz sabiti (8,314 $mol^{-1}\,K^{-1}$) ve K_e, Eşitlik 25 den bulunabilen denge sabitidir. T, Kelvin cinsinden mutlak sıcaklıktır. $\ln K_e$ ile 1/T arasında bir grafik çizilir ve termodinamik

parametreler (ΔH^0 ve ΔS^0) hesaplanır. Serbest Gibbs enerjisindeki değişim ise 27 numaralı Eşitlikten hesaplanır [40, 48].

2.1.4. ADSORPSİYON OPTİMİZASYONU

İstatistiksel analiz, % 95 güven aralığında ANOVA testi ile gerçekleştirilmiştir. Nihai modellerin p değerlerinin 0,0001' den düşük olması modellerin istatistiksel önemini göstermektedir. Ayrıca, ikinci dereceden bir model için F değeri önemlidir. Model F değerlerinin oldukça yüksek olması modelin önemini göstermektedir. ANOVA sonuçlarından hangi bağımsız faktörün önemli olduğu ve bağımsız faktörlerin birbirleri ile etkileşimi açıklanır.

2.2. PROTAKATEŞİK ASİDİN ÖZELLİKLERİ VE REAKTİF EKSTRAKSİYONU

Bitki matrislerinden PCA' nın elde edilmesi hakkında şimdiye kadar yayınlanmış birkaç çalışma yapılmıştır. PCA, manyetik nanopartiküller ile sentezlenmiş polimerler kullanılarak *Homalomena occulta* ve *Cynomorium songarcum* bitkilerinden ekstrakte edilmiştir [62]. PCA, süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu kullanılarak *Scutellaria barbata* bitkisinden izole edilmiştir [63]. PCA' yı *Salvia miltiorrhiza*' dan ayırmak için bir kapiler elektroforez kullanılmıştır [64]. Etanol, PCA'yı *Syringa oblata* yaprağından elde etmek için kullanılmıştır [65]. PCA' yı *Salicornia herbacea* L.' den ayırmak için iyonik sıvı bazlı bir anyon değiştirici polimeri kullanılmıştır. [66]. Literatür çalışmalarından görüldüğü üzere, PCA gibi ikincil metabolitlerin bitkilerden izolasyonu yüksek maliyet ve düşük verim ile sonuçlanır.

Son zamanlarda, karboksilik asit üretimi alanında mikroorganizmalarla fermantasyon işlemleri gibi biyolojik yöntemler büyük önem kazanmıştır [67]. Gıda işleme endüstrilerinin atık sularında da birçok karboksilik asit bulunur [68]. Bu nedenle, fermentasyon ortamından ve sulu çözeltilerden karboksilik asit ayırma işlemleri büyük önem taşımaktadır. Fermentasyon ortamından veya sulu çözeltilerden PCA ayrımı söz konusu olduğunda literatürde bazı çalışmalar görülebilir. PCA, sulu çözeltilerinden manyetik polimerler tarafından adsorbe edilmiştir [69, 70]. PCA, a-alümina [71] yüzeyine adsorbe edilmiştir. PCA' yı sulu çözeltisinden adsorbe etmek için çapraz bağlama reaksiyonu ile kitosan adsorbanı sentezlenmiştir [72]. PCA, atık sudan elektrodiyaliz yöntemi ile geri kazanılmıştır [73]. Ancak, tüm bu yöntemler bazı zorluklar ve eksikliklerle karşı karşıyadır.

Reaktif ekstraksiyon, verimlilik ve seçicilik açısından diğer tekniklerden üstündür ve bu ekstraksiyon işleminin birçok avantajı vardır. Reaktif ekstraksiyon, mikrobiyal aktiviteye zarar vermeden yerinde ürün geri kazanımı sağlar [74]. İşlem sırasında bilinen hiçbir toksik yan ürün üretilmez ve ekstraktan rejenerasyonu mümkündür [10, 75]. Tüm bu nedenlerden dolayı reaktif ekstraksiyon, fermentasyon besiyerinden ve sulu atıklardan karboksilik asitlerin geri kazanılması için umut vaad eden bir tekniktir [8]. Reaktif ekstraksiyon işlemi üç adımda gerçekleşir: Birincisi, asit ve ekstraktan molekülleri ara faz bölgesinde birbirleriyle reaksiyona girer; ikincisi, oluşan asit-ekstraktan kompleksi organik faza geçer ve son olarak, kompleks organik fazda çözücü tarafından çözülür. Ancak, ekstraktanlar oldukça viskozdur. Çözücüler, organik fazın viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerini kontrol eder. Oluşan kompleks ve çözücü molekülü arasındaki çözünme mekanizması, dipol-dipol etkileşimlere dayanmaktadır. Bu nedenle, yüksek dipol momentleri sayesiyle alkol, ester ve keton türü çözücüler daha çok tercih edilir [9]. H-bağı ve iyon çifti etkileşimleri yoluyla asit ve özütleyici molekül arasında tersinir bir kimyasal reaksiyon meydana gelir [77]. Aminler ve fosfor bağlı özütleyiciler, karboksilik asit ekstraksiyonu için en iyi özütleyicilerdir [10]. Sekonder bir amin olan di-n-oktilamin (DOA), süksinik asit [78, 79], malik asit [80], propiyonik asit [81], itakonik asit [82] ve laktik asit [83] ekstraksiyonu için kullanılmıştır. Trioktilfosfin oksit (TOPO), çevre dostu ve organofosforlu bir özütleyicidir. Günümüze kadar oksalik [84], sitrik [80], formik, levulinik [85], [86], nikotinik [87], pikolinik [88] ve propiyonik asitlerin [89] saflaştırılmasında kullanılmıştır.

2.2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYONUN OPTİMİZASYONU

Geleneksel optimizasyon, değişkenler arasındaki etkileşimleri dikkate almaz. Ayrıca çok sayıda deney gerektirir. Öte yandan RSM ile optimizasyon, daha hızlı ve daha maliyetlidir. RSM, süreç değişkenlerini optimize etmek için kullanılan istatistiksel bir yöntemdir. İstatistik ve matematik ile bir tasarım matrisi oluşturur. Box-Behnken, RSM' nin en çok kullanılan tasarımlarından biridir. Daha az sayıda deney ile maksimum yanıtı tahmin etmeyi sağlar. Box-Behnken tasarımı her bir değişkenin önemini inceler ve ayrıca yanıtı etkileyen değişkenlerin etkileşimlerini de inceler. Bu çalışmada reaktif ekstraksiyon proses değişkenlerini optimize etmek için Box-Behnken tasarımı uygulanmıştır. Optimum koşullar maksimum yanıtı verecek şekilde belirlenmiştir. Değişkenler; başlangıç asit konsantrasyonu (A), TOPO ve DOA konsantrasyonu (B), ve sıcaklıktır (C). Faktör seviyeleri -1, 0 ve 1 olarak kodlanmıştır.

2.2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON TERMODİNAMİĞİ

2.2.2.1.TOPO ve DOA termodinamik çalışması

Bu çalışmada incelenen reaktif ekstraksiyon sürecinin termodinamik parametrelerini hesap etmek için bir dizi sıcaklık çalışması yapılmıştır. Reaksiyona ait entalpi (ΔH^0), entropi (ΔS^0) ve serbest Gibbs enerjisindeki (ΔG^0) değişimler hesaplanmıştır. İncelenen sıcaklıklar 298,2 K, 308,2 K ve 318,2 K dir. Termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlerden türetilmiştir [96].

$$Z = \frac{[PCA]_{org}}{[TOPO]_{org}} \quad (28)$$

$$\frac{Z}{1-Z} = K_E\,[PCA]_{aq} \quad (29)$$

$$\ln K_E = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (30)$$

$$\Delta G^0 = -R\,T \ln K_E \quad (31)$$

Burada, Z (Eşitlik 28) yükleme faktörüdür. Yükleme faktörü, organik faz asit konsantrasyonunun ($[PCA]_{org}$) organik faz ekstraktan konsantrasyonuna ($[TOPO]_{org}$) oranıdır. K_E ise Z/(1-Z) ile $[PCA]_{aq}$ arasında çizilen grafiğin eğiminden hesaplanan kompleksleşme sabitidir. ΔH^0 ve ΔS^0, ln K_E ile 1/T arasındaki grafikten hesaplanmıştır. Eşitlik 30 daki R, evrensel gaz sabitini (8,314 $mol^{-1}\ K^{-1}$) ifade eder. T ise Kelvin cinsinden sıcaklıktır. ΔG^0 de Eşitlik 31 den hesaplanmıştır

Benzer çalışma; TOPO yerine ekstraktan DOA için de yapılmıştır [9, 97].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.1. ADSORPSİYON ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR

ccMA (saflık > %99), Sigma Aldrich firmasından satın alındı. ccMA' nın stok çözeltisi, daha sonra kullanılmak üzere distile su ile hazırlandı. Zayıf bazik anyon değiştiriciler; Amberlit-IRA-67, Amberlit-A-21 ve Amberlit-XAD-4, Sigma Aldrich firmasından satın alındı. IRA-67 şu özelliklere sahiptir: (a) akrilik (jel) tipi matris, (b) poliamin fonksiyonel grup, (c) 700 µm partikül boyutu. A-21'nın özellikleri: (a) stiren benzen tipi matris, (b) polimer fonksiyonel grup, (c) 250 µm partikül boyutu. XAD-4'nın özellikleri: (a) stiren benzen tipi matris, (b) dimetil amino fonksiyonel grup, (c) 490 µm partikül boyutu. Aktif karbon, Sigma Aldrich firmasından satın alındı. Aktif karbon aşağıdaki özelliklere sahiptir: (a) 0,569 cm^{-3} g^{-1} gözenek hacmi, (b) 922,33 m^2 g^{-1} BET yüzey alanı, (c) ortalama gözenek çapı 24,7 Å dur. Kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıktadır.

3.1.2. ADSORPSİYON YÖNTEMİ

ccMA' nın adsorpsiyon metoduyla ayrıştırılması işlemi deneysel olarak incelendi. ccMA başlangıç konsantasyonu 0,007 mol kg^{-1} olarak seçilmiştir. Bu konsantrasyon fermentasyon ortamındaki ccMA konsantrasyonuna yakındır. ccMA çözeltisinden 5 mL alındı ve cam erlenlerde uygun miktardaki adsorbanlarla birleştirildi. Karışımlar sıcaklık kontrollü bir çalkalayıcıda 2 saat çalkalandı. Daha sonra erlenler çalkalayıcıdan alınarak membran filtre ile süzüldü. ccMA çözeltileri süzüldükten sonra bir şırınga ile alındı ve konsantrasyonları 0,01 M NaOH çözeltileri ile titre edilerek belirlendi. Adsorplanan ccMA miktarları kütle denkliğinden hesaplanarak bulundu.

Kinetik çalışma için; 5 mL ccMA çözeltisi (0,007 mol kg^{-1}) 0,05 g adsorban ile karıştırılarak belirli bir sürede (3, 5, 10, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika) çalkalayıcıda karıştırıldı. İzoterm çalışmasında ise; ccMA konsantrasyonları 0,003 mol kg^{-1} (426,3 mg L^{-1}) ile 0,007 mol kg^{-1} (994,7 mg L^{-1}) aralığında değiştirilmiş olup, adsorban miktarı sabit tutulmuştur. Adsorban dozu çalışması için, adsorban miktarları, bu süre boyunca başlangıç asit konsantrasyonu sabit tutularak 0,05 g ila 0,09 g arasında değiştirildi. Sıcaklık çalışması için ise deneyler 298,2, 308,2 ve 318,2 K' da gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon prosedürü için tasarım matrisindeki eksik boşluklar, RSM' nin önerildiği gibi doldurulmuştur. Tutarlılıktan emin olmak için tüm deneyler

üç kez tekrarlandı ve hesaplamalar için ortalama değerler alındı. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e, mg g^{-1}) şu şekilde belirlendi:

$$q_e=\frac{(C_i - C_e)\,V}{m} \quad (32)$$

burada V (L) çözelti hacmidir, m (g) adsorban miktarıdır, C_i (mg L^{-1}) ve C_e (mg L^{-1}) sırasıyla başlangıçtaki ve dengedeki ccMA konsantrasyonudur.

3.2.1. REAKTİF EKSTRAKSİYON ÇALIŞMASINDA KULLANILAN KİMYASALLAR

PCA (saflık > % 97), DOA (saflık > % 99,5), TOPO (saflık > % 95), çözücüler linalool (saflık > % 97), propil asetat (saflık > % 98) ve izobütil metil keton (saflık > % 99), izobutanol (saflık > % 98,5), etil metil keton (saflık > % 99) ve propil asetat (saflık > % 98) Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. PCA' nın sulu çözeltisi, saflaştırılmış su ile hazırlandı. Başlangıç PCA konsantrasyonu, fermantasyon ortamındaki mevcut PCA konsantrasyonuna yakın olarak hazırlandı. Deneylerde kullanılan bu kimyasalların tümü analitik saflıkta olup başka bir işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.2.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON YÖNTEMİ

Sulu fazı temsil etmek için üç farklı PCA konsantrasyonu (0,01, 0,02, 0,03 mol kg^{-1}) kullanılmıştır. Sulu fazdan 5 mL alındı ve 100 mL' lik cam erlenmeyere yerleştirildi. Organik faz, TOPO ve çözücüler ile hazırlandı. DOA’ reaktif ekstraksiyon prosedürü de aynı şekilde devam ettirildi. TOPO ve DOA için organik fazda üç farklı konsantrasyon kullanıldı. Bu konsantrasyonlar % 10, % 30 ve % 50' v/v dir. Organik faz 5 mL cam erlenmeyer içinde 5 mL sulu faz ile karıştırıldı. Karışım, sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Nüve, ST30) 120 rpm hızda 2 saat çalkalandı. Denge için 2 saatlik çalkalamanın yeterli olduğu yapılan ön testlerden anlaşıldı. Daha sonra çalkalayıcıdan erlenmeyerler alındı ve numuneler santrifüj tüplerine yerleştirildi. Santrifüj cihazının hızı 10 dakika 4000 rpm' de tutuldu. Bu sayede ekstrakt ve rafinat fazları birbirinden tam olarak ayrılmıştır. Rafinat fazı bir şırınga ile alındı. Rafinat fazı asit konsantrasyonu, UV-Vis analizleri ile belirlendi. Absorbans değeri, UV-Vis spektrometresinde 251 nm' de okundu. Deneysel tutarlılığı sağlamak için rafinat fazına ait absorbans değeri üç kez okundu ve sonraki hesaplamalar için ortalama değerler alındı. Ekstrakt fazı asit konsantrasyonu kütle dengesi ile hesaplandı. UV-Vis analizlerinden sonra dağılma

katsayısı ve ekstraksiyon verimi hesaplanmıştır. Dağılma katsayısı (K_D) organik fazdaki asit konsantrasyonunun sulu fazdaki asit konsantrasyonuna oranıdır ve [98] Eşitlik 33 deki gibi yazılır.

$$K_D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} \quad (33)$$

Burada $[HA]_{org}$ ve $[HA]_{aq}$ sırasıyla organik ve sulu fazlardaki [mol kg^{-1}] asit konsantrasyonuna karşılık gelir. Ekstraksiyon verimi (% E) K_D' den türetilir ve Eşitlik 34 gibi yazılır.

$$\% E = \frac{K_D}{1+ K_D} 100 \quad (34)$$

Aynı şekilde DOA için asidin dağılma katsayısı (K_D) ve ekstraksiyon verimi (% E) Eşitlik 33 ve 34 den hesaplanmıştır [99, 100].

4. BULGULAR

4.1. ADSORPSİYON BULGULARI

4.1.1. ADSORPSİYON KİNETİĞİ SONUÇLARI

Bu bölümde adsorpsiyon kinetik modellerinin sonuçları incelenmiştir.

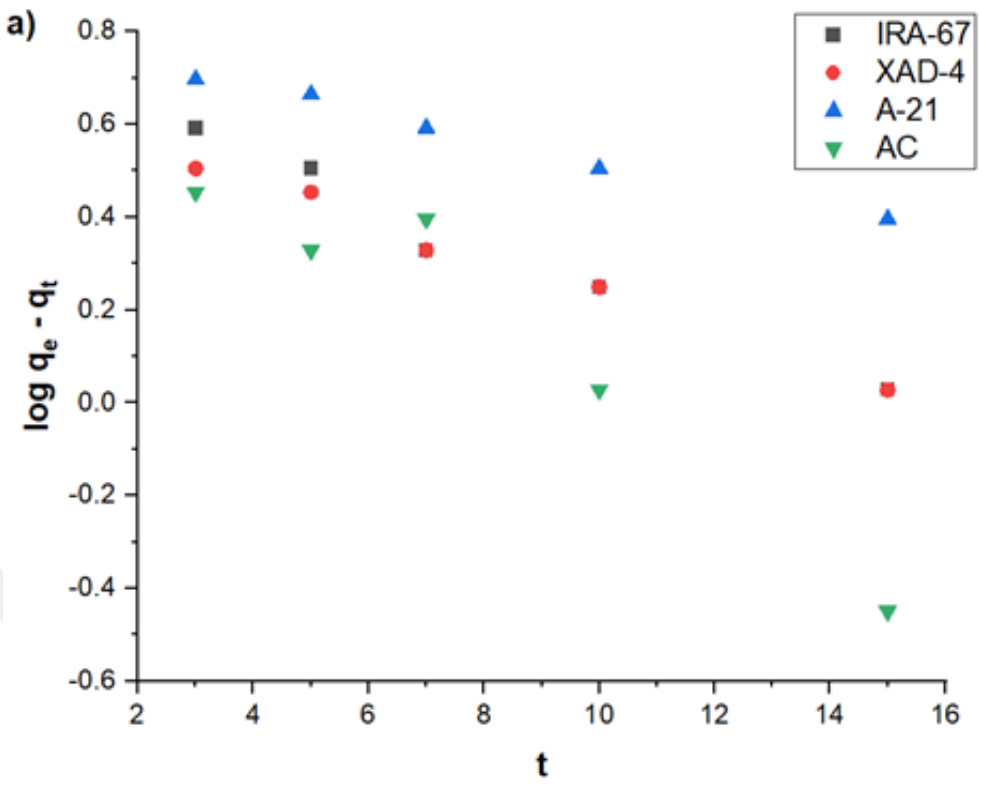
4.1.1.1. PSEUDO-BİRİNCİ DERECEDEN MODELİ

Pseudo-birinci dereceden kinetik modelin sonuçları Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile kinetik çalışmasının pseudo-birinci dereceden kinetik model sonuçları

Kinetik model	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Pseudo-birinci derece	k_1 (dk^{-1})	0,046	0,04	0,026	0,076
	q_e (mg g^{-1})	5,17	2,14	2,99	2,90
	R^2	0,97	0,99	0,99	0,92



Şekil 4.1 Pseudo-birinci dereceden kinetik modeli

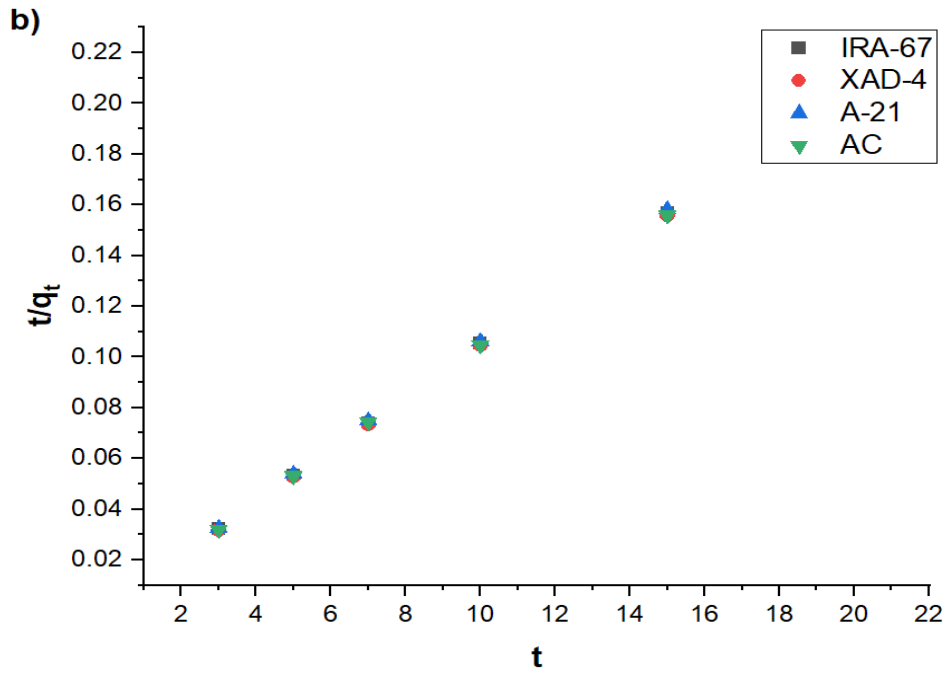
4.1.1.2. PSEUDO-İKİNCİ DERECEDEN MODELİ

Pseudo-ikinci dereceden kinetik model sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2

cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile kinetik çalışmasının pseudo-ikinci dereceden kinetik model sonuçları

Kinetik model	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Pseudo-ikinci derece	k_2 (g mg^{-1} dk^{-1})	20	18	31	17
	q_e (mg g^{-1})	100	100	100	100
	R^2	0,99	0,99	0,99	0,99



Şekil 4.2 Pseudo-ikinci dereceden kinetik modeli

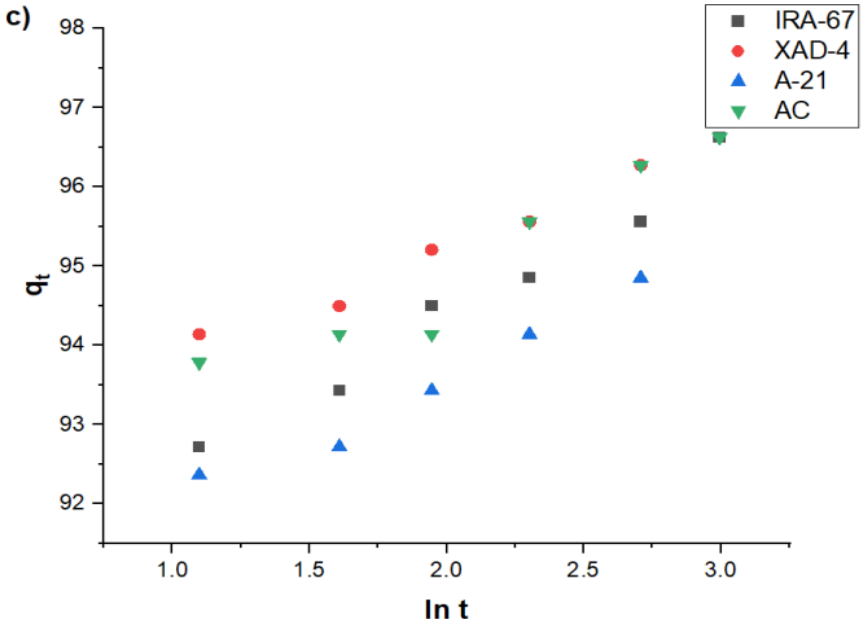
4.1.1.3. ELOVICH MODELİ

Elovich kinetik model sonuçları Tablo 4.3 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile kinetik çalışmasının Elovich kinetik model sonuçları

Kinetik model	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Elovich	α (mg g^{-1} dk^{-1})	1,17	6,55	3,89	4,52
	β (mg g^{-1})	0,50	0,61	0,42	0,60
	R^2	0,97	0,94	0,85	0,90



Şekil 4.3 Elovich kinetik modeli

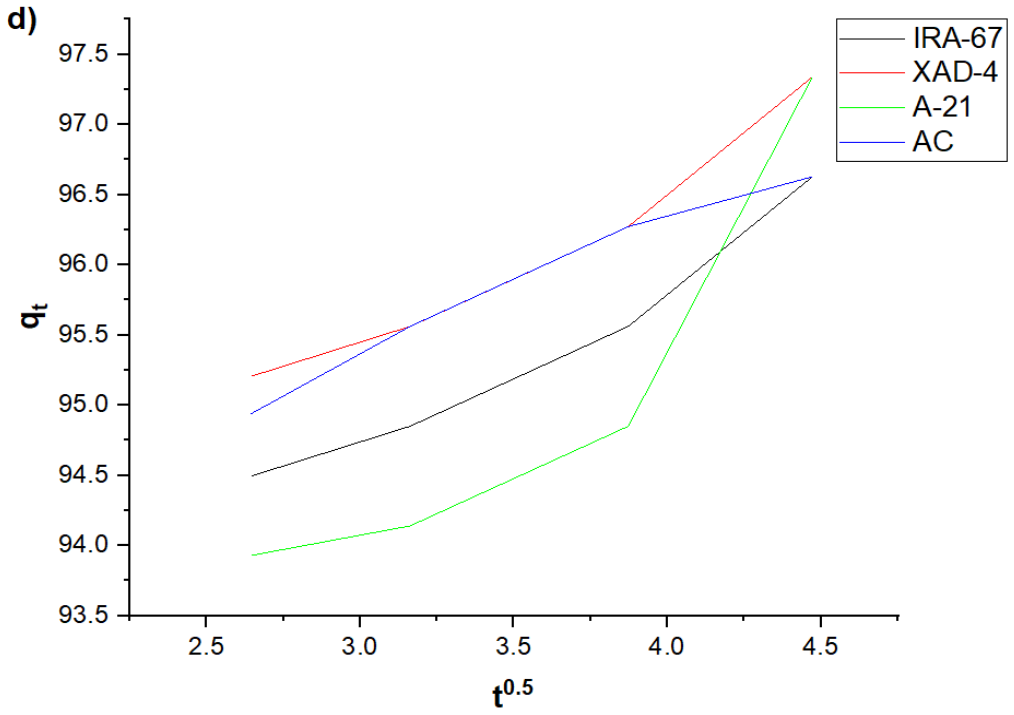
4.1.1.4. PARÇACIK İÇİ DİFFÜZYON MODELİ

Parçacık içi diffüzyon kinetik model sonuçları Tablo 4.4 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4

cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile kinetik çalışmasının Parçacık içi diffüzyon kinetik model sonuçları

Kinetik model	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Parçacık içi diffüzyon	k_{id} (mg g^{-1} $dk^{0.5}$)	1,38	1,52	1,82	1,3
	C (mg g^{-1})	90	91	89	91
	R^2	0,98	0,97	0,84	0,89



Şekil 4.4 Parçacık içi diffüzyon kinetik modeli.

4.1.2. İZOTERM SONUÇLARI

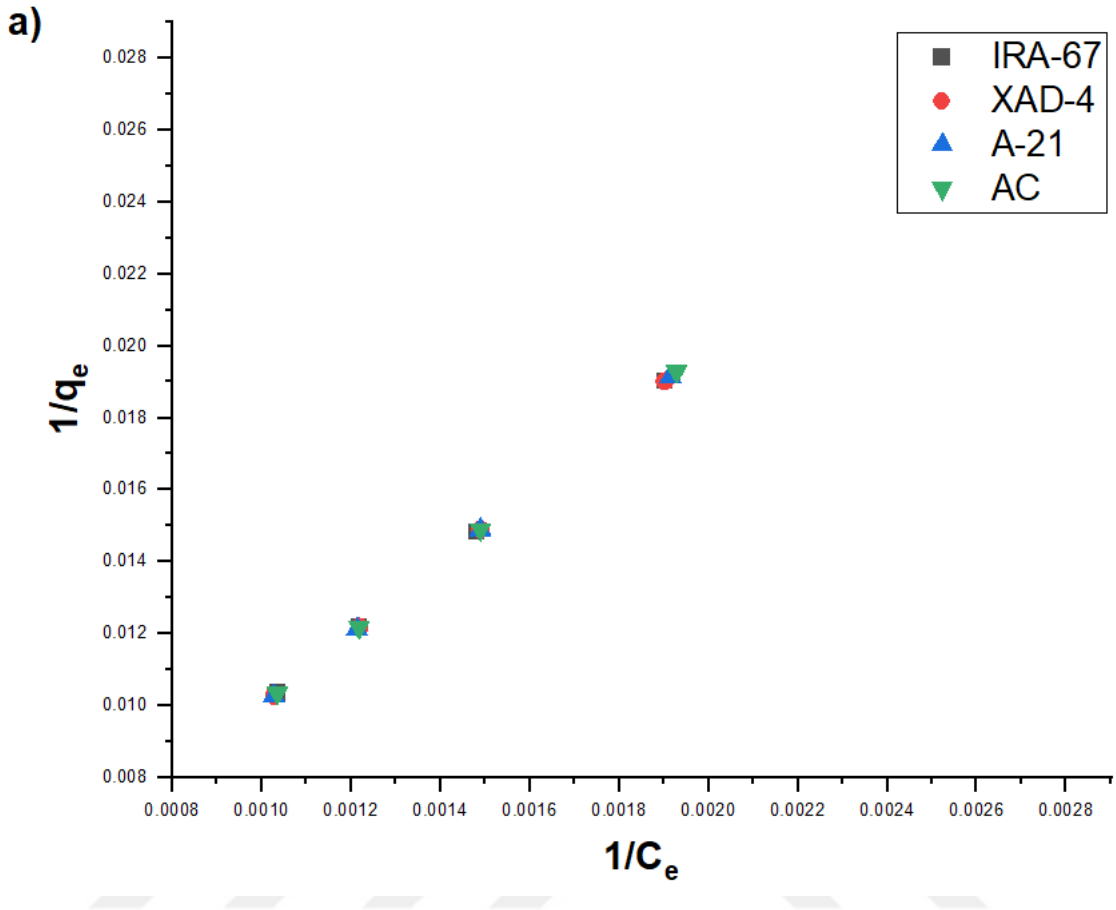
4.1.2.1. LANGMUIR MODEL SONUÇLARI

Langmuir izoterm model sonuçları Tablo 4.5 ve Şekil 4.5'de verilmiştir.

Tablo 4.5

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Langmuir izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Langmuir	q_m (mg g^{-1})	0,28	0	-0,28	-0,28
	K_L (L mg^{-1})	0,028	0	-0,028	-0,028
	R^2	1	1	1	1



Şekil 4.5 Langmuir izoterm modeli

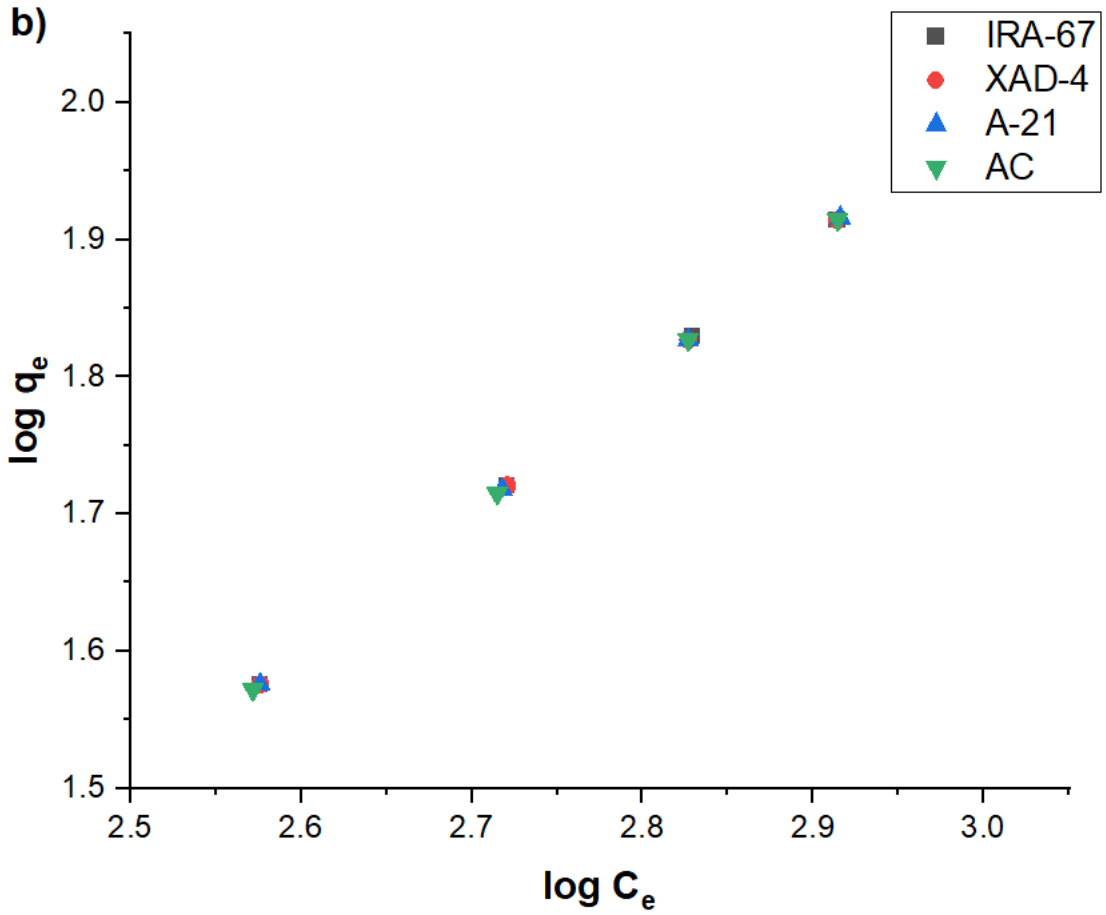
4.1.2.2. FREUDLICH MODEL SONUÇLARI

Freudlich izoterm model sonuçları Tablo 4.6 ve Şekil 4.6' da verilmiştir.

Tablo 4.6

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Freudlich izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Freundlich	K_f (L mg^{-1}) (L $mg^{-1})^n$	10	10	10	10
	N	1	1	1	1
	R^2	1	1	1	1



Şekil 4.6 Freudlich izoterm modeli

4.1.2.3. TEMKIN MODEL SONUÇLARI

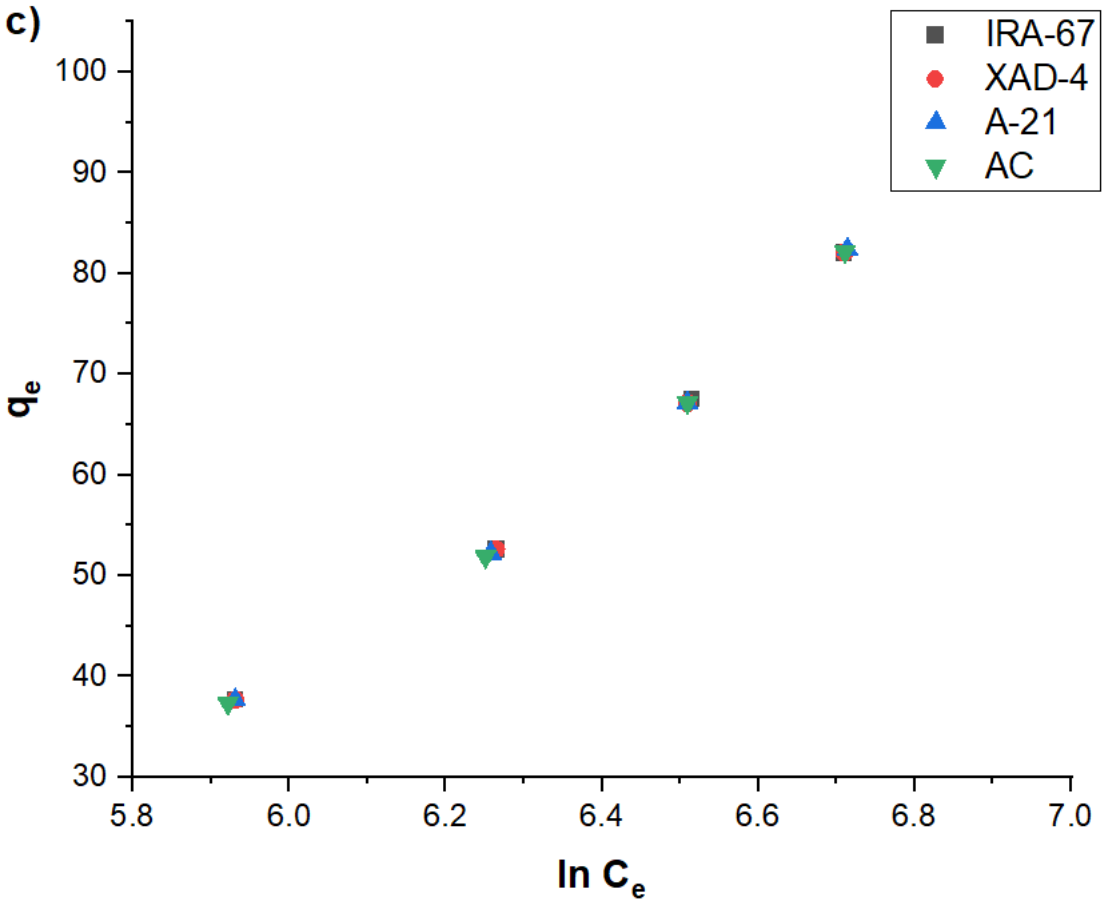
Temkin izoterm model sonuçları Tablo 4.7 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7

cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Temkin izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Temkin	K_t (L g^{-1})	0,83	0,83	0,83	0,83

	b_t (J mol^{-1})	-7,43	-7,39	-7,39	-7,46
	B	-333,32	-335,01	-335,24	-331,84
	R^2	0,98	0,98	0,98	0,98



Şekil 4.7 Temkin izoterm modeli

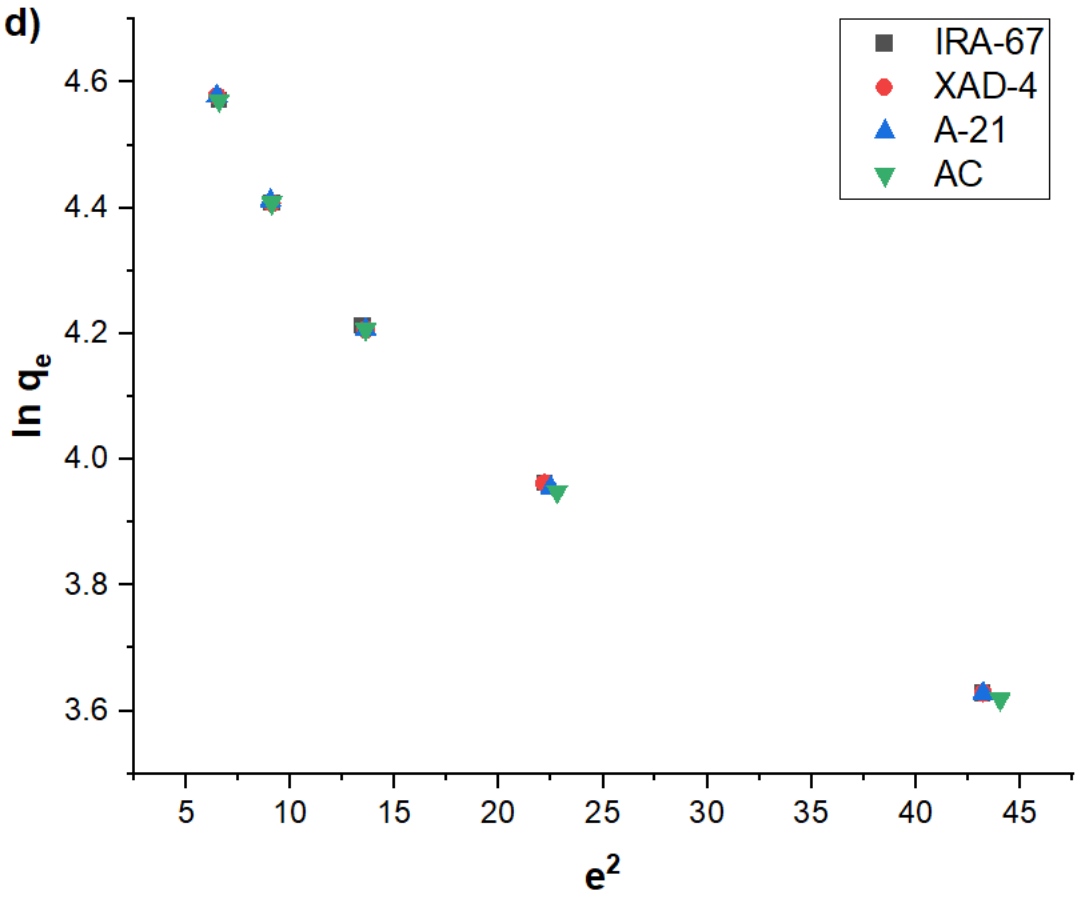
4.1.2.4. DUBNIN-RADUSHKEVICH MODEL SONUÇLARI

Dubnin-Radushkevich izoterm model sonuçları Tablo 4.8 ve Şekil 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4.8

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Dubnin-Radushkevich izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	Parametre	IRA-67	XAD-4	A-21	AC
Dubinin-Radushkevich	β (kJ^2 mol^{-2})	50	50	50	50
	q_m (mg g^{-1})	99,08	99,08	99,08	99,08
	E (kJ mol^{-1})	50	50	50	50
	R^2	0,93	0,93	0,93	0,93



Şekil 4.8 Dubnin-Radushkevich izoterm modeli

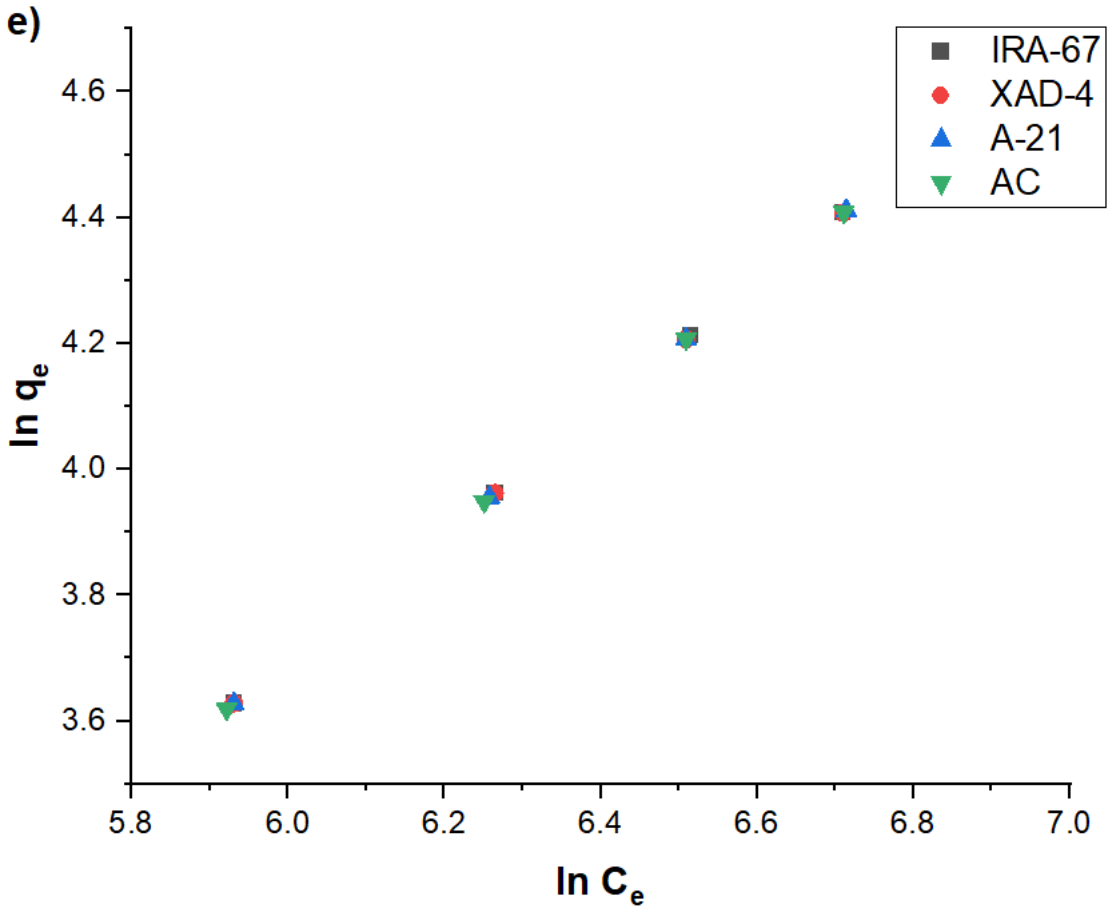
4.1.2.5. HALSEY MODEL SONUÇLARI

Halsey izoterm model sonuçları Tablo 4.9 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.9

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Halsey izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Halsey	K_H (L mg^{-1})	9,90	9,90	9,90	9,90
	n_H (L mg^{-1})	-1	-1	-1	-1
	R^2	1	1	1	1



Şekil 4.9 Halsey izoterm modeli

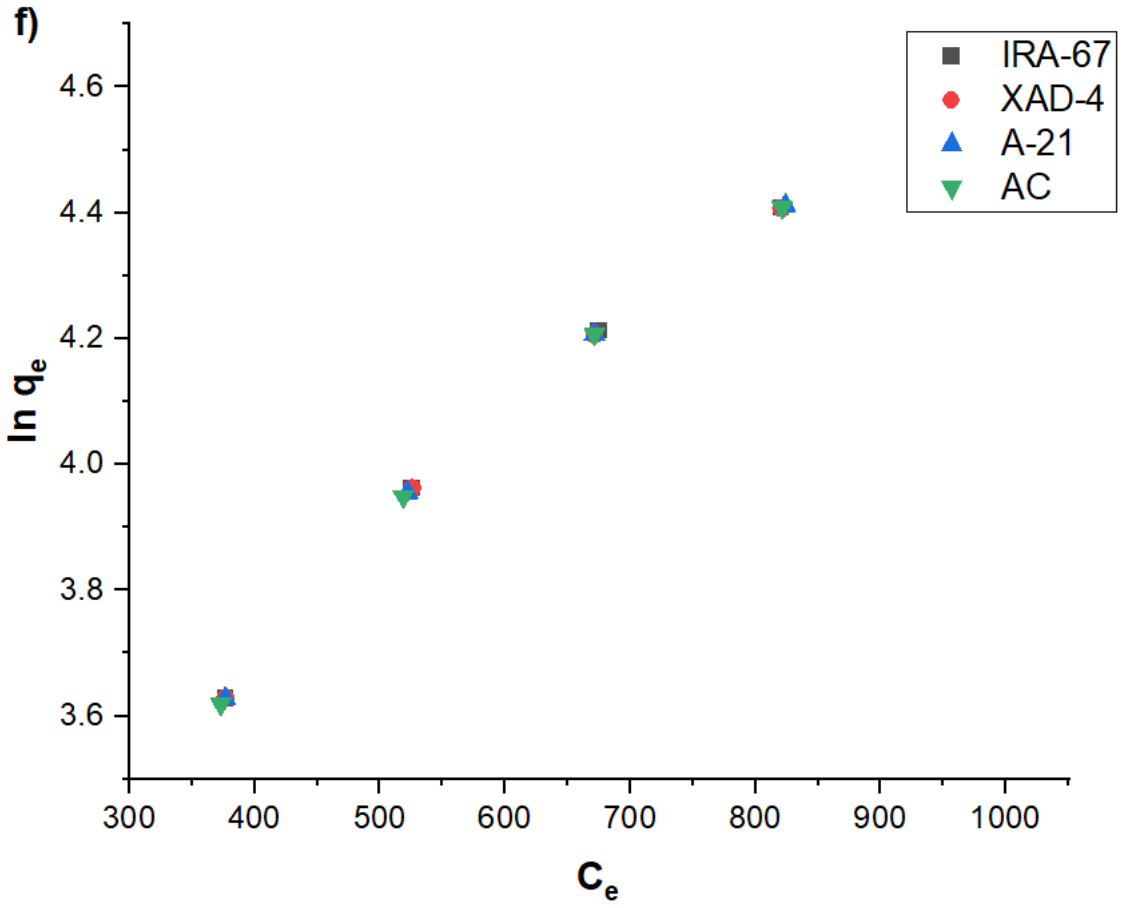
4.1.2.6. JOVANOVICH MODEL SONUÇLARI

Jovanovich izoterm model sonuçları Tablo 4.10 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10

cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Jovanovich izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Jovanovich	q_{max} (mg g^{-1})	21,77	21,77	21,77	21,77
	K_f (L g^{-1})	-0,0015	-0,0015	-0,0015	-0,0015
	R^2	0,98	0,98	0,98	0,98



Şekil 4.10 Jovanovich izoterm modeli

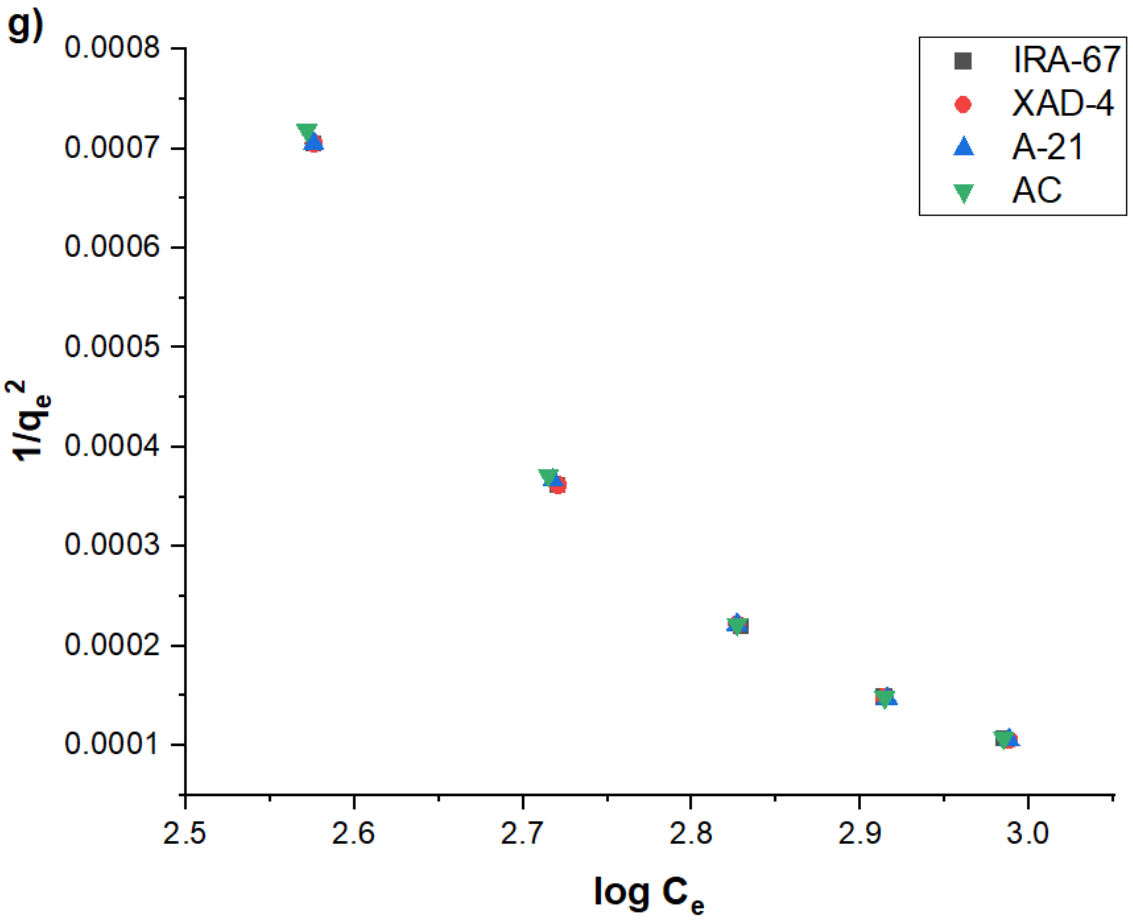
4.1.2.7. HARKIN-JURA MODEL SONUÇLARI

Harkin-Jura İzoterm model sonuçları Tablo 4.11 ve Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.11

cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile izoterm çalışmasının Harkin-Jura izoterm model sonuçları

İzoterm modeli	**Parametre**	**IRA-67**	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
Harkin-Jura	A	714,28	714,28	714,28	714,28
	B	3,07	3,07	3,07	3,07
	R^2	0,93	0,93	0,93	0,93



Şekil 4.11 Harkin-Jura izoterm modeli

4.1.3. ADSORPSİYON TERMODİNAMİK SONUÇLARI

Adsorpsiyon termodinamik sonuçları Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile adsorpsiyon çalışmasının termodinamik sonuçları

Adsorbent	**Sıcaklık (K)**	**ΔH^0 (J mol^{-1})**	**ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})**	**ΔG^0 (J mol^{-1} K^{-1})**
IRA-67	298,2	-1,9953	-19,122	5696,42
	308,2			5887,64
	318,2			6078,86
XAD-4	298,2	-0,3824	-19,122	5698,03
	308,2			24596,74
	318,2			24979,14
A-21	298,2	0,3824	-19,122	5698,79
	308,2			25252,44
	318,2			25232,91
AC	298,2	-0,0116	-19,222	5698,40
	308,2			24258,80
	318,2			24673,60

4.1.4. ADSORPSİYON OPTİMİZASYONU SONUÇLARI

Adsorpsiyon optimizasiyon sonuçları Tablo 4.13, Tablo 4.14, Tablo 4.15 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.13

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve kapasite sonuçları

			IRA-67	**XAD-4**	**A-21**	**AC**
X_1 (mg L^{-1})	**X_2 (g)**	**X_3 (K)**	**Q_e (mg g^{-1})**	**Q_e (mg g^{-1})**	**Q_e (mg g^{-1})**	**Q_e (mg g^{-1})**
994,70	0,09	318,20	85,5	88,3	86,9	87,3
994,70	0,05	318,20	92,3	88,1	89,2	88,7
710,50	0,07	308,20	92,3	89,7	88,1	91,4
426,30	0,05	298,20	95,5	96,7	97,4	92,9
426,30	0,05	318,20	86,3	88,5	90,1	86,3
426,30	0,09	298,20	94,5	92,3	91,9	93,3
710,50	0,07	318,20	88,5	96,7	87,4	86,8
710,50	0,07	298,20	96,8	96,6	92,3	93,5
994,70	0,07	308,20	93,8	89,3	91,9	95,3
710,50	0,07	308,20	92,8	89,5	88,1	91,4
426,30	0,07	308,20	91,7	88,4	89,2	99,5
710,50	0,09	308,20	91,6	87,5	88,4	89,5
994,70	0,09	298,20	93,6	96,3	92,4	94,7
710,50	0,07	308,20	92,3	89,5	88,1	91,4
710,50	0,07	308,20	92,3	89,5	88,1	91,4

710,50	0,05	308,20	94,5	90,5	88,1	94,3
994,70	0,09	318,20	99,7	88,3	86,9	87,3
994,70	0,05	318,20	92,3	88,1	89,2	88,7
710,50	0,07	308,20	92,3	89,5	88,1	91,4
426,30	0,05	298,20	85,3	96,7	88,1	92,9

Tablo 4.14

cis,*cis*-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile optimizasyon çalışmasının model denklemleri ve korelasyon katsayısı değerleri

Adsorbent		**Tepki**	**Denklem**
IRA-67		Adsorpsiyon kapasitesi	$Y= +92,69 +1,16*X_1 -1,78*X_2 -4,22*X_3 -1,36* X_1*X_2 +0,36*X_1*X_3 -0,087*X_2*X_3 -0,40*X_1^2 -0,095*X_2^2 - 0,50*X_3^2$
			$R^2= 0,98$, $R^2_{adj} =0,98$ C.V.=0,54
XAD-4		Adsorpsiyon kapasitesi	$Y= +89,51 +0,93*X_1 -1,26*X_2 -4,07*X_3 +0,43*X_1*X_2 - 0,67*X_1*X_3+0,73*X_2*X_3-0,61*X_1^2-0,46*X_2^2 +3,59*X_3^2$
			$R^2=, 0,99$ $R^2_{adj}= 0,98$
			C.V.= 0,44
A-21		Adsorpsiyon kapasitesi	$Y= +88,36 +0,50*X_1 -2,0*X_2 -3,36*X_3 +2,24*X_1*X_2 - 0,11*X_1*X_3+0,56*X_2*X_3+1,80*X_1^2+0,46*X_2^2 +1,10*X_3^2$

			R^2=0,95, R^2_{adj}= 0,90 C.V.=1,17
AC		Adsorpsiyon kapasitesi	Y= +91,22 +1,73*X_1 -1,17*X_2 -3,96*X_3 R^2= 0,90, R^2_{adj}= 0,88 C.V.=1,27

Tablo 4.15

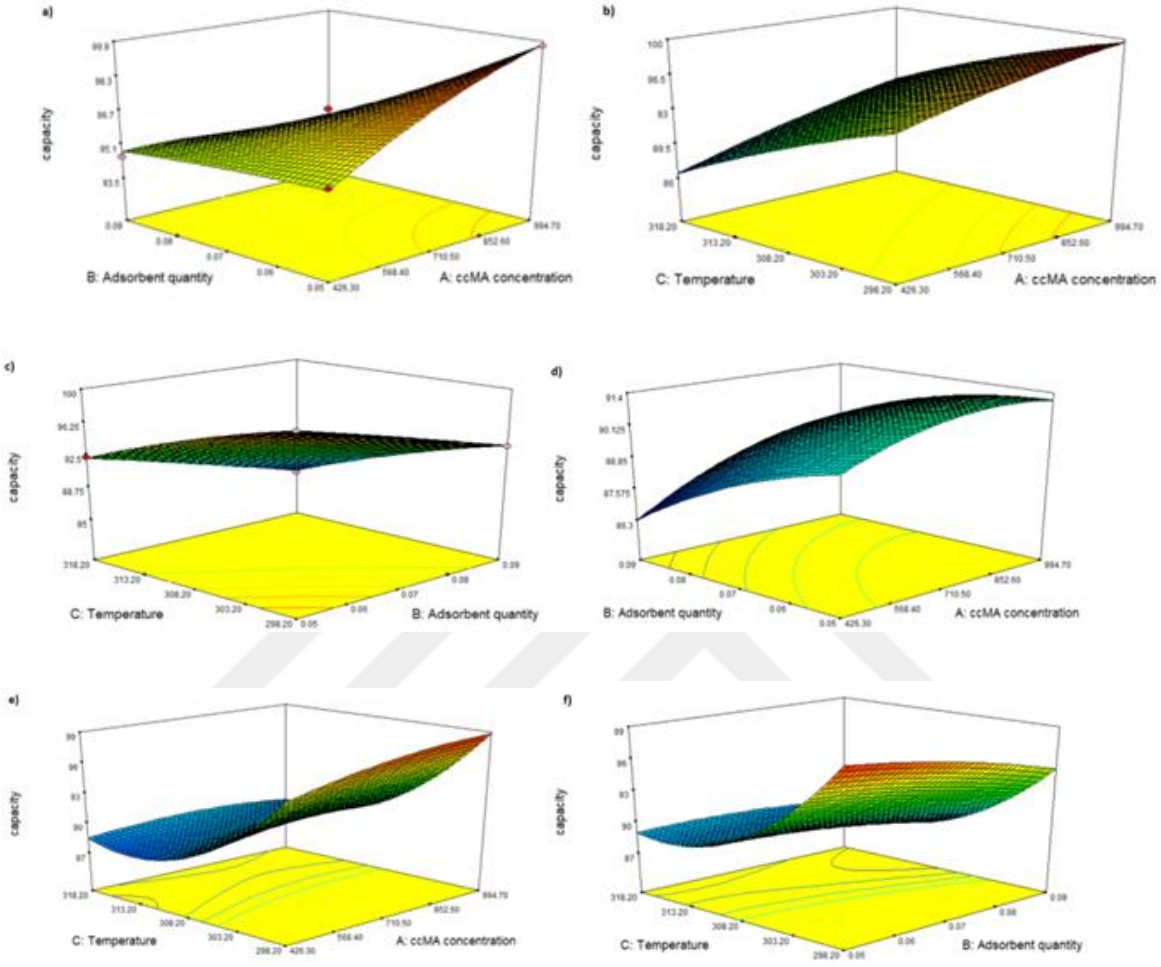
cis,cis-Mukonik asidin IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC ile optimizasyon çalışmasının Anova test sonuçları

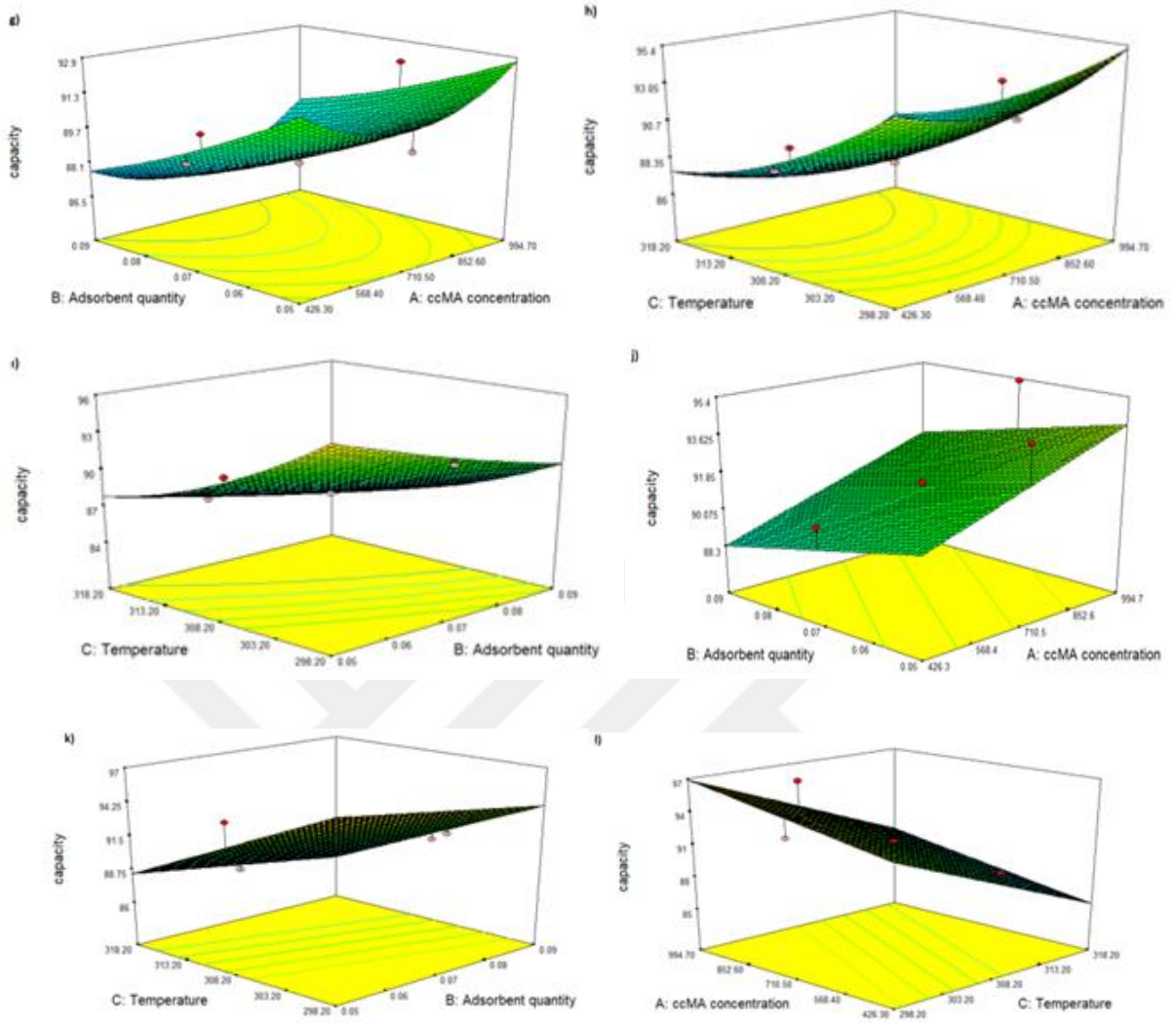
IRA-67	**Kaynak**	**Toplam kareler**	**Serbestlik derecesi**	**Ortalama kare**	**F değeri**	**p-değeri**
	Model	242,93	9	26,99	107,92	< 0,0001
	X_1-ccMA konsantrasyonu	13,46	1	13,46	53,80	< 0,0001
	X_2-Adsorban miktarı	31,68	1	31,68	126,68	< 0,0001
	X_3-Sıcaklık	178,08	1	178,08	712,03	< 0,0001
	X_1X_2	14,85	1	14,85	59,38	< 0,0001
	X_1X_3	1,05	1	1,05	4,20	0,0675
	X_2X_3	0,061	1	0,061	0,24	0,6314
	X_1^2	0,43	1	0,43	1,72	0,2191
	X_2^2	0,025	1	0,025	0,10	0,7581
	X_3^2	0,68	1	0,68	2,70	0,1314
	Artık	2,50	10	0,25		

	Uyumsuzluk	2,29	5	0,46	11,01	0,0099
	Saf hata	0,21	5	0,042		
	Kor toplam	245,43	19			
XAD-4	**Kaynak**	**Toplam kareler**	**Serbestlik derecesi**	**Ortalama kare**	**F değeri**	**p-değeri**
	Model	245,26	9	27,25	167,66	< 0,0001
	X_1-ccMA konsantrasyonu	8,65	1	8,65	53,21	< 0,0001
	X_2-Adsorban miktarı	15,88	1	15,88	97,68	< 0,0001
	X_3-Sıcaklık	165,65	1	165,65	1019,15	< 0,0001
	X_1X_2	1,45	1	1,45	8,89	0,0138
	X_1X_3	3,64	1	3,64	22,43	0,0008
	X_2X_3	4,21	1	4,21	25,87	0,0005
	X_1^2	1,04	1	1,04	6,37	0,0302
	X_2^2	0,59	1	0,59	3,64	0,0856
	X_3^2	35,37	1	35,37	217,62	< 0,0001
	Artık	1,63	10	0,16		
	Uyumsuzluk	1,59	5	0,32	47,76	0,0003
	Saf hata	0,033	5	6,667E-003		
	Kor toplam	246,89	19			
A-21	**Kaynak**	**Toplam kareler**	**Serbestlik derecesi**	**Ortalama kare**	**F değeri**	**p-değeri**
	Model	198,28	9	22,03	19,98	< 0,0001

	X_1-ccMA konsantrasyonu	2,50	1	2,50	2,27	0,1631
	X_2-Adsorban miktarı	40,00	1	40,00	36,27	0,0001
	X_3-Sıcaklık	112,90	1	112,90	102,37	< 0,0001
	X_1X_2	0,45	1	0,45	0,41	0,5368
	X_1X_3	0,10	1	0,10	0,092	0,7681
	X_2X_3	2,53	1	2,53	2,30	0,1607
	X_1^2	8,91	1	8,91	8,08	0,0175
	X_2^2	0,25	1	0,25	0,22	0,6459
	X_3^2	3,33	1	3,33	3,02	0,1130
	Artık	11,03	10	1,10		
	Uyumsuzluk	11,03	5	2,21		
	Saf hata	0,000	5	0,000		
	Kor toplam	209,19				
AC	**Kaynak**	**Toplam kareler**	**Serbestlik derecesi**	**Ortalama kare**	**F değeri**	**p-değeri**
	Model	200,43	3	66,81	49,40	< 0,0001
	X_1-ccMA konsantrasyonu	29,93	1	29,93	22,13	0,0002
	X_2-Adsorban miktarı	13,69	1	13,69	10,12	0,0058
	X_3-Sıcaklık	156,82	1	156,82	115,96	< 0,0001
	Artık	21,64	16	1,35		
	Uyumsuzluk	21,64	11	1,97		
	Saf hata	0,000	5	0,000		

	Kor toplam	222,07	19			





Şekil 4.12. Yanıt yüzey grafiği sonuçları ; a) IRA-67 için asit konsantrasyonu ile adsorben dozunun ilişkisi, b) IRA-67 için asit konsantrasyonu ile sıcaklığın ilişkisi, c) IRA-67 için adsoben miktarı ile sıcaklığın ilişkisi, d) XAD-4 için asit konsantrasyonu ile adsorben dozunun ilişkisi, e) XAD-4 için asit konsantrasyonu ile sıcaklığın ilişkisi, f) XAD-4 için adsoben miktarı ile sıcaklığın ilişkisi, g) A-21 için asit konsantrasyonu ile adsorben dozunun ilişkisi , h) A-21 için asit konsantrasyonu ile sıcaklığın ilişkisi, i) A-21 için Adsoben miktarı ile sıcaklığın ilişkisi, j) AC için asit konsantrasyonu ile adsorben dozunun ilişkisi, k) AC için asit konsantrasyonu ile sıcaklığın ilişkisi, l) AC için adsoben miktarı ile sıcaklığın ilişkisi.

4.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON BULGULARI

4.2.1. TOPO – ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN OPTİMİZASYON SONUÇLARI

4.2.1.1. TOPO/İzobütanol sisteminin optimizasiyon sonuçları

TOPO/izobütanol sisteminin optimizasiyon sonuçları Tablo 4.16, Tablo 4.17 ve Şekil 4.13`de verilmiştir.

Tablo 4.16

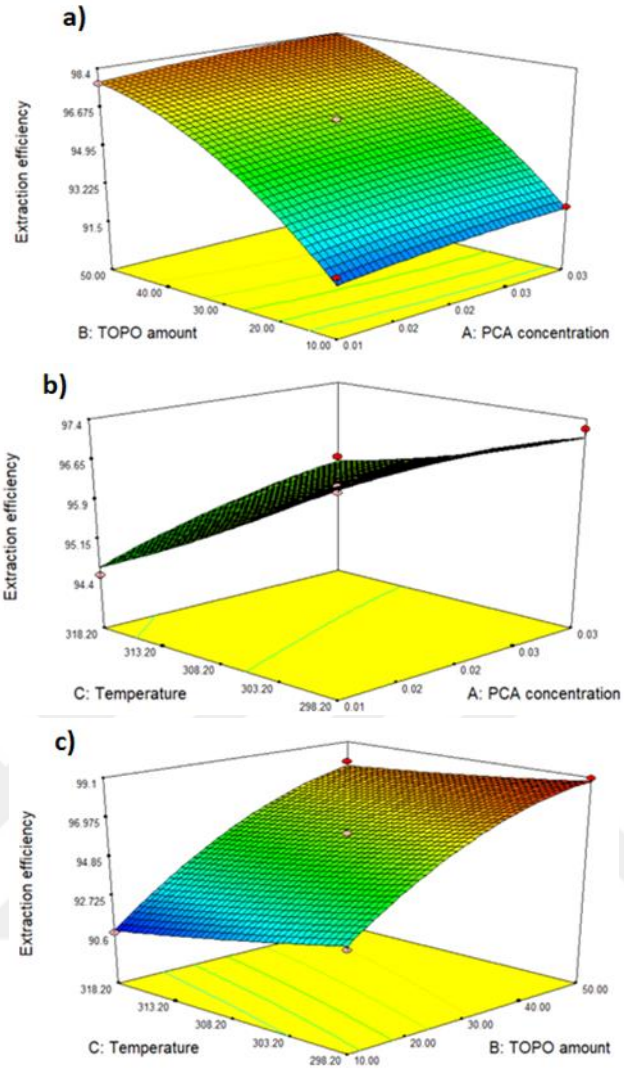
PCA'nın TOPO ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve TOPO/izobutanol sistemi için yanıtı

İşlem	X_1 (mol kg^{-1}) (PCA konsentrasyonu)	X_2 (% v/v) (TOPO miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)
1	0,02	30	308,2	96,17
2	0,02	30	308,2	96,17
3	0,03	50	308,2	98,05
4	0,01	10	308,2	91,83
5	0,02	10	298,2	93,14
6	0,01	50	308,2	97,72
7	0,02	10	318,2	90,65
8	0,03	30	318,2	95,87
9	0,03	10	308,2	92,19
10	0,02	30	308,2	96,17
11	0,02	30	308,2	96,17
12	0,01	30	318,2	94,46
13	0,01	30	298,2	96,98
14	0,03	30	298,2	97,22
15	0,02	50	298,2	99,07
16	0,02	50	318,2	97,94
17	0,02	30	308,2	96,17

Tablo 4.17

PCA- TOPO/izobütanol reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F- değeri	p-değeri Prob < F
Model	91,69	9	10,19	173,63	< 0,0001
A-PCA konsantrasyonu	0,68	1	0,68	11,67	0,0112
B-TOPO miktarı	78,19	1	78,19	1332,55	< 0,0001
C-Sıcaklık	6,94	1	6,94	118,24	< 0,0001
AB	2,250E-004	1	2,250E-004	3,835E-003	0,9524
AC	0,34	1	0,34	5,83	0,0464
BC	0,44	1	0,44	7,42	0,0296
A^2	0,083	1	0,083	1,41	0,2743
B^2	4,93	1	4,93	84,09	< 0,0001
C^2	0,044	1	0,044	0,75	0,75
Kalan	0,41	7	0,059		
Uygun değil	0,41	3	0,14		
Saf hata	0,000	4	0,000		
Kor toplam	92,10	16			
İstatistiksel parametrler					
Standat sapma	0,24				
Ortalma	95,64				
C.V. değeri	0,25				
PRESS değeri	6,57				
R^2 korelasyon katsayısı	0,9955				
Adj koroelasyon katsayısı R^2	0,9898				
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,9286				
Uygunluk tahmini	43,680				



Şekil 4.13. TOPO/izobutanol sistemi için proses faktörlerinin yanıt yüzey çizimleri

4.2.1.2. TOPO/etil metil keton sisteminin optimizasyon sonuçları

TOPO/etil metil keton sisteminin optimizasyon sonuçları Tablo 4.18, Tablo 4.19 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Tablo 4.18

PCA'nın TOPO ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve TOPO/etil metil keton sistemi için yanıtı

İşlem	X_1 (mole kg^{-1}) (PCA konsantrasyonu)	X_2 (% v/v) (TOPO miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)

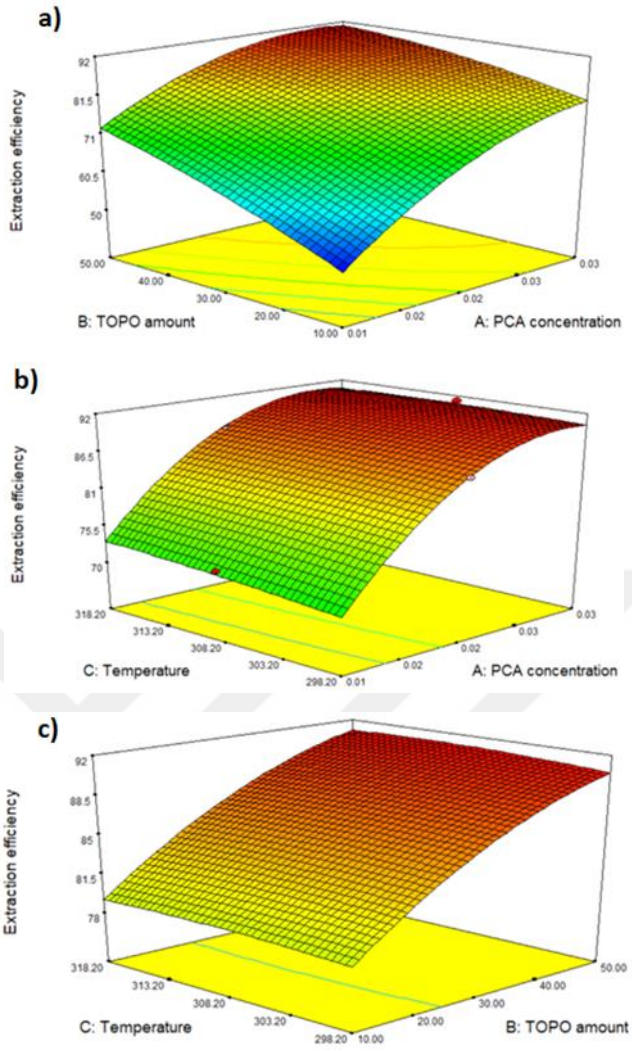
1	0,02	30	308,2	80,79
2	0,02	30	308,2	80,79
3	0,03	50	308,2	91,31
4	0,01	10	308,2	49,76
5	0,02	10	298,2	70,93
6	0,01	50	308,2	72,91
7	0,02	10	318,2	71,46
8	0,03	30	318,2	87,28
9	0,03	10	308,2	79,92
10	0,02	30	308,2	80,79
11	0,02	30	308,2	80,79
12	0,01	30	318,2	63,96
13	0,01	30	298,2	61,33
14	0,03	30	298,2	86,67
15	0,02	50	298,2	86,18
16	0,02	50	318,2	86,97
17	0,02	30	308,2	80,79

Tablo 4.19

PCA- TOPO/etil metil keton reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri Prob < F
Model	1906,66	9	211,85	665,23	< 0,0001
A-PCA konsantrasyonu	1181,47	1	1181,47	3709,89	< 0,0001
B-TOPO miktar	532,68	1	532,68	1672,67	< 0,0001
C-Sıcaklık	2,60	1	2,60	8,16	0,0244
AB	34,57	1	34,57	108,57	< 0,0001
AC	1,02	1	1,02	3,20	0,1166

BC	0,017	1	0,017	0,053	0,8244
A^2	136,68	1	136,68	429,18	< 0,0001
B^2	11,08	1	11,08	34,81	0,0006
C^2	0,34	1	0,34	1,06	0,3385
Kalan	2,23	7	0,32		
Uygun değil	2,23	3	0,74		
Saf hata	0,000	4	0,000		
Kor toplam	1908.89	16			
İstatistiksel parametreler					
Standart sapma	0,56				
Ortalama	77,21				
C.V. değeri	0,73				
PRESS değeri	35,67				
R^2 Korelasyon katsayısı	0,99				
Adj korelasyon katsayısı R^2	0,99				
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,98				
Uygunluk tahmini	93,86				



Şekil 4.14. TOPO/etil metil keton sistemi için proses faktörlerinin cevap yüzey çizimleri

4.2.1.3. TOPO/propil asetat sisteminin optimizasyon sonuçları

Topo/propil asetat sisteminin optimizasiyon sonuçları Tablo 4.20, 4.21 ve Şekil 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.20

PCA'nın TOPO ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve TOPO/propil asetat sistemi için yanıtı

İşlem	X_1 (mol kg^{-1}) (PCA konsantrasyonu)	X_2 (% v/v) (TOPO miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)
1	0,02	30	308,2	95,91

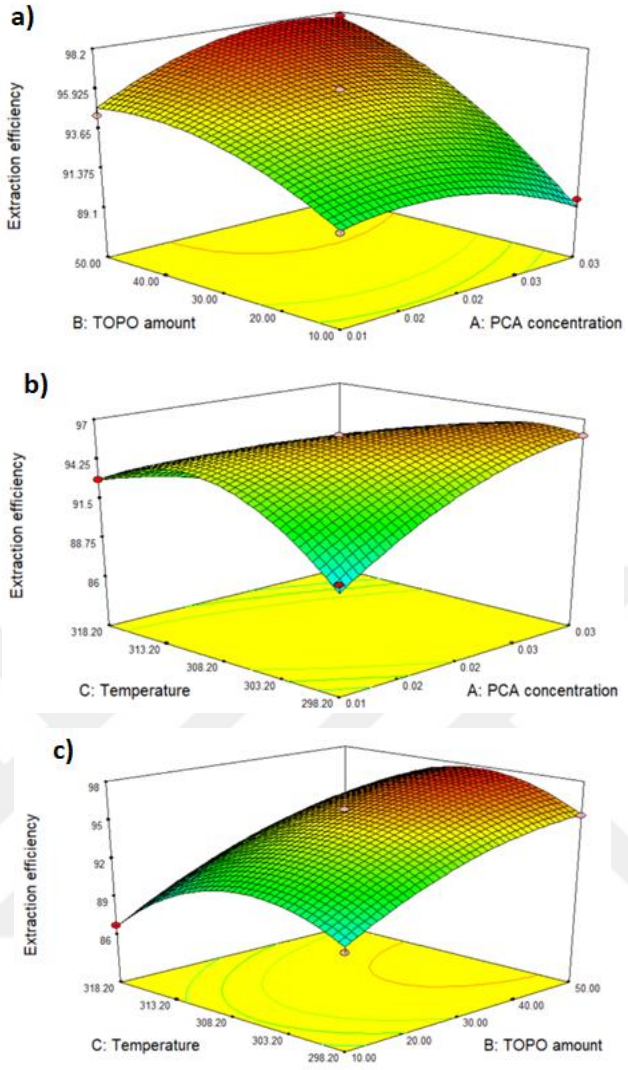
2	0,02	30	308,2	95,91
3	0,03	50	308,2	97,97
4	0,01	10	308,2	91,31
5	0,02	10	298,2	89,34
6	0,01	50	308,2	94,46
7	0,02	10	318,2	86,71
8	0,03	30	318,2	86,22
9	0,03	10	308,2	89,56
10	0,02	30	308,2	95,91
11	0,02	30	308,2	95,91
12	0,01	30	318,2	92,88
13	0,01	30	298,2	89,72
14	0,03	30	298,2	95,87
15	0,02	50	298,2	95,39
16	0,02	50	318,2	93,54
17	0,02	30	308,2	95,91

Tablo 4.21

PCA- TOPO/propil asetat reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri Prob < F
Model	206,33	9	22,93	117,20	< 0,0001
A-PCA konsantrasyonu	0,20	1	0,20	1,01	0,3474
B-TOPO miktar	74,73	1	74,73	382,00	< 0,0001
C-Sıcaklık	15,04	1	15,04	76,90	< 0,0001
AB	6,89	1	6,89	35,22	0,0006
AC	41,02	1	41,02	209,72	< 0,0001

BC	0,15	1	0,15	0,78	0,4072
A^2	7,45	1	7,45	38,07	0,0005
B^2	6,66	1	6,66	34,04	0,0006
C^2	48,89	1	48,89	249,92	< 0,0001
Kalan	1,37	7	0,20		
Uygun değil	1,37	3	0,46		
Saf hata	0,000	4	0,000		
Kor toplam	207,70	16			
İstatistiksel parametreler					
Standart sapma	0,44				
Ortalama	93,09				
C.V. değeri	0,48				
PRESS değeri	21,91				
R^2 Korelasyon katsayısı	0,99				
Adj korelasyon katsayısı R^2	0,98				
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,89				
Uygunluk tahmini	33,09				



Şekil 4.15 TOPO/propil asetat sistemi için işlem faktörlerinin cevap yüzey çizimleri

4.2.1.4. TOPO - ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN TERMODİNAMİK ÇALIŞMASININ SONUÇLARI

Topo-çözücü sitemlerinin termodinamik parametreleri Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4.22

TOPO- çözücü sistemlerinin reaktif ekstraksiyonunun termodinamik parametreleri.

TOPO/butanol	T (K)	TOPO miktar (mol kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mol kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	3,232	0,01	0,003	3,920	-9979,13	-0,581	9713,043

		1,385	0,02	0,013				
		0,359	0,03	0,078				
	308,2	3,232	0,01	0,003	3,902			9994,413
		1,385	0,02	0,013				
		0,359	0,03	0,077				
	318,2	3,232	0,01	0,003	3,664			9688,625
		1,385	0,02	0,013				
		0,359	0,03	0,076				
TOPO/etil metil keton	T (K)	TOPO miktar (mol kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mol kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	3,232	0,01	0,002	3,220	-8485,6	-1,829	7978,957
		1,385	0,02	0,011				
		0,359	0,03	0,066				
	308,2	3,232	0,01	0.002	3.035			7774,101
		1,385	0,02	0,011				
		0,359	0,03	0,065				
	318,2	3,232	0,01	0,002	3,006			3646,648
		1,385	0,02	0,011				
		0,359	0,03	0,065				
TOPO/propil asetat	T (K)	TOPO miktar (mol kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mol kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	2,939	0,01	0,003	6,463	-32396,7	-53,791	16014,050
		1,259	0,02	0,015				
		0,326	0,03	0,091				
	308,2	2,939	0,01	0,003	6,461			16546,999
		1,259	0,02	0,015				
		0,326	0,03	0,091				
	318,2	2,939	0,01	0,003	5,631			14890,079
		1,259	0,02	0,015				
		0,326		0,090				

4.2.2. DOA – ÇÜZÜCÜ SİSTEMLERİNİN OPTİMİZASİYON SONUÇLARI

4.2.2.1. DOA/izobütil metil keton sisteminin optimizasyonu

DOA/izobütil metil keton sisteminin optimizasiyon sonuçları Tablo 4.23, Tablo 4.24 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Tablo 4.23

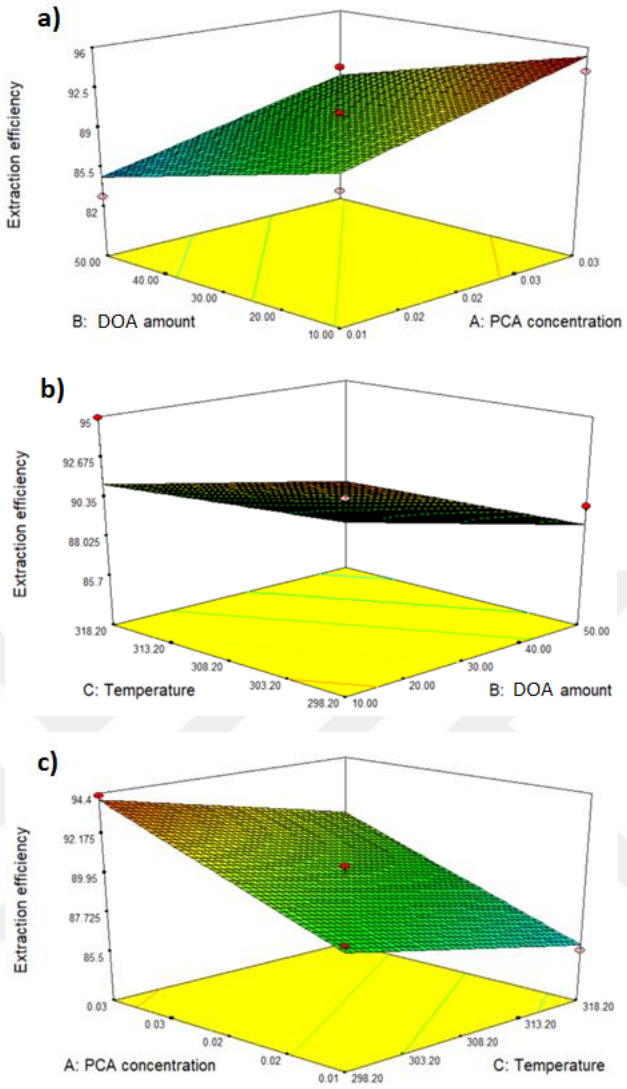
PCA'nın DOA ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve DOA/izobütil metil keton sistemi için yanıtı

İşlem	X_1 (mol kg^{-1}) (PCA konsantrasyonu)	X_2 (% v/v) (DOA miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)
1	0,02	30	308,2	90,39
2	0,02	30	308,2	90,39
3	0,03	50	308,2	90,61
4	0,01	10	308,2	88,67
5	0,02	10	298,2	93,28
6	0,01	50	308,2	82,89
7	0,02	10	318,2	94,97
8	0,03	30	318,2	88,16
9	0,03	10	308,2	93,94
10	0,02	30	308,2	90,39
11	0,02	30	308,2	90,39
12	0,01	30	318,2	85,52
13	0,01	30	298,2	89,2
14	0,03	30	298,2	94,29
15	0,02	50	298,2	89,86
16	0,02	50	318,2	85,92
17	0,02	30	308,2	90,39

Tablo 4.24

PCA- DOA/izobütil metil keton reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Toplam kareler	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri Prob < F
Model	130,06	3	43,35	16,82	< 0,0001
A-PCA konsantrasiyonu	53,66	1	53,66	20,82	0,0005
B-DOA miktar	58,21	1	58,21	22,58	0,0004
C-Sıcaklık	18,18	1	18,18	7,05	0,0198
Kalan	33,51	13	2,58		
Uygun değil	33,51	9	3,72		
Saf hata	0,000	4	0,000		
Kor toplam	163,57	16			
İstatistiksel parametereler					
Standart sapma	1,61				
Ortalama	89,96				
C.V. değeri	1,78				
PRESS değeri	69,25				
R^2 Korelasyon katsayısı	0,79				
Adj korelasyon katsayısı R^2	0,74				
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,57				
Uygunluk tahmini	13,57				



Şekil 4.16. DOA/izobütil metil keton sistemi için etkili parametrelerin yanıt grafikleri

4.2.2.2. DOA/propil asetat sisteminin optimizasiyonu

DOA/propil asetat sisteminin optimizasiyon sonuçları Tablo 4.25, Tablo 4.26 ve Şekil 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.25

PCA'nın DOA ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve DOA/propil astat sistemi için yanıtı

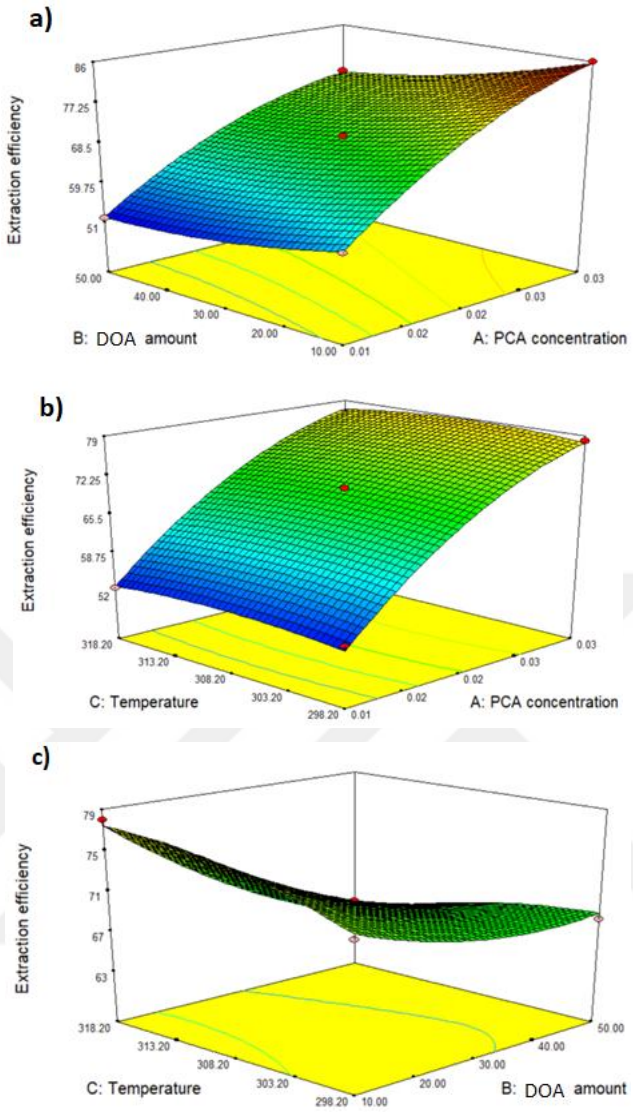
İşlem	X_1 (mole kg^{-1}) (PCA konsantrasyonu)	X_2 (% v/v) (DOA miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)
1	0,02	30	308,2	70,14
2	0,02	30	308,2	70,14
3	0,03	50	308,2	75,19
4	0,01	10	308,2	58,38
5	0,02	10	298,2	71,98
6	0,01	50	308,2	51,86
7	0,02	10	318,2	78,03
8	0,03	30	318,2	76,59
9	0,03	10	308,2	85,98
10	0,02	30	308,2	70,14
11	0,02	30	308,2	70,14
12	0,01	30	318,2	52,39
13	0,01	30	298,2	53,44
14	0,03	30	298,2	78,17
15	0,02	50	298,2	68,30
16	0,02	50	318,2	64,10
17	0,02	30	308,2	70,14

Tablo 4.26

PCA- DOA/propil asetat reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Toplam kareler	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri Prob < F	
Model	1507,64	9	167,52	388,27	< 0,0001	
A-PCA konsantrasiyonu	1246,50	1	1246,50	2889,20	< 0,0001	
B-DOA miktar	152,43	1	152,43	353,30	< 0,0001	

C-Sıcaklık	0,076	1	0,076	0,18	0,6872	
AB	4,56	1	4,56	10,57	0,0140	
AC	0,070	1	0,070	0,16	0.6987	
BC	26,27	1	26,27	60,88	0,0001	
A^2	63,10	1	63,10	146,26	< 0,0001	
B^2	10,56	1	10,56	24,48	0,0017	
C^2	5,29	1	5,29	12,27	0,0100	
Kalan	3,02	7	0,43			
Uygun değil	3,02	3	1,01			
Saf hata	0,000	4	0,000			
Kor toplam	1510,66	16				
İstatistiksel parameterler						
Standart Sapma	0,66					
Ortalama	68,54					
C.V. değeri	48,32					
PRESS değeri	48,32					
R^2 Korelasyon katsayısı	0,99					
Adj korelasyon katsayısı R^2	0,99					
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,96					
Uygunluk tahmini	66,88					



Şekil 4.17. DOA/propil asetat sistemi için etkili parametrelerin cevap grafikleri

4.2.2.3. DOA/linalool sisteminin optimizasyonu

DOA/linalool sisteminin optimizasiyon sonuçları Tablo 4.27, Tablo 4.28 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Tablo 4.27

PCA'nın DOA ile reaktif ekstraksiyon optimizasyon çalışmasının tasarım matrisi ve DOA/linalool sistemi için yanıtı

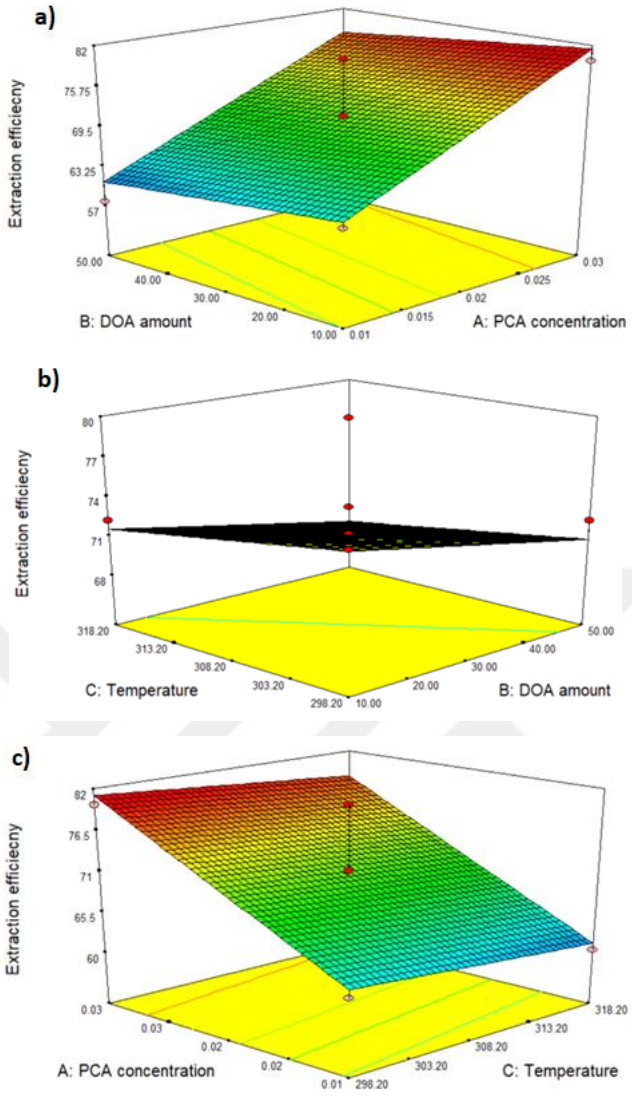
	X_1 (mol kg^{-1}) (PCA konsantrasiyonu)	X_2 (% v/v) (DOA miktar)	X_3 (K) (Sıcaklık)	Y (%) (Ekstraksiyon verimliliği)
1	0,02	30	308,2	71,19
2	0,02	30	308,2	71,19
3	0,03	50	308,2	76,59
4	0,01	10	308,2	63,43
5	0,02	10	298,2	74,35
6	0,01	50	308,2	57,65
7	0,02	10	318,2	72,25
8	0,03	30	318,2	76,76
9	0,03	10	308,2	79,74
10	0,02	30	308,2	71,19
11	0,02	30	308,2	71,19
12	0,01	30	318,2	60,27
13	0,01	30	298,2	62,90
14	0,03	30	298,2	79,92
15	0,02	50	298,2	72,25
16	0,02	50	318,2	69,35
17	0,02	30	308,2	71,19

Tablo 4.28

PCA- DOA/linalool reaktif ekstraksiyon sisteminin ANOVA sonuçları

Kaynak	Toplam kareler	Serbestlik derecesi	Ortalama kare	F-değeri	p-değeri Prob < F
Model	629,76	3	209.92	26.48	< 0.0001
A-PCA konsantrasiyonu	590,99	1	590.99	74.54	< 0.0001
B-DOA miktar	24,23	1	24,23	3,06	0,01040

C-Sıcaklık	14,53	1	14,53	1,83	0,01988
Kalan	103,07	13	7,93		
Uygun değil	42,10	9	4,68	0,31	0,9349
Saf hata	60,97	4	15,24		
Kor toplam	732,82	16			
İstatistiksel parametreler					
Standart sapma	2,82				
Ortalama	71,19				
C.V. değeri	3,96				
PRESS değeri	142,17				
R^2 Korelasyon katsayısı	0,85				
Adj korelasyon katsayısı R^2	0,82				
Pre korelasyon katsayısı R^2	0,80				
Uygunluk tahmini	15,13				



Şekil 4.18 DOA/linalool sistemi için etkili parametrelerin cevap grafikleri

4.2.2.4. DOA-ÇÖZÜCÜ SİSTEMLERİNİN TERMODİNAMİK ÇALIŞMASININ SONUÇLARI

DOA-çözücü sistemlerinin termodinamik sonuçları Tablo 4.29'da verilmiştir.

Tablo 4.29

DOA ile PCA reaktif ekstraksiyonunun termodinamik parametreleri

DOA/izobutil metil keton	T (K)	DOA miktar (mol kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mol kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	3,232	0,01	0,0003	2,054	10435,32	52,211	5089,23
		1,385	0,02	0,0010				
		0,359	0,03	0,0043				
	308,2	3,232	0,01	0,0004	2,261			5791,72
		1,385	0,02	0,0011				
		0,359	0,03	0,0053				
	318,2	3,232	0,01	0,0004	2,317			6127,05
		1,385	0,02	0,0015				
		0,359	0,03	0,0057				
DOA/propil asetat	T (K)	DOA miktar (mole kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mole kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	2,939	0,01	0,0015	2,165	5252,78	0,831	5365,47
		1,259	0,02	0,0045				
		0,326	0,03	0,0194				
	308,2	2,939	0,01	0,0015	2,285			5852,35
		1,259	0,02	0,0049				
		0,326	0,03	0,0216				
	318,2	2,939	0,01	0,0016	2,028			5362,12
		1,259	0,02	0,0050				
		0,326	0,03	0,0224				
DOA/linalool	T (K)	DOA miktar (mol kg^{-1})	İlk PCA konsantrasyonu (mol kg^{-1})	Z	ln K_E	ΔH^0 (J mol^{-1})	ΔS^0 (J mol^{-1} K^{-1})	ΔG^0 (J mol^{-1})
	298,2	3,042	0,01	0,0013	2,070	3520,23	29,015	5130,19
		1,304	0,02	0,0039				

		0,338	0,03	0,0170				
	308,2	3,042	0,01	0,0013	2,123			2494,45
		1,304	0,02	0,0039				
		0,338	0,03	0,0179				
	318,2	3,042	0,01	0,0014	2,159			2619,60
		1,304	0,02	0,0044				
		0,338	0,03	0,0189				

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. ADSORPSİYON TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1.1. ADSORPSİYON KİNETİK SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Adsorpsiyon kapasitelerinde 20. dakikadan sonra önemli bir değişiklik olmadığı için denge 20 dakika içinde kurulmuştur. Kısa sürede dengeye ulaşılması ccMA'nın adsorpsiyon yöntemi ile hızlı bir şekilde ayrılması için umut vericidir. İlk başta, adsorban yüzeyindeki boş alanlar nedeniyle adsorpsiyon işlemi hızlı gerçekleşmiştir. Bir süre sonra, adsorban yüzeyindeki mevcut bölgeler asit ile dolmuştur ve sulu çözeltideki ccMA konsantrasyonu azalmıştır.

ccMA'nın adsorpsiyon davranışını yöneten mekanizmayı bulmak için deneysel verilere kinetik modeller uygulanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon işleminin nasıl gerçekleştiğini ortaya çıkarır. ccMA'nın adsorpsiyon kinetiği, Pseudo-birinci derece, Pseudo-ikinci derece, Elovich ve partikül içi difüzyon modelleri ile incelenmiştir. Kinetik modellerin güvenilirliği tablolarda yazılan R^2 değerleri ile değerlendirilmiştir. Şekillerdeki eğriler ccMA' nın adsorpsiyon izotermlerini göstermektedir.

Tablo 4.1' den görüldüğü üzere, birinci dereceden model, 0,97' den yüksek korelasyon katsayısı değerleri verdiği için ccMA' nın zayıf bazik anyon değiştiriciler üzerine adsorpsiyon kinetiğini iyi açıklamıştır.

Tablo 4.2' de yazıldığı gibi, modelin tahmin ettiği q_e değeri, adsorbanların her biri için 100'dür. Öte yandan, deneysel olarak hesaplanan q_e değerleri IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC için sırasıyla 96,62 , 97,33 , 96,62 ve 97,33 dir. Bu değerler tahmin edilene oldukça yakındır. Pseudo-ikinci derece modelden tahmin edilen değerler, hesaplanan değerlere uygun sonuçlar vermiştir.

R^2 değerlerinden anlaşıldığı üzere Elovich modeline IRA-67 dışındaki hiçbir adsorban uymadı.

Özet olarak, tablolardaki R^2 değerlerinden görüldüğü gibi, Pseudo-birinci derece model ccMA' nın adsorpsiyon kinetiğini reçineler için iyi açıkladı, ancak AC için iyi açıklayamadı. Pseudo-ikinci dereceden model, kinetik verilerle iyi uyum sağladı. Elovich modeli, ccMA'nın XAD-4, A-21 ve AC' a adsorpsiyon davranışını iyi açıklayamadı. Görüldüğü üzere, IRA-67 ve XAD-4' ün kinetik verilerine en iyi şekilde uyan model parçacık içi difüzyon modelidir.

5.1.2. ADSORPSİYON İZOTERM SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Langmuir modelinin korelasyon katsayısı değerleri 1'dir. Bu durum Langmuir modelinin deneysel verileri açıklayabildiğini gösterir.

Freundlich modeli, heterojen yüzeyler üzerine adsorpsiyon karakteristiğini tanımlar. Heterojenlik, adsorban yüzeyindeki farklı adsorbat ve adsorban etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu modelde çok katmanlı adsorpsiyon düşünülür ve adsorban yüzeyindeki her aktif bölge farklı enerji tutma özelliğine sahiptir. Freundlich modelinin R^2 değerleri Langmuir modelinden daha fazla ise adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine dağılımının heterojen olduğu söylenir. Model denkleminin korelasyon katsayısı değerleri (R^2) 1 bulunmuştur. Dolayısıyla deneysel veriler bu model ile açıklanabilir.

Temkin modeli, adsorban yüzeyine bağlanan adsorbat moleküllerinin bağlanma kapasitesini tahmin etmek için kullanılır. Bağlanma enerjileri, adsorbanın her yerinde eşittir. Bu modele göre, adsorpsiyon reaksiyonunun ısısı, adsorban yüzeyi adsorbat molekülleri ile kaplandığından lineer olarak azalır [37]. Temkin modeli, 0,98 korelasyon katsayısı değerlerini vermiştir.

Dubinin-Radushkevich modeline göre adsorpsiyon karakteristiği, adsorbanın gözenekli yapısı ile ilgilidir. E (kJ mol^{-1}) ortalama adsorpsiyon reaksiyon enerjisidir. Etkileşimlerin türünü ortaya çıkarmak için kullanılır. E değeri $8 < E < 16$ kJ mol^{-1} ise, adsorpsiyonun bir kimyasal reaksiyon olduğu anlaşılır. Tabloda görüldüğü gibi, E değerleri 50 olarak hesaplanmıştır, bu durum etkileşimlerin fiziksel olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, R^2 değerleri de düşüktür (R^2=0,93).

Halsey modelin uyumu iyidir çünkü tüm korelasyon katsayısı değerleri 1'dir. Jovanovich modeli deneysel verilerle (R^2=0,98) iyi bir uyum göstermiştir, ve bu nedenle adsorpsiyon davranışını belirlemek için kullanılabilir. Harkin-Jura modeli deneysel verilerle (R^2=0,93) zayıf bir uyum göstermiş ve bu nedenle ccMA moleküllerinin adsorban yüzeylere adsorpsiyonunu açıklayamaz.

Özetlemek gerekirse, ccMA'nın adsorbanlar üzerine adsorpsiyon davranışı en iyi Langmuir, Freundlich ve Halsey modelleri tarafından tanımlanır, çünkü bu modellerin korelasyon katsayıları (R^2=1) yüksektir. Ayrıca Jovanovich ve Temkin modelleri, korelasyon katsayıları (R^2=0,98) oldukça yüksek olduğundan, adsorpsiyon davranışını tanımlamada etkilidir.

Dubinin-Radushkevich ve Harkin-Jura modellerinin, korelasyon katsayıları (R^2=0,93) oldukça düşük olduğu için adsorpsiyon davranışını açıklamakta yetersiz olmuşlardır.

5.1.3. ADSORPSİYON TERMODİNAMİK SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Hesaplanan termodinamik parametreler Tablo 4.12' de yazılmıştır. Görüldüğü gibi, negatif entropi değişimi adsorpsiyon işlemi sırasında artan düzenliliği göstermiştir. IRA-67, XAD-4 ve AC için reaksiyonun ekzotermik olduğu negatif entalpi değişimi ile görülmüştür. Serbest Gibbs enerji değişimi, bir adsorpsiyon işleminin kendiliğin olup olmadığını ortaya çıkarır ve daha yüksek bir negatif değer, enerjik olarak daha uygun bir adsorpsiyonu işaret eder. Gibbs enerji değişimine ilişkin hesaplamalar, ürün oluşumu için termodinamik engeli göstermektedir. Pozitif serbest Gibbs enerji değişimleri, adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olmadığını göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda, ΔG^0 değerleri artmıştır, bu da reaksiyonların daha yüksek sıcaklık için uygun olmadığını göstermektedir.

5.1.4. ADSORPSİYON OPTİMİZASİYON SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

Parametreler arasında sıcaklığın en önemli faktör olduğu görülür çünkü X_3 en yüksek F değerine sahip olan parametredir. Adsorban miktarı (X_2), IRA-67, XAD-4 ve A-21 için ikinci en etkili parametredir. ccMA konsantrasyonu, AC için en etkili ikinci parametredir. Elde edilen modelin istatistiksel önemi R^2 ve R^2_{adj} değerleri ile gösterilmiştir (Tablo 4.14). R^2 değerlerinin 1'e yaklaşması verilerin mükemmel uyumunu göstermektedir. R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri arasındaki farkın oldukça düşük olması önerilen modelin doğruluğunu göstermektedir. Ayrıca, IRA-67, XAD-4, A-21 ve AC için varyans katsayısı (% C.V.) değerlerinin 0,54 , 0,44 , 1,17 ve 1,27 olması, deneylerin güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir (Tablo 4.14).

Şekil 4.12' deki yanıt yüzey çizimleri Tablo 4.13' deki denklemlerden türetilmiştir. Bu çizimler iki bağımsız değişkene bağlı olarak çizilmiştir ve bir bağımsız değişken sabit tutulmuştur. Sonuçlar, değişkenlerin etkilerini ortaya çıkarmıştır. Değişkenlerin kapasite üzerindeki etkileri grafiklerde görülebilir. Beklendiği gibi, asit konsantrasyonundaki artış, daha fazla asit molekülünün adsorbe edilmesini sağlamıştır ve böylece adsorplama kapasitesi artmıştır. Farklı olarak, adsorban miktarındaki artış, kapasiteyi arttırmamıştır. Bu durum adsorban kapasitesinin tanımı ile açıklanabilir. Son olarak, yüksek sıcaklıklar kapasiteyi arttırmamıştır. IRA-67 için optimum koşullar, tasarımla şu şekilde tanımlanmıştır: IRA-67 için; 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklık, XAD-4 için; 994,70 mg L^{-1} asit

konsantrasyonu, 0,05 g adsorban miktarı ve 301,2 K sıcaklık, A-21 için; 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban miktarı ve 300,2 K sıcaklık, AC için; 994,70 mg L^{-1} asit konsantrasyonu, 0,08 g adsorban ve 299,2 K sıcaklık. Değişkenlerin optimizasyonundan sonra, güvenilirliği doğrulamak için son bir test yapıldı ve hatanın % 2'den az olduğu bulundu.

5.2. REAKTİF EKSTRAKSİYON TARTIŞMA VE SONUÇ

5.2.1. TOPO İLE OPTİMİZASİYON SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

5.2.2.TOPO/izobütanol sisteminin sonuçlarının tartışılması

Optimum koşulları belirlemek ve önerilen modelin anlamlılığını kontrol etmek için ANOVA testi uygulanmıştır [90]. İstatistiksel parametrelerden, model F değeri ve p değeri, modelin istatistiksel olarak anlamlı olup olmadığını gösterir. Modelin F değeri 173,63' tür ve modelin p değeri 0,0001' den küçüktür, bu da önerilen modelin anlamlı olduğunu gösterir (Tablo 4.17). F değerleri yüksek ve p değerleri 0,05 'ten küçük olan model terimleri önemlidir. ANOVA tablosundan lineer terimlerden A, B ve C' nin, etkileşimli terimlerden BC'nin ve ikinci dereceden terimlerden B^2'nin p değerlerinin 0,05'ten küçük olması nedeniyle önemli olduğu görülmektedir. B (TOPO miktarı), en yüksek F değerine sahip olduğu için en önemli model terimidir. P değerleri 0,05' ten büyük olan model terimleri denklemden çıkarılmış ve denklemin son hali aşağıdaki gibi yazılmıştır:

$$Y = +96,17+0,29A+3,13B-0,93C+0,33BC-1,08B^2 \quad (35)$$

Korelasyon katsayısı (R^2) değeri 0,99 olup, oluşturulan polinom modelinin deneysel verilere iyi uyduğu görülmektedir. R^2_{Adj} (0,98) değerinin R^2 değerine oldukça yakın olması deneysel verilerin önerilen model tarafından başarılı bir şekilde sunulduğunu göstermektedir. Tasarımdan elde edilen istatistiksel parametreler ANOVA tablosunun sonunda verilmiştir. Önemli istatistiksel parametreler yeterli kesinlik (AP), kareler toplamı (SS), standart sapma (STD) ve varyasyon katsayısıdır (% C.V.). STD ve % C.V. değerleri kesinlik derecesini gösterir. % C.V. değerinin %10' dan küçük olması modelin tekrarlanabilir olduğu anlamına gelir. % C.V. değeri 0,25 olduğundan model tekrarlanabilirdir. Daha düşük standart sapma değeri modelin uygunluğu için önemlidir. Daha düşük standart sapma değeri önerilen modelin yeterliliğini ve doğruluğunu gösterir [92, 93].

Yüzey yanıt grafikleri, sayısal parametreler ile yanıt arasındaki ilişkiyi incelemek için çizilen model denkleminin grafiksel temsilidir. Bir parametreyi merkez noktasında sabit tutarken iki parametrenin etkileşimlerini değerlendirmek için kontur grafikleri çizilir.

PCA konsantrasyonu ile TOPO miktarı arasındaki ilişki Şekil 4.13a' da verilmiştir. TOPO miktarındaki artışın, tüm başlangıç PCA konsantrasyonlarında ekstraksiyon verimliliğini desteklediği şekilden açıktır. Maksimum asit-özütleyici etkileşimlerinden kaynaklanan maksimum asit konsantrasyonu ve TOPO miktarında en yüksek özütleme verimliliğine ulaşılmıştır. Görünüşe göre, ekstraktan konsantrasyonu arttıkça daha fazla asit molekülü ekstrakte edilebilmiştir. Ayrıca, tüm farklı TOPO miktarlarında, artan PCA konsantrasyonu, TOPO tarafından ekstrakte edilecek daha fazla asit molekülünün mevcudiyeti nedeniyle verimi arttırmıştır.

Şekil 4.13b' den görüldüğü gibi, sıcaklıktaki artış, tüm PCA konsantrasyonlarında ekstraksiyon verimini arttırmamıştır. Görünüşe göre, sıcaklığın artması ile asit ve özütleyici moleküllerin hareketliliğinin arttı, ve bu da asit ve özütleyici molekülleri arasındaki kompleks oluşumunu azalttı.

TOPO miktarındaki artış, çalışılan tüm sıcaklıklarda ekstraksiyon verimliliğini arttırdı (Şekil 4.13c). Açıkça, özütleyici miktarı arttıkça daha fazla asit molekülü özütleyici moleküllerle kompleks oluşturabildi. Bununla birlikte, tüm farklı özütleyici miktarlarında, sıcaklıktaki artış ile termal enerji artmış, ve bu da ekstraksiyon verimini düşürmüştür.

5.2.3. TOPO/etil metil keton sisteminin sonuçlarının tartışması

Deneysel sonuçlar ANOVA testi ile değerlendirildi (Tablo 4.19). Modelin F değeri 666,23 olup, modelin p değerinin 0,0001'den küçük olması modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. ANOVA tablosundan, A teriminin (PCA konsantrasyonu) en önemli faktör olduğu açıktır. Çünkü A parametresi parametreler arasında en yüksek F değerine sahiptir. Tüm doğrusal terimler (A, B ve C) yanıt için önemlidir. AB, etkileşimli terimlerden tek önemli olanıdır. A^2 ve B^2, ikinci dereceden terimlerden önemli olanlardır. P değeri 0,05'ten büyük olan terimler polinom denkleminden çıkarılarak denklemin son hali aşağıdaki gibi yazılmıştır:

$$Y = +80,79+12,15A+8,16B+0,57C-2,94AB-5,70A^2-1,62B^2 \quad (36)$$

R^2, R^2_{adj} ve R^2_{pre} sırasıyla 0,99 , 0,99 ve 0,98'dir. R^2_{adj} ve R^2_{pre} arasındaki fark 0,2' den küçüktür ve bu değerlerin birbiriyle uyumlu olduğunu gösterir. Standart sapma ve % C.V. değerlerinin sırasıyla 0,56 ve 0,73 olması önerilen modelin tekrarlanabilir, güvenilir ve yeterli olduğunu göstermektedir.

Tüm sabit asit konsantrasyonlarında, TOPO miktarındaki artış ekstraksiyon verimini desteklemiştir (Şekil 4.14a). Ayrıca, tüm sabit TOPO miktarlarında PCA konsantrasyonundaki artış ekstraksiyon verimini desteklemiştir. Açıkçası, artan TOPO miktarı ve asit konsantrasyonu, moleküller arasındaki etkileşimleri hızlandırmıştır ve böylece kompleks oluşumu artmıştır. Maksimum ekstraksiyon verimine 0,03 mol kg^{-1} asit konsantrasyonunda ve % 50 v/v TOPO miktarında ulaşılmıştır.

PCA konsantrasyonundaki artış, TOPO tarafından ekstrakte edilecek daha fazla asit molekülünün mevcudiyeti nedeniyle çalışılan tüm sıcaklık seviyelerinde ekstraksiyon verimini arttırmıştır (Şekil 4.14b).

TOPO miktarındaki artış, çalışılan tüm sıcaklık seviyelerinde ekstraksiyon verimini arttırmıştır (Şekil 4.14c). Literatürdeki reaktif ekstraksiyon çalışmalarında da ekstraktan miktarı arttıkça daha fazla asit molekülü ekstrakte edilmiştir [101].

5.2.4. TOPO/propil asetat sisteminin sonuçlarının tartışması

Tablo 4.21, TOPO/propil asetat sisteminin ANOVA sonuçlarını göstermektedir. Modelin F değeri 117,20'dir. Modelin p değeri 0,0001' den küçüktür, ve bu durum da önerilen modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. ANOVA tablosundan da görüldüğü gibi, B (TOPO miktarı) en önemli model terimidir. Önemli terimler lineer terimlerden B ve C, etkileşimli terimlerden AB ve AC ve son olarak ikinci dereceden terimlerden A^2, B^2 ve $C^{2'}$ dir. Polinom denkleminin son hali aşağıdaki gibi yazılmıştır:

$$Y= +95,91+3,06B-1,37C+1,31AB-3,20AC-1,33A^2-1,26B^2-3,41C^2 \quad (37)$$

R^2, R^2_{adj} ve R^2_{pre} değerleri sırasıyla 0,99 , 0,98 ve 0,89'dur. R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin birbirine yakın olması modelin güvenilirliğini doğrulamıştır. STD ve % C.V. değerleri sırasıyla 0,44 ve 0,48'dir. STD. ve % C.V. değerleri modelin doğru, güvenilir ve tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir.

Maksimum ekstraksiyon verimine, daha fazla asit ve ekstraktan molekülünün mevcudiyeti nedeniyle en yüksek TOPO miktarında ve en yüksek asit konsantrasyonunda ulaşılmıştır (bkz. Şekil 4.15a). Tüm başlangıç asit konsantrasyonlarında TOPO miktarının artışı, literatür çalışmaları ile uyumlu olarak ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkilemiştir [31].

Sıcaklıktaki artış, ekstraksiyon verimini arttırmamıştır. Oda sıcaklığında (298,2 K) ve 0,03 mol kg^{-1} asit konsantrasyonunda maksimum ekstraksiyon verimliliğine ulaşılmıştır (Şekil 4.15b).

TOPO miktarındaki artış, ekstraksiyon verimini arttırmıştır (bkz. Şekil 4.15c). Öte yandan, sıcaklığın 298,2 K' den 308,2 K' e yükseltilmesinin, ekstraksiyon verimini önemli ölçüde değiştirmediği görülür. Bununla birlikte, sıcaklığın 308,2 K' den 318,2 K'e çıkartılması, incelenen tüm TOPO miktarlarında ekstraksiyon verimini düşürmüştür, bu durum muhtemelen termal enerjideki artışa bağlı olarak asit ve ekstraktan kompleksleri arasındaki bağ kopmasından kaynaklanmaktadır.

Optimum koşulların belirlenmesi proses başarısı ve ekonomi açısından önemlidir. TOPO/bütanol sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşulları altında (0,02 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 50 v/v TOPO miktarı ve 298,2 K sıcaklık) % 98,91 olmuştur. TOPO/etil metil keton sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşulları altında (0,028 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 50 v/v TOPO miktarı ve 312,2 K sıcaklık) % 91,09 olmuştur. TOPO/propil asetat sisteminin maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşulları altında (0,029 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 48,51 v/v TOPO miktarı ve 301,2 K sıcaklık) % 99,05 olmuştur. Tahmin edilen değerlerin doğruluğunu teyit etmek için bir doğrulama çalışması yapılmıştır ve ekstraksiyon verimi sonuçları tahmin edilen değerlerle yakın bulunmuştur (hata 0,02' den az çıkmıştır).

Görünüşe göre propil asetat, oluşan asit-özütleyici kompleksini çözmede ve stabilize etmede en başarılı çözücüdür. Propil asetat ilk sırada yer almış, ardından sırasıyla bütanol ve etil metil keton gelmiştir. Ekstraksiyon verimi ile çözücü özellikleri (dipolar moment, E_T parametresi, dielektrik sabiti, kırılma indisi, kaynama noktası, yoğunluk ve moleküler kütle) arasındaki ilişkiyle ilgili birkaç çalışma yapılmıştır. Ancak henüz pratik bir korelasyon kurulamamıştır [102].

5.2.5. DOA İLE OPTİMUM SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

5.2.6. DOA/izobütil metil keton sisteminin sonuçlarının tartışılması

ANOVA testi tipik olarak, değişkenler ve yanıt arasındaki ilişkinin yanı sıra regresyon modelinin istatistiksel önemini değerlendirmek için kullanılır [94]. Model F değeri (43,35) ve model p değeri (0,0001'den az), analiz edilen modelin anlamlı olduğunu göstermiştir (Tablo 4.23). P değerleri 0,05' ten küçük olan model terimleri önemli model terimleridir. Öte yandan, p değeri 0,05' ten büyük olan model terimleri önemsiz model terimleridir ve bu nedenle polinom model denkleminden çıkarılabilirler. B terimi (DOA miktarı) en yüksek F değerine sahiptir ve bu nedenle yanıtı etkileyen en önemli terimdir [95]. Yanıt için yalnızca A, B ve C doğrusal terimlerinin önemli olduğu bulunmuştur. Böylece, model denklemi şu şekilde yazılmıştır;

$$Y= +89,96 +2,59A-2,70B-1,51C \quad (38)$$

Modelden elde edilen korelasyon katsayısı (% C.V.), standart sapma (STD) ve yeterli kesinlik (AP) gibi istatistiksel parametreler ANOVA tablosunun sonuna yazılmıştır (Tablo 4.24). AP, sinyal-gürültü oranını ölçer ve 4'den büyük olması arzu edilir. AP değeri 13,57 olup, modelin yeterliliğini göstermiştir. STD ve % C.V. değerleri, önerilen modelin [103] yüksek kesinlik ve güvenilirliğini doğrulamaktadır.

Diğer bağımsız değişkeni merkez noktasında sabit tutarken, diğer iki bağımsız değişken arasındaki ilişkiyi ve bu değişkenlerin yanıt üzerindeki etkisini incelemek için kontur grafikleri çizilmiştir [94].

Tüm DOA konsantrasyonlarında, asit konsantrasyonundaki artış ekstraksiyon verimini arttırmıştır. Bu durum ekstrakte edilecek daha fazla asit molekülünün mevcudiyeti ile açıklanabilir (Şekil 4.16a). Öte yandan, artan DOA miktarı ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Görünüşe göre, DOA miktarındaki artış, organik fazın viskozitesini arttırmış, bu da çözücünün çözme kabiliyetini azaltmıştır. Ayrıca gereksiz ekstraktan kullanımı proses maliyetini arttırır. Bu nedenle ekstraktan miktarı organik fazda optimum seviyede tutulmalıdır.

Şekil 4.16b ile, DOA miktarı ve sıcaklığının verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. DOA miktarındaki artış, çalışılan tüm sıcaklık seviyelerinde ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum organik fazın viskozitesindeki artışla açıklanabilir.

Şekil 4.16c, PCA konsantrasyonu ve sıcaklığının etkileşimlerini inceler. Açıkça, tüm PCA konsantrasyonlarında, sıcaklıktaki artış, ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Oda sıcaklığında (298,2 K) ve 0,03 mol kg^{-1} asit konsantrasyonunda maksimum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Bu durum, kompleks oluşumunun ekzotermik doğasından kaynaklanabilir.

5.2.7. DOA/propil asetat sisteminin sonuçlarının tartışması

Modelin uygunluğu ANOVA tablosu ile kontrol edilmiştir (Tablo 4.26). ANOVA tablosundan görüldüğü gibi, model F değeri (388,27) ve model p değeri (0,001'den küçük), modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ifade eder. Lineer terimlerden A ve B, etkileşimli terimlerden AB ve BC ve son olarak ikinci dereceden terimlerden A^2, B^2 ve C^2 önemli model terimleridir. A terimi (PCA konsantrasyonu), en yüksek F değerine sahip olduğu için en önemli model terimidir. Böylece, anlamlı terimler son model denklemde şu şekilde yazılmıştır;

$$Y= +70,14+12,48A-4,37B-1,07AB-2,56BC-3,87A^2+1,58B^2-1,12C^2 \quad (39)$$

Korelasyon katsayısı (R^2) 0,99 değeri, tahmin edilen polinom modelinin deneysel verilere iyi uyduğunu gösterdi. R^2_{pre} ,R^2 ve R^2_{adj} değerlerinin birbirine yakın olması deneysel verilerin modelle iyi bir şekilde sunulduğunu doğrulamıştır. R^2 ve R^2_{adj} birbirine yakındır, bu da modelin güvenilirliği için iyidir. AP oranı 66,88 olup, yeterli bir hassasiyet göstermektedir. STD değeri 0,66 olup, modelin uygunluğunu teyit etmektedir.

Şekil 4.17a, DOA miktarı ve PCA konsantrasyonunun etkileşimli etkilerini inceler. Organik fazda en yüksek ekstraksiyon verimi 0,03 mol kg^{-1} asit konsantrasyonunda ve % 10 v/v TOPO miktarında elde edilmiştir. Artan PCA konsantrasyonu, çalışılan tüm DOA miktarlarında ekstraksiyon verimliliğini arttırmıştır. Bununla birlikte, artan DOA miktarı, ekstraksiyon verimini önemli ölçüde artırmamıştır. Dolayısıyla organik fazda işlem maliyeti açısından DOA miktarı %10 v/v'de tutulmalıdır.

Şekil 4.17b üzerinde, PCA konsantrasyonunun ve sıcaklığın yanıt üzerindeki etkileri incelenmiştir. PCA konsantrasyonundaki artış, ekstraksiyon verimini keskin bir şekilde artırmıştır. Maksimum ekstraksiyon verimine 308,2 K ve 0,03 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Sıcaklıktaki daha fazla artış ekstraksiyon verimini olumsuz

etkilemiştir. Bu durumun sebebi sıcaklık artışı ile birlikte termal enerjideki artışa bağlı olarak asit ve özütleyici moleküller arasındaki bağın kopmasından kaynaklanır.

Şekil 4.17c, sıcaklık ve DOA miktarının cevap üzerindeki etkisi görülmektedir. Görüldüğü gibi, maksimum ekstraksiyon verimi % 10 v/v DOA miktarında elde edilmiştir. DOA miktarındaki daha fazla artış, organik fazın viskozitesindeki ve yoğunluğunu artırdığından verimi düşürmüştür.

5.2.8. DOA/linalool sisteminin sonuçlarının tartışılması

ANOVA tablosu (Tablo 4.28) önerilen modelin istatistiksel önemini değerlendirmek için kullanıldı. Model F değeri (26,48) ve p değeri (0,001'den az), modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterdi. Yalnızca A, B ve C doğrusal terimleri anlamlı model terimleridir. Model terimi A (PCA konsantrasyonu), aralarında en yüksek F değerine sahip olduğu için en önemli model terimidir. Anlamsız model terimleri denklemden çıkarılmış ve son denklem şu şekilde yazılmıştır;

$$Y= +71,19+8,60A-1,74B-1,35C \quad (40)$$

STD değeri 2,82 olup modelin uygunluğunun iyi olduğunu göstermektedir. % C.V. değeri (% 3,96) %10' dan azdır, bu da modelin tekrarlanabilir olduğu anlamına gelir. Tablo 4.27' de sunulan tüm istatistiksel veriler, önerilen modelin yeterliliğini ve doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Şekil 4.18a, DOA miktarının ve PCA konsantrasyonunun ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. İncelenen tüm DOA miktarlarında, 0,03 mol kg^{-1} asit konsantrasyonu ile maksimum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır. Maksimum asit konsantrasyonunda ise DOA miktarındaki artış, ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum ekstraktan konsantrasyonundaki artış ile birlikte organik fazın yoğunluğundaki, viskozitesindeki ve yüzey gerilimindeki artıştan kaynaklanır.

Şekil 4.18b, sıcaklık ve DOA miktarının etkisini inceler. Artan DOA miktarı, çalışılan tüm sıcaklık seviyelerinde ekstraksiyon verimini biraz azaltmıştır. Proses ekonomisi ve maliyeti düşünüldüğünde, organik fazda miktarlarda DOA kullanımına gerek yoktur.

Şekil 4.18c, PCA konsantrasyonunun ve sıcaklığının etkilerini göstermektedir. İncelenen tüm sıcaklık seviyelerinde, PCA konsantrasyonundaki artış, ekstraksiyon verimini keskin bir şekilde

arttırmıştır. PCA'nın 0,03 mol kg^{-1} konsantrasyonunda, sıcaklıktaki artış, ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu durum, H-bağı oluşumlarının ve asit ile özütleyici moleküller arasındaki iyon-çifti etkileşimlerin ekzotermik doğası ile açıklanabilir.

Büyük ölçekli uygulamalar için optimum koşulların belirlenmesi süreç ekonomisi açısından önemlidir. Optimum koşullar Box-Behnken tasarımı ile belirlenmiştir. DOA/izobütil metil keton sistemi ile elde edilen maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşullar altında (0,027 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 10,55 v/v DOA miktarı ve 299,2 K sıcaklık) % 95,84 olmuştur. DOA/propil asetat sistemi ile elde edilen maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşullar altında (0,03 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 10 v/v DOA miktarı ve 314,2 K sıcaklık) % 86,73 olmuştur. DOA/linalool sistemi ile elde edilen maksimum ekstraksiyon verimi optimum koşullar altında (0,029 mol kg^{-1} PCA konsantrasyonu, % 11,63 v/v DOA miktarı ve 298,2 K sıcaklık) % 81,71 olmuştur. Öngörülen değerler deneysel olarak doğrulanmış ve modelin tahmin ettiği değerler ile deneysel çalışmaların sonuçlarının arasındaki farkın önemsiz olduğu görülmüştür (0,02'den az).

En yüksek ekstraksiyon verimi izobütil metil keton ile elde edilmiştir, bunu sırasıyla propil asetat ve linalool izlemiştir. Dipol momenti, E_T parametresi, dielektrik sabiti, kırılma indisi, kaynama noktası ve moleküler kütle gibi çözücü özelliklerinin, ekstraksiyon verimi üzerinde bir etkisinin olup olmadığı birçok araştırmacı tarafından test edilmiştir [103]. Daha yüksek dipol moment ve E_T parametresine sahip çözücülerin daha fazla asit-özütleyici kompleksi çözebildiği birkaç çalışma ile rapor edilmiştir [103]. Bununla birlikte, henüz pratik bir korelasyon kurulamamıştır.

5.2.9. TOPO İLE TERMODİNAMİK SONUÇLARININ TARTIŞMASI

Sonuçlar Tablo 4.22' de yazılmıştır. Tablo 4.22' den, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıkların asit ve ekstraktan molekülleri arasındaki bağları kopardığı için ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkilediği açıkça görülmektedir. Negatif ΔH^0 değerleri bu reaktif ekstraksiyon işlemlerinin ekzotermik doğasını, negatif ΔS^0 değerleri ise kompleks oluşumlardan dolayı sistemin düzenindeki artışa işaret etmektedir. Araştırmacılar, tri-oktilamin ile PCA reaktif ekstraksiyonu üzerindeki sıcaklık etkisini incelemiş ve benzer sonuçlar bulmuştur [9].

5.2.10. DOA İLE TERMODİNAMİK SONUÇLARININ TARTIŞMASI

Sonuçlar Tablo 4.29'da yazılmıştır. Pozitif ΔH^0 değerleri, reaksiyonların endotermik yapısını ortaya çıkarmıştır. Buradan, sıcaklıktaki artışın ekstraksiyon verimini olumlu yönde etkilediği görülür. Son olarak, pozitif ΔS^0 değerleri daha az düzenli durumlara geçişi göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. Carraher JM, Matthiesen JE, Tessonnier JP (2016) Comments on “Thermodynamics of cis,cis-muconic acid solubility in various polar solvents at low temperature range.” J Mol Liq 224:420–422. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.125

2. Xie NZ, Liang H, Huang RB, Xu P (2014) Biotechnological production of muconic acid: Current status and future prospects. Biotechnol Adv 32:615–622. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.001

3. Antony FM, Wasewar KL (2018) Separation of Protocatechuic Acid Using Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in Isobutyl Acetate, Toluene, and Petroleum Ether. J Chem Eng Data 63:587–597. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00797

4. Kakkar S, Bais S (2014) A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. ISRN Pharmacol 2014:1–9. https://doi.org/10.1155/2014/952943

5. Antony FM, Wasewar KL (2018) Reactive separation of protocatechuic acid using Tri-n-octyl amine and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Methyl isobutyl ketone. Sep Purif Technol 207:99–107. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.037

6. Semaming Y, Pannengpetch P, Chattipakorn SC, Chattipakorn N (2015) Pharmacological properties of protocatechuic acid and its potential roles as complementary medicine. Evidence-based Complement Altern Med 2015:. https://doi.org/10.1155/2015/593902

7. Kakkar S, Bais S (2014) A Review on Protocatechuic Acid and Its Pharmacological Potential. ISRN Pharmacol 2014:1–9. https://doi.org/10.1155/2014/952943

8. De BS, Wasewar KL, Dhongde VR, et al (2018) Experimental and modeling of reactive separation of protocatechuic acid. Chem Eng Res Des 132:593–605. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.054

9. Antony FM, Wasewar KL (2020) Effect of temperature on equilibria for physical and reactive extraction of protocatechuic acid. Heliyon 6:e03664. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03664

10. Antony FM, Wasewar KL (2018) Reactive separation of protocatechuic acid using Tri-n-octyl amine and Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in Methyl isobutyl ketone. Sep Purif Technol 207:99–107. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.037

11. Antony FM, Wasewar KL (2018) Separation of Protocatechuic Acid Using Di-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in Isobutyl Acetate, Toluene, and Petroleum Ether. J Chem Eng Data 63:587–597. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00797

12. Antony FM, Wasewar K (2020) Reactive extraction: a promising approach to separate protocatechuic acid. Environ Sci Pollut Res 27:27345–27357.

https://doi.org/10.1007/s11356-019-06094-x

13. Xie X, Wei F, Chen L, Wang S (2015) Preparation of molecularly imprinted polymers based on magnetic nanoparticles for the selective extraction of protocatechuic acid from plant extracts. J Sep Sci 38:1046–1052. https://doi.org/10.1002/jssc.201401142

14. Bi W, Tian M, Row KH (2012) Separation of phenolic acids from natural plant extracts using molecularly imprinted anion-exchange polymer confined ionic liquids. J Chromatogr A 1232:37–42. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.08.054

15. Pei-hua ZDW (2011) Study on the Extraction Technology of Protocatechuic Acid from Syringa oblata Lindl . Leaves. 2:49–51

16. Yang YC, Wei MC, Huang TC, Lee SZ (2013) Extraction of protocatechuic acid from Scutellaria barbata D. Don using supercritical carbon dioxide. J Supercrit Fluids 81:55–66. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.04.007

17. Pan Y, Zhang L, Chen G (2001) Separation and determination of protocatechuic aldehyde and protocatechuic acid in Salivia miltorrhrza by capillary electrophoresis with amperometric detection. Analyst 126:1519–1523. https://doi.org/10.1039/b009760h

18. Hernández-Borges J, Borges-Miquel T, González-Hernández G, Rodríguez-Delgado MA (2005) Rapid separation of antioxidants in food samples by coelectroosmotic CE. Chromatographia 62:271–276. https://doi.org/10.1365/s10337-005-0622-8

19. Pan XR, Li WW, Huang L, et al (2018) Recovery of high-concentration volatile fatty acids from wastewater using an acidogenesis-electrodialysis integrated system. Bioresour Technol 260:61–67. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.083

20. Li J, Ye B (2021) Bioresource Technology Metabolic engineering of Pseudomonas putida KT2440 for high-yield production of protocatechuic acid. Bioresour Technol 319:124239. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124239

21. Guo X, Wang X, Chen T, et al (2020) Comparing E. coli mono-cultures and co-cultures for biosynthesis of protocatechuic acid and hydroquinone. Biochem Eng J 156:107518. https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107518

22. Li H, Hu X, Zhang Y, et al (2015) High-capacity magnetic hollow porous molecularly imprinted polymers for specific extraction of protocatechuic acid. J Chromatogr A 1404:21–27. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.038

23. Liu J, Meng C guang, Yan Y hua, et al (2016) Protocatechuic acid grafted onto chitosan: Characterization and antioxidant activity. Int J Biol Macromol 89:518–526. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.089

24. Scelfo S, Pirone R, Russo N (2016) Thermodynamics of cis,cis-muconic acid solubility in various polar solvents at low temperature range. J Mol Liq 222:823–827. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.129

25. Vardon DR, Rorrer NA, Salvachúa D, et al (2016) *cis,cis*-Muconic acid: Separation and catalysis to bio-adipic acid for nylon-6,6 polymerization. Green Chem 18:3397–3413. https://doi.org/10.1039/c5gc02844b

26. Becker J, Kuhl M, Kohlstedt M, et al (2018) Metabolic engineering of Corynebacterium glutamicum for the production of *cis,cis*-muconic acid from lignin. Microb Cell Fact 17:1–14. https://doi.org/10.1186/s12934-018-0963-2

27. Gorden J, Zeiner T, Sadowski G, Brandenbusch C (2016) Recovery of *cis,cis*-muconic acid from organic phase after reactive extraction. Sep Purif Technol 169:1–8. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.05.032

28. Gorden J, Zeiner T, Brandenbusch C (2015) Reactive extraction of *cis,cis*-muconic acid. Fluid Phase Equilib 393:78–84. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.02.030

29. Demir Ö, Gök A, Uslu H, Kırbaşlar Şİ (2021) Reactive extraction of cis,cis-muconic acid from aqueous solution using phosphorus-bonded extractants, tri-n-octylphosphineoxide and tri-n-butyl phosphate: Equilibrium and thermodynamic study. Sep Purif Technol 272:. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118899

30. López-Garzón CS, Straathof AJJ (2014) Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. Biotechnol Adv 32:873–904. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.04.002

31. Lalikoglu M (2021) Mg-al layered double hydroxide (Ldh) as an adsorbent for removal of itaconic acid from aqueous solutions: Equilibrium and kinetic study. J Turkish Chem Soc Sect A Chem 8:10–116. https://doi.org/10.18596/jotcsa.790865

32. Dedecan T, Baylan N, İnci İ (2022) Synthesis, characterization and application of calcium peroxide nanoparticles as a novel adsorbent for removal of malic acid from aqueous solutions. Chem Phys Lett 797:. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139581

33. Yalçın Ö, Baylan N, Çehreli S (2020) An antiparkinsonism drug entacapone removal from water onto Amberlite IRA-67: kinetic, thermodynamics, optimisation studies and determination by Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC). Int J Environ Anal Chem 00:1–20. https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1849665

34. Roy S, Olokede O, Wu H, Holtzapple M (2021) In-situ carboxylic acid separation from mixed-acid fermentation of cellulosic substrates in batch culture. Biomass and Bioenergy 151:106165. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106165

35. Wang W, Maimaiti A, Shi H, et al (2019) Adsorption behavior and mechanism of emerging perfluoro-2-propoxypropanoic acid (GenX) on activated carbons and resins. Chem Eng J 364:132–138. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.153

36. Yousuf A, Bonk F, Bastidas-Oyanedel JR, Schmidt JE (2016) Recovery of carboxylic acids produced during dark fermentation of food waste by adsorption on Amberlite IRA-67 and activated carbon. Bioresour Technol 217:137–140. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.035.

37. Víctor-Ortega MD, Ochando-Pulido JM, Martínez-Férez A (2016) Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies. Sep Purif Technol 160:136–144. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.023.

38. Hubicki Z, Wołowicz A (2009) Adsorption of palladium(II) from chloride solutions on Amberlyst A 29 and Amberlyst A 21 resins. Hydrometallurgy 96:159–165. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.10.002

39. Ozdemir S, Kılınç E, Acer Ö, Soylak M (2021) Simultaneous preconcentrations of Cu(II), Ni(II), and Pb(II) by SPE using E. profundum loaded onto Amberlite XAD-4. Microchem J 171:. https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106758

40. Sharma S, Rajesh N (2016) Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin. Chem Eng J 283:999–1008. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.061

41. Li C, Xu M, Sun X, et al (2013) Chemical modification of Amberlite XAD-4 by carbonyl groups for phenol adsorption from wastewater. Chem Eng J 229:20–26. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.090

42. Sharififard H, Soleimani M, Ashtiani FZ (2012) Evaluation of activated carbon and bio-polymer modified activated carbon performance for palladium and platinum removal. J Taiwan Inst Chem Eng 43:696–703. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.04.007

43. Djilani C, Zaghdoudi R, Djazi F, et al (2015) Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon. J Taiwan Inst Chem Eng 53:112–121. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025

44. Hydari S, Sharififard H, Nabavinia M, Parvizi M reza (2012) A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. Chem Eng J 193–194:276–282. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.057

45. Greluk M, Hubicki Z (2009) Sorption of SPADNS azo dye on polystyrene anion exchangers: Equilibrium and kinetic studies. J Hazard Mater 172:289–297. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.007

46. Demir Ö, Gök A, Kırbaşlar Şİ (2022) Optimization of protocatechuic acid adsorption onto weak basic anion exchange resins: kinetic, mass transfer, isotherm, and thermodynamic study. Biomass Convers Biorefinery. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02573-3

47. Gholamiyan S, Hamzehloo M, Farrokhnia A (2020) RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamic studies. Sustain Chem Pharm 17:100309. https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100309

48. AL-Othman ZA, Ali R, Naushad M (2012) Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. Chem Eng J 184:238–247. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.048

49. Sharma S, Rajesh N (2016) Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin. Chem Eng J 283:999–1008. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.061

50. Ayawei N, Ebelegi AN, Wankasi D (2017) Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. J Chem 2017:. https://doi.org/10.1155/2017/3039817

51. Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, et al (2013) A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. World J Model Simul 9:243–254

52. Al-Ghouti MA, Da'ana DA (2020) Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. J Hazard Mater 393:122383. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383

53. Lalikoğlu M, Gök A, Gök MK, *Aşçı* YS (2015) Investigation of Lactic Acid Separation by Layered Double Hydroxide: Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics. J Chem Eng Data 60:3159–3165. https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00324

54. Zare-Dorabei R, Ferdowsi SM, Barzin A, Tadjarodi A (2016) Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2′-dipyridylamine: Central composite design optimization. Ultrason Sonochem 32:265–276. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.020

55. Gholamiyan S, Hamzehloo M, Farrokhnia A (2020) RSM optimized adsorptive removal of erythromycin using magnetic activated carbon: Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamic studies. Sustain Chem Pharm 17:100309. https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100309

56. Hassani A, Khataee A, Karaca S, et al (2015) Adsorption of two cationic textile dyes from water with modified nanoclay: A comparative study by using central composite design. J Environ Chem Eng 3:2738–2749. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.09.014

57. Wang S, Li P, Zhang X, et al (2017) Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using HxTiO3 ion sieve. Hydrometallurgy 174:21–28. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.09.009

58. Yao C, Zhu C (2020) A new method of characterizing mass transfer controlling mechanism in pollutant adsorption from aqueous solutions. J Mol Liq 301:112455. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112455

59. Girish CR, Murty VR (2016) Mass Transfer Studies on Adsorption of Phenol from Wastewater Using Lantana camara, Forest Waste. Int J Chem Eng 2016:. https://doi.org/10.1155/2016/5809505

60. Yakub E, Agarry SE, Omoruwou F, Owabor CN (2020) Comparative study of the batch adsorption kinetics and mass transfer in phenol-sand and phenol-clay adsorption systems. Part Sci Technol 38:801–811. https://doi.org/10.1080/02726351.2019.1616862

61. Samarghandi MR, Hadi M, Moayedi S, Askari FB (2009) Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon. Iran J Environ Heal Sci Eng 6:285–294

62. Xie X, Wei F, Chen L, Wang S (2015) Preparation of molecularly imprinted polymers based on magnetic nanoparticles for the selective extraction of protocatechuic acid from plant extracts. J Sep Sci 38:1046–1052. https://doi.org/10.1002/jssc.201401142

63. Yang YC, Wei MC, Huang TC, Lee SZ (2013) Extraction of protocatechuic acid from Scutellaria barbata D. Don using supercritical carbon dioxide. J Supercrit Fluids 81:55–66. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.04.007

64. Pan Y, Zhang L, Chen G (2001) Separation and determination of protocatechuic aldehyde and protocatechuic acid in Salivia miltorrhrza by capillary electrophoresis with amperometric detection. Analyst 126:1519–1523. https://doi.org/10.1039/b009760h

65. Pei-hua ZDW (2011) Study on the Extraction Technology of Protocatechuic Acid from Syringa oblata Lindl . Leaves. 2:49–51

66. Bi W, Tian M, Row KH (2012) Separation of phenolic acids from natural plant extracts using molecularly imprinted anion-exchange polymer confined ionic liquids. J Chromatogr A 1232:37–42. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.08.054

67. De BS, Wasewar KL, Dhongde VR, et al (2018) Experimental and modeling of reactive separation of protocatechuic acid. Chem Eng Res Des 132:593–605. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.054

68. Antony FM, Wasewar KL (2020) Reactive extraction: a promising approach to separate protocatechuic acid. Environ Sci Pollut Res 27:27345–27357. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06094-x

69. Li H, Hu X, Zhang Y, et al (2015) High-capacity magnetic hollow porous molecularly imprinted polymers for specific extraction of protocatechuic acid. J Chromatogr A 1404:21–27. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.038

70. Xie L, Guo J, Zhang Y, et al (2015) Novel molecular imprinted polymers over magnetic mesoporous silica microspheres for selective and efficient determination of protocatechuic acid in Syzygium aromaticum. Food Chem 178:18–25. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.01.069

71. Sarma J, Mahiuddin S (2014) Specific ion effect on the point of zero charge of α-alumina and on the adsorption of 3,4-dihydroxybenzoic acid onto α-alumina surface. Colloids

Surfaces A Physicochem Eng Asp 457:419–424. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.014

72. Liu J, Meng C guang, Yan Y hua, et al (2016) Protocatechuic acid grafted onto chitosan: Characterization and antioxidant activity. Int J Biol Macromol 89:518–526. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.089

73. Pan XR, Li WW, Huang L, et al (2018) Recovery of high-concentration volatile fatty acids from wastewater using an acidogenesis-electrodialysis integrated system. Bioresour Technol 260:61–67. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.083

74. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL, et al (2020) Experimental perspective for reactive separation of malonic acid using TBP in natural non-toxic solvents. J Ind Eng Chem 91:273–284. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.011

75. Antony FM, Wasewar KL (2020) Effect of temperature on equilibria for physical and reactive extraction of protocatechuic acid. Heliyon 6:e03664. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03664

76. De BS, Wasewar KL, Dhongde VR, et al (2018) Experimental and modeling of reactive separation of protocatechuic acid. Chem Eng Res Des 132:593–605. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.01.054

77. Pandey S, Kumar S (2020) Reactive extraction of gallic acid from aqueous solution with Tri-n-octylamine in oleyl alcohol: Equilibrium, Thermodynamics and optimization using RSM-rCCD. Sep Purif Technol 231:115904. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115904

78. Alexandri M, Vlysidis A, Papapostolou H, et al (2019) Downstream separation and purification of succinic acid from fermentation broths using spent sulphite liquor as feedstock. Sep Purif Technol 209:666–675. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.061

79. Kurzrock T, Weuster-Botz D (2011) New reactive extraction systems for separation of bio-succinic acid. Bioprocess Biosyst Eng 34:779–787. https://doi.org/10.1007/s00449-011-0526-y

80. Hasret E, Kırbaşlar ŞI, Uslu H (2018) Extraction of Citric Acid and Maleic Acid from Their Aqueous Solutions Using a Phosphorus-Bonded Extractant, Tri-n-octylphosphineoxide, and a Secondary Amine, Dioctylamine. J Chem Eng Data 63:39–48. https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00562

81. Uslu H, Hasret E, Kırbaşlar Şİ (2019) Extraction of Propionic Acid from Aqueous Solutions Using Tri- n-octylphosphine Oxide and Dioctylamine in Different Solvents. J

Chem Eng Data 64:4369–4375. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00447

82. Kaur G, Elst K (2014) Development of reactive extraction systems for itaconic acid: A step towards in situ product recovery for itaconic acid fermentation. RSC Adv 4:45029–45039. https://doi.org/10.1039/c4ra06612j

83. Uslu H, Hasret E, Kırbaşlar ŞI (2018) Recovery of Lactic Acid from Dilute Aqueous Solutions Using a Binary Mixture of Tri- n -octylphosphine Oxide (TOPO) or Dioctylamine (DOA) with Different Solvents. J Chem Eng Data 63:4801–4806. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00857

84. Hasret E, Kırbaşlar ŞI, Uslu H (2019) Comparison of Extractability of Oxalic Acid from Dilute Aqueous Solutions Using Dioctylamine and Trioctylphosphine Oxide. J Chem Eng Data 64:1275–1280. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01155

85. Brouwer T, Blahusiak M, Babic K, Schuur B (2017) Reactive extraction and recovery of levulinic acid, formic acid and furfural from aqueous solutions containing sulphuric acid. Sep Purif Technol 185:186–195. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.036

86. Hasret E, Kırbaşlar ŞI, Uslu H (2019) Comparison of Extractability of Oxalic Acid from Dilute Aqueous Solutions Using Dioctylamine and Trioctylphosphine Oxide. J Chem Eng Data 64:1275–1280. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01155

87. Kumar S, Babu B V. (2009) Extraction of pyridine-3-carboxylic acid using 1-dioctylphosphoryloctane (TOPO) with different diluents: Equilibrium studies. J Chem Eng Data 54:2669–2677. https://doi.org/10.1021/je900205h

88. Datta D, Kumar S, Wasewar KL, Babu B V. (2012) Comparative Study on Reactive Extraction of Picolinic Acid with Six Different Extractants (Phosphoric and Aminic) in Two Different Diluents (Benzene and Decan-1-ol). Sep Sci Technol 47:997–1005. https://doi.org/10.1080/01496395.2011.638961

89. Keshav A, Wasewar KL, Chand S (2008) Equilibrium and kinetics of the extraction of propionic acid using tri-n-octylphosphineoxide. Chem Eng Technol 31:1290–1295. https://doi.org/10.1002/ceat.200700490

90. Evlik T, Aşçı YS, Baylan N, et al (2022) Reactive separation of malic acid from aqueous solutions and modeling by artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM). J Dispers Sci Technol 43:221–230. https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1838920

91. Kumar A, Thakur A (2019) Parametric optimization of green synergistic reactive extraction of lactic acid using trioctylamine, Aliquat-336, and butan-2-ol in sunflower oil by response surface methodology. Chem Eng Commun 206:1072–1086. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1544898

92. Inyang VM, Lokhat D (2020) Reactive extraction of propionic acid using trioctylamine in 1–decanol by response surface methodology optimization technique. Int J Low-

Carbon Technol 15:171–179. https://doi.org/10.1093/ijlct/ctz069

93. Türk FN, Çehreli S, Baylan N (2021) Reactive Extraction of Monocarboxylic Acids (Formic, Acetic, and Propionic) Using Tributyl Phosphate in Green Solvents (Cyclopentyl Methyl Ether and 2-Methyltetrahydrofuran). J Chem Eng Data 66:130–137. https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00486

94. Kumar A, Thakur A (2019) Parametric optimization of green synergistic reactive extraction of lactic acid using trioctylamine, Aliquat-336, and butan-2-ol in sunflower oil by response surface methodology. Chem Eng Commun 206:1072–1086. https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1544898

95. Marchitan N, Cojocaru C, Mereuta A, et al (2010) Modeling and optimization of tartaric acid reactive extraction from aqueous solutions: A comparison between response surface methodology and artificial neural network. Sep Purif Technol 75:273–285. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.016

96. Antony FM, Wasewar KL (2020) Effect of temperature on equilibria for physical and reactive extraction of protocatechuic acid. Heliyon 6:e03664. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03664

97. Demir Ö, Gök A, Kırbaşlar Şİ (2022) Optimization of protocatechuic acid adsorption onto weak basic anion exchange resins: kinetic, mass transfer, isotherm, and thermodynamic study. Biomass Convers Biorefinery. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02573-3

98. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL (2019) Experimental Study on Reactive Extraction of Malonic Acid with Validation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. J Chem Eng Data 64:1072–1084. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00972

99. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL, et al (2020) Experimental perspective for reactive separation of malonic acid using TBP in natural non-toxic solvents. J Ind Eng Chem 91:273–284. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.011

100. Evlik T, Aşçı YS, Baylan N, et al (2022) Reactive separation of malic acid from aqueous solutions and modeling by artificial neural network (ANN) and response surface methodology (RSM). J Dispers Sci Technol 43:221–230. https://doi.org/10.1080/01932691.2020.1838920

101. Pandey S, Kumar S (2020) Reactive extraction of gallic acid from aqueous solution with Tri-n-octylamine in oleyl alcohol: Equilibrium, Thermodynamics and optimization using RSM-rCCD. Sep Purif Technol 231:115904. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115904

102. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL (2019) Experimental Study on Reactive Extraction of Malonic Acid with Validation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00972

103. Dhongde VR, De BS, Wasewar KL (2019) Experimental Study on Reactive Extraction of Malonic Acid with Validation by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00972