



T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü



**PROSES KONFIGÜRASYONUN (SÜSPANSE VE
İMMOBİLİZE KÜLTÜR) UÇUCU YAĞ ASİTİ
ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Aslı ALTUNTAŞ ALPTEKİN

Biyomühendislik Anabilim Dalı

İzmir

2021

T.C.
EGE ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

**PROSES KONFIGÜRASYONUN (SÜSPANSE VE
İMMOBİLİZE KÜLTÜR) UÇUCU YAĞ ASİTİ
ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Aslı ALTUNTAŞ ALPTEKİN

Danışman: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Biyomühendislik Anabilim Dalı
Biyomühendislik Yüksek Lisans Programı

İzmir
2021

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

EÜ Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “**Proses Konfigürasyonun (Süspanse ve İmmobilize Kültür) Uçucu Yağ Asiti Üzerine Etkisinin İncelenmesi**” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

04 / 06 / 2021

Aslı ALTUNTAŞ ALPTEKİN

ÖZET**PROSES KONFIGÜRASYONUNUN (SÜSPANSE VE İMMOBİLİZE
KÜLTÜR) UÇUCU YAĞ ASİTİ ÜZERİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

ALPTEKİN ALTUNTAŞ, Aslı

Yüksek Lisans Tezi, Biyomühendislik Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nuri AZBAR

Haziran 2021, 61 sayfa

Bu tez, organik atıklardan asetojenik şartlarda, mezofilik sıcaklıkta anaerobik çürütme ile uçucu yağ asitlerinin (VFA) üretimini kapsamaktadır. Tez kapsamında substrat olarak karbonhidratça zengin organik atıkları temsilen şeker kullanılmıştır. Çalışma kapsamında önce sabit hidrolik alıkonma şartlarında (HRT-1 gün) şeker konsantrasyonları % 4-20 aralığında değiştirilerek önce optimum şeker besleme konsantrasyonu bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bir önceki aşamada tespit edilen optimum şeker konsantrasyonu sabit tutularak en uygun hidrolik alıkonma zamanı tespit edilmiştir. Bu amaçla da hidrolik alıkonma zamanları 1-5 gün arasında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Sabit hidrolik alıkonma süresinde maksimum VFA miktarı tespit edilerek daha sonra elde edilen substrat değeri sabit tutularak hidrolik alıkonma süresi(HRT) değiştirilerek maksimum VFA değeri bulunmuştur. Literatürde şekerden VFA üretimi üzerine yayınlar bulunmakla beraber bu çalışmaya asıl özgünlük kazandıran ise maksimum VFA değeri için bulunan optimum substrat konsantrasyonu ve HRT'nin materyal olarak seçilen ponza taşının kullanıldığı immobilize reaktör ve süspanse reaktör olmak üzere farklı iki reaktörde uygulanarak karşılaştırma sağlanması ve immobilize reaktör kullanımının avantajının ortaya konmasıdır. Sonuçlara bakıldığında %4,5,10 ve 20 şeker konsantrasyonlarında immobilize reaktör ile yapılan çalışmalarda en yüksek VFA değerinin 6775mg/L ile %4 konsantrasyonu olduğu gözlenmiştir (HRT 1). Süspanse reaktör çalışmasında %4 şeker konsantrasyonda elde edilen en yüksek VFA değerinin 5357mg/L görünmektedir (HRT 1). HRT

çalışmaları sonucunda ise immobilize reaktördeki VFA miktarındaki artış süspanse reaktöre göre fazladır. Sonuçlar en yüksek VFA miktarı için uygun parametreleri göstererek immobilize reaktör ile süspanse reaktör arasındaki kıyaslamayı da görmemizi sağlamıştır.

Anahtar sözcükler: Uçucu yağ asitleri, VFA, anaerobik fermantasyon, mezofilik, immobilize



ABSTRACT**EVALUATION ON PROCESS CONFIGURATION (SUSPENDED AND IMMOBILATED CULTURE) ON THE EFFECT OF VOLATILE FATTY ACID PRODUCTION**

ALPTEKİN ALTUNTAŞ, Aslı

Master's Thesis, Department of Bioengineering

Thesis Advisor : Prof. Dr. Nuri AZBAR

June 2021, 61 pages

This thesis includes the production of volatile fatty acids (VFA) from organic wastes under acetogenic conditions, with mesophilic temperature anaerobic digestion. Sugar is used as a substrate to represent organic wastes rich in carbohydrates. During the scope of the study, the sugar concentrations were changing in the range of 4-20% in constant hydraulic retention conditions (HRT-1 day) and the optimum sugar feeding concentration was found. In the second stage of the study, the optimum hydraulic retention time was determined by keeping the optimum sugar concentration which was determined in the previous stage constant. For this purpose, trials were made by changing hydraulic retention times between 1-5 days. The max VFA value was determined at the constant hydraulic retention time, then the maximum retention time (HRT) was changed by keeping constant the obtained substrate value and the maximum VFA value was found. Although there are publications on VFA production from sugar in the literature, the main feature of the study is that the optimum substrate concentration for the max VFA value. Otherwise, it is to provide comparison by applying HRT in two different reactors as immobilized reactor which using pumice stone selected as material and suspended reactor and the advantages of using immobilized reactor. Considering the results, it was observed that the highest VFA value was 6775mg / L and 4% concentration in the studies performed with the immobilized reactor at the sugar concentrations of 4.5, 10 and 20% for the suspended reactor study, the maximum VFA value is 5357mg /L at 4% sugar concentration. As a result of HRT

studies, the increase in the amount of VFA in the immobilized reactor is higher than the suspended reactor. The results is provided to see that the comprasion between the immobilized reactor and suspended reactor by showing the appropriate parameters for the highest VFA quantity.

Keywords: Volatile fatty acid, VFA, anaerobic fermentation, mezophilic, immobilized.



ÖNSÖZ

Bu çalışmada, proses konfigürasyonun (süspans ve immobilize Kültür) uçucu yağ asitleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Konunun seçiminde sanayiye yönelik, sürdürülebilir olması, çevreye fayda sağlaması ve bir sonraki çalışmalar için yol gösterici nitelikte olması göz önünde bulundurulmuştur. Çalışmalar konuyla ilgilenen araştırmacılar için yol gösterici nitelikte yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında yapılan bu çalışma optimize edilerek pilot ölçekli uygulamalara geçiş yapılabilir. Böylelikle ülkemizde neredeyse her alanda kullandığımız uçucu yağ asitlerini kendi bünyemizde üretme şansı yakalayabiliriz.

Anaerobik fermantasyon ile uçucu yağ asitlerinin eldesi üzerinde çalışma imkanı bulmuş olmam benim için iyi bir deneyim olmuştur. Bu projenin hazırlanması sırasında ilgi ve bilgisini esirgemeyen Prof. Dr. Nuri Azbar'a teşekkürü borç bilirim.

İZMİR

04/06/2021

Aslı ALTUNTAŞ ALPTEKİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İÇ KAPAK	ii
KABUL ONAY SAYFASI	iii
ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
TABLolar DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Anaerobik Çürütme Prosesi.....	3
2.2 Uçucu Yağ Asitleri(VFA) ve Kullanım Alanları.....	5
2.2.1 VFA çeşitleri ve uygulama alanları	6
2.3 VFA Üretimine Etki Eden Parametreler.....	8

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.1 pH etkisi	9
2.3.2 Sıcaklık etkisi	10
2.3.3 Substrat etkisi	11
2.3.4 Hidrolik alıkonma süresi (HRT)	13
2.3.5 Karışık kültür	14
2.3.6 Diğer faktörler	15
2.4 VFA Üretimini Arttırma Yolları	15
2.4.1 Alkalin fermantasyon	16
2.4.2 Ön işlem teknolojisi	17
2.4.3 İki fazlı anaerobik çürütme	18
2.4.4 Membran teknolojisi	18
2.5 VFA'ların Ayırma ve Saflaştırılması	19
2.5.1 Gaz sıyırılmasıyla emilim	21
2.5.2 Adsorpsiyon	22
2.5.3 Solvent ekstraksiyonu	22
2.5.4 Ters osmoz ve nanofiltrasyon	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.5.5 Membran kontaktör	24
2.5.6 Sıralı/Yerinde VFA geri kazanımı.....	24
2.6 Geleceğe Bakış	24
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	26
3.1 Deneye Düzenegi ve Kurulumu	26
3.2 Hammadde Çözeltilsinin Hazırlanması	27
3.3 Proses Parametreleri	27
3.4 Fermentör Ortamının Hazırlanması.....	28
3.5 Analitik Yöntemler	29
3.5.1 Gaz kromatografisi ile VFA analizi	29
3.5.2 Gaz kromatografisi ile gaz analizi.....	29
4. BULGULAR	30
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	50
6. ÖNERİLER	52
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	54
TEŞEKKÜR	60
ÖZGEÇMİŞ.....	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Anaerobik bozunma prosesinde 4 önemli adım	5
2.2. Ekstraksiyon yoluyla VFA eldesi.....	21
3.1. Süspanse kültür kullanımına dayalı biyoreaktör konfigürasyonu.	26
3.2. Hücre immobilizasyonuna dayalı biyoreaktör konfigürasyonu.	27
4.1. İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %4 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.....	31
4.2. İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %4 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	31
4.3 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %4 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.....	32
4.4 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %4 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	33
4.5 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	34
4.6 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	34
4.7 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	36
4.9 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %10 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	37
4.10 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %10 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	37
4.11 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %10 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	38
4.12 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %10 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	39
4.13 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %20 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	40
4.14 İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %20 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	40
4.15 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %20 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	41
4.16 Süspanse reaktörde HRT 1 ve %20 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı	42
4.17 %Şeker konsantrasyon değerlerine(%4-20) karşılık gelen toplam VFA miktarı (HRT= 1).....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18 İmmobilize reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.....	43
4.19 İmmobilize reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	44
4.20 Süspanse reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	44
4.21 Süspanse reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	45
4.22 İmmobilize reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı	45
4.23 İmmobilize reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	46
4.24 Süspanse reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.....	46
4.25 Süspanse reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.....	47
4.26 HRT (1-5gün) değerlerinde ölçülen toplam VFA (süspanse-immobilize) miktarı	48
4.27 HRT 1, %4-20 substrat konsantrasyonunda ölçülen ortalama %Hidrojen miktarı.....	48
4.28 HRT(1-5) değerlerinde ölçülen ortalama %Hidrojen miktarı	49

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. VFA(uçucu yağ asitleri)'ların genel özellikleri	7
2.2. VFA üretiminde optimum parametreler üzerine yapılan literatür çalışmaları	8
2.3. Farklı kaynaklardan elde edilen atık sulardan VFA üretimi	13
2.4. Alkalin ortamda gerçekleştirilen literatür çalışmaları	16
2.5. VFA ayırma saflaştırma yöntemleri ve performansları üzerine yapılan çalışmalar	20
3.1. Proses parametreleri.....	28

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
APG	Alkil poli glikozit
COD	Kimyasal oksijen ihtiyacı
CSTR	Sürekli karıştırmalı tank reaktör
DMBR	Dinamik membran reaktör
FA	Serbest amonyak
FDA	ABD Gıda ve İlaç İdaresi
FNA	Serbest azotlu asit
GC	Gaz kromatografisi
HP	Tepe boşluğu basıncı
HRT	Hidrolik alıkonma süresi
NP	Nonifenol
OFMSW	Kentsel katı atıkların organik kısmı
OLR	Organik yükleme hızı
PAC	Polikalsiyum peroksitler
PHA	Polihidroksialkonat
SCOD	Çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
SRT	Katı alıkonma süresi
TOPO	Triokstilfosfin oksit
TPAD	İki fazlı anaerobik çürütme
VFA	Uçucu yağ Asitleri
VSS	Uçucu çökmemiş katı madde
WWTP	Atıksu arıtma işletmeleri

1. GİRİŞ

Anaerobik fermantasyonla uçucu yağ asiti üretimi için atık aktif çamurun kullanımı son zamanlarda üzerinde durulan önemli bir prosestir. Enerji kaynaklarından biri olan biyogazın üretiminde kullanılan anaerobik fermantasyon, hidroliz, asitojenez, asetojenez, metanojenez olmak üzere 4 önemli aşamadan oluşmaktadır. Karbonhidratlar, lipidler, proteinler gibi makro molekülü substratlar monomerlere parçalanarak (yağ asitleri, CO₂, H₂) metanojenik bakteriler yardımıyla biyogaza dönüşüm gerçekleşir. Ayrıca anaerobik fermantasyonda metanojenlerin baskılanmasıyla prosesin ara safhasında karboksilik asitler gibi uçucu yağ asitleri de oluşabilmektedir.

Çevresel kaygılarla birlikte yenilenebilir kaynaklara yönelme çabası üretim prosesinde yeni alternatiflere aramaya geçmeden önce bu bileşikler geleneksel yöntem olan petrokimya ile üretilmekteydi. Fakat sürdürülebilir bir proses olması, atıkların değerlendirilmesiyle birlikte çevre ve insan sağlığı açısından etkilerin en aza indirgenmesi anaerobik çürütme prosesi için yaygınlaşan bir uygulama olmaktadır. Anaerobik çürütme (AD), atıksu arıtma işletmelerinden (WWTP) ya da tarımsal biyolojik atıklar gibi organik atıklardan metan, uçucu yağ asitleri gibi değerli ürünler elde etmek için kullanılan etkili bir yöntemdir. Ayrıca son zamanlarda heterojen organik atıklarla karışık kültür kullanılarak hidroliz ve fermantasyon proseslerinin sonucu uçucu yağ asitleri gibi değerli ürün ve son ürün eldesi üzerine yapılan çalışmalarda artış gözlenmektedir.

Organik atıklardan AD ile VFA üretimi çalışmaları genellikle pH, sıcaklık, hidroliz alıkonma süresi (HRT), yükleme hızı (OLR) gibi proses parametreleri üzerine olmuştur. Bu tez çalışması kapsamında karbonhidratça zengin katı atıkların şeker içeriğini temsilen saf şeker kullanılarak mezofilik şartlarda maksimum VFA'nın elde edildiği substrat konsantrasyonu ve HRT üzerinde durularak, immobilize ve süspanse olmak üzere iki reaktör arasındaki fark gözlenmiştir. Bunun için asidik ortamda çalışılarak VFA konsantrasyonu ölçülmüştür.

2. GENEL BİLGİLER

Çevresel sürdürülebilirlik için, kaynakların geri dönüşümünü temel alarak yapılan üretimler 21.yüzyılın temel hedeflerinden biri olmaktadır. Dünya üzerindeki kirlilik artışı, fosil yakıtların gereğinden fazla kullanılmasıyla iklim değişikliğinde önemli artışlara sebep olmuştur. Atıkların kaynak olarak kullanılması, ham madde tüketimini azaltarak çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamaktadır. Bu durum yeni nesil teknolojilere yönelterek, karbon kaynaklı atık sular dan yeni kimyasallar elde etmeye fayda sağlamıştır. Bu sayede mikrobiyal konsorsiyumlar, endüstriyel uygulamaların alt akım işleri ile uçucu yağ asitleri (VFA) gibi değerli ürünler üretilmesine imkan sağlamaktadır.

Atık Sistem Direktifine göre (2008/98/ EU), kentsel katı atıkların organik kısmı (OFMSW) ve diğer biyolojik olarak kolayca parçalanabilir kentsel katı atıklar enerji ve değerli ürün geri kazanımı için uygun bir şekilde işlenmeli ve imha işlemlerinden (ör. depolama veya yakma) kaçınılmalıdır. Depolama sera gazı emisyonu için eleştirilere açık bir konu olmaktadır. Gıda Tarım Örgütü, 2011 yılında gıda atıklarının 3,1 milyar tondan fazla eşdeğer CO₂ yayma potansiyeline sahip olduğunu ve gıda atıkları (FW) bir ülke olsaydı, dünyanın üçüncü büyük CO₂ üreticisi olacağını iddia etmiştir (Escamilla-Alvarado vd., 2017). Tüm bu sebeplerden dolayı son zamanlarda organik atıklardan uçucu yağ asiti üretimi, atıkların geri dönüşümünü sağlayan çevre dostu bir proses olduğundan artan pazar talebiyle dikkat çekmektedir. Kullanılan hammadde tüketiminin ve atıkların azalması çevresel sürdürülebilirlik açısından kaynak geri kazanıma katkıda bulunmaktadır. Enerji ve hammadde kaynakları yenilenebilir kaynaklar tarafından karşılandığında, sonraki jenerasyonun gelişimine katkıda bulunarak uçucu yağ asitleri gibi (VFA) organik atıklardan katma değeri yüksek kimyasallar üretiminde fayda sağlamaktadır. Bu nedenle sürdürülebilirlik açısından yeni yaklaşımlar çevresel ekonomiye biyolojik temelli olarak örnek teşkil etmektedir.

Uçucu yağ asitleri artan market talebiyle birlikte kompleks kimyasalların içeriğinde önemli rol oynamaktadır. VFA üretiminde geleneksel olarak yenilenemeyen çevre ve insan sağlığına ciddi olumsuz etkilere neden olan petrokimya kaynakları kullanılmaktadır. Petrokimya endüstrisinde asetik asit üretiminden

bildirilen sera gazı (GHG) emisyonları, beşikten mezara kadar (enerji geri kazanımı olmadan yakılarak) 3,3 t CO₂ eşdeğeri / ton'dur. 2009 yılında 2020 Enerji Tasarrufu 2020 raporuna göre, AB üretim sürecinde yenilenebilir kaynak kullanarak ve biyobazlı üretim yöntemleri ile sera gazı emisyonunu 2050 yılına kadar %80-95 arasında azaltmayı taahhüt etmiştir (Atasoy vd., 2018). Uçucu yağ asitlerinin ilaç, gıda, kimya endüstrisi biyogaz, biyodizel, biyohidrojen, mikrobiyal yakıt hücrelerinde elektrik üretimini sağlayan değerli hammadde kaynağı gibi geniş kullanım alanına sahip olmasıyla birlikte üretiminde yenilenebilir kaynaklar üzerindeki çalışmalar artış göstermektedir. Bu sebeplerden dolayı anaerobik çürütme ile VFA üretimi üzerine yapılan çalışmalar dikkat çekmektedir.

VFA'ların kullanım alanları, kozmetiklerin üretiminde, petrokimyasalların sentezinde, gıda ve içecek sanayi gibi pek çok alanda oldukça geniş yer kaplamaktadır. Ayrıca karışık kültürle VFA üretimi, geri dönüşümlü olan PHA gibi biyopolimerlerin üretiminde ve mikrobiyal yakıt hücrelerinde biyoenerji üretiminde yeni bir uygulama alanı sağlamaktadır (L. Shen vd., 2014; Science vd., 2011). Yapılan araştırmalara göre asetik, bütirik ve propiyonik asitin dünya çapındaki toplam market ihtiyacının 2020 de 18500 ton olacağı, 2023 yılına kadar yıllık büyüme oranının ise asetik asit için %4,27 oranla 18296,60 ton (Mordor Intelligence, 2018), bütirik asitin 2020'de yıllık büyüme oranı %15,1 oranla 105 kiloton (Marketsandmarkets, 2018), propiyonik asitin ise %2,7 oranla 470.000 ton olacağı tahmin edilmektedir (Research Grand View, 2018).

2.1 Anaerobik Çürütme Prosesi

Anaerobik çürütme prosesi, belediye çamuru, belediye katı atığı, endüstrilerin organik meyve ve sebze prosesi atıkları, tarımsal atıklar, gıda prosesi atıksuları, paketleme fabrikası atıkları gibi karbon bakımından zengin atıkların işlenmesi ve geri kazanımında en etkili yöntemlerden biri olmuştur. Anaerobik çürütmenin düşük enerji ihtiyacı, yüksek organik yükleme hızı ve metan formunda enerji üretimi gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ancak, metanın düşük kalorifik değeri ve depolama güçlüklerinden dolayı, organik asitler gibi değerli fermantasyon ara maddelerinin üretimi daha geniş uygulama alanı sağlamaktadır.

Anaerobik çürütme, kompleks organik maddelerin farklı reaksiyonlara uğramasıyla dönüşüme uğradığı biyolojik süreçtir. Anaerobik çürütme süreci farklı endüstrilerde uygunluklarına göre kullanılmaktadır. Anaerobik çürütme süreci 4 esas adımda gerçekleşir.

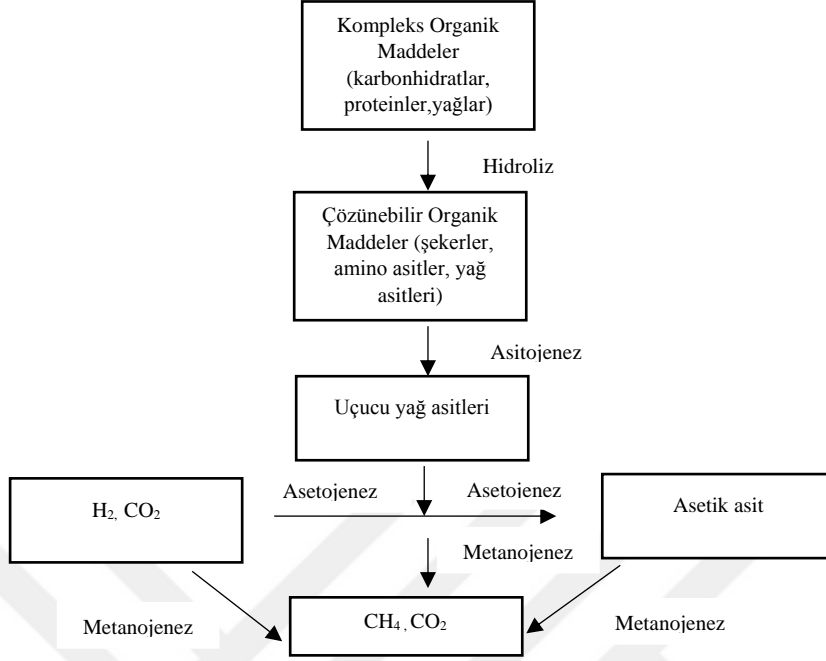
Hidroliz: Bu aşamada kompleks organik maddeler, bu aşamadaki bakteriler tarafından hücre dışı enzimlerin açığa çıkmasıyla daha küçük yapıdaki monomerlere dönüşür. Hidroliz *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Clostridium*, ve *Lactobacillus* gibi hidrolitik enzimler tarafından gerçekleşir. Buradaki organik moleküller (selüloz, lignin, protein ve yağlar), aminoasit, şeker, yağ asitleri ve gliserol gibi çözülmüş monomerlere kadar parçalanır. Bu aşamadaki hidroliz sonucu açığa çıkan ürünler, daha sonraki adımda fermantasyon bakterileri tarafından kullanılır.

Asidojenez: Fermantatif asidojenik bakteriler, aminoasit, şeker ve uzun zincirli yağ asitleri gibi basit organik maddeleri, propiyonik, bütirik, üzobütirik, formik, asetik, valerik, izovalerik, laktik ve süksinik asit gibi kısa zincirli yağ asitlerine, karbondioksit ve hidrojene dönüştürür. Genellikle asidojenik bakteriler yüksek büyüme hızına sahiptir ve anaerobik çürütme sürecinde bol miktarda bulunmaktadır. Bu organizmaların yüksek aktivitesi asidojenez evresinde nadir de olsa hız sınırlayıcı olabilmektedir. Asidojenez evresinde oluşan uçucu yağ asitleri asetojenez aşamasındaki mikroorganizmalar tarafından işlenmektedir.

Asetojenez: Zorunlu hidrojen üreten olarak da bilinen asetojenik (asetojenler) bakteriler daha sonra metanojenler tarafından kullanılmak üzere organik asitleri ve alkollerini asetata, hidrojene ve karbondioksite dönüştürür. Asetojenik bakteriler ve metanojenler arasında güçlü bir simbiyotik ilişki vardır. Öyle ki, asetojenik dönüşüm için gerekli hidrojen konsantrasyonunu sağlamak için metanojenler hidrojen kullanır. Hidrojen ve karbondioksiti asetata dönüştüren bakteri grubu homoasetojen olarak adlandırılır.

Metanojenez: Anaerobik sürecin son evresinde metanojenik bakteriler, asetat, metanol, metilamin ve hidrojeni metana dönüştürür. Metanojenlerin büyüme hızı

çok düşüktür, bu sebeple çoğu zaman anaerobik çürütme prosesinde hız sınırlayıcı olabilmektedir.



Şekil 2.1. Anaerobik bozunma prosesinde 4 önemli adım (Finstein vd., 2004).

2.2 Uçucu Yağ Asitleri(VFA) ve Kullanım Alanları

Artan nüfusla beraber organik atık miktarındaki artış insanları atıkların değerlendirilmesinde uygun yöntemlere yöneltmiştir. Kompostlama, yakma, atık gömme ve anaerobik çürütme gibi metotlar sadece atıkları stabilize etmeyip aynı zamanda enerji dönüşümü için de fayda sağlamaktadır. Doğal yollarla oluşan mikrobiyal topluluklar organik maddenin parçalanmasında rol oynar (Tablo 1). Yağ asitleri bir veya daha fazla karboksilik gruba sahip organik asitlerdir. Uçucu yağ asitleri, asetik asit, propiyonik, izobütirik, bütirik, izovalerik, kapriyonik asit gibi tek karboksilik grup(-COOH) içerirken, uçucu olmayan yağ asitleri oksalik, süksinik ve malonik asit gibi iki karboksilik gruba sahiptir. Bu iki form fermantasyon sıvısında gözlemlenebilir. Ayrışmamış VFA'ların hücre zarına rahatlıkla nüfuz ederek hücre içi pH'ı düşürmesi gibi üretim esnasında etkileri olabilir. VFA'ların birikmesi termodinamik yönden olumsuz etkileyerek reaksiyonun değişmesine neden olabilir. Bu sebeple VFA birikimini önleyerek, üretimi optimize edilebilir ve yararlı kimyasalların oluşumu sağlanabilir. Anaerobik proseste VFA

üretimini iyileştirmek için, asetik asit ve hidrojen metanojenler tarafından uzaklaştırılır. Metanojenlerin olmadığı ortamda bir üretimden bahsedecek olursak, VFA'ların ve hidrojenin sistemden sürekli olarak başka yollarla ayrılması gerekmektedir (Tugtas, 2011).

VFA'lar aktif çamur ve gıda atıkları gibi substratlar kullanılarak anaerobik çürütme ile üretilen değerli ara ürünlerdir. Anaerobik çürütme prosesi, mikroorganizmaların oksijensiz ortamda organik maddeleri parçalamasıyla ve genellikle ara ürün olan VFA'nın yanı sıra biyogazın da ürün olarak dönüşümünü sağlayan bazı aşamaları içerir. Uçucu yağ asitlerinin üretim süresince metanojenler kontrol altına alınmalıdır; bunun için metanojenik bakteriler ya kısa bir katı alıkonma süresi uygulanarak (SRT) sistemden yıkanıp uzaklaştırılır (wash out) ya da/ve metanojenlerin aktifliğini engelleyecek pH değerleri ($\text{pH} < 6$ veya $\text{pH} > 8$) üretimde uygulanır (Atasoy vd., 2019) . Böylece anaerobik fermantasyon CH_4 (metanojenizasyon safhası)'nın engellenmesiyle gerçekleşir.

2.2.1 VFA çeşitleri ve uygulama alanları

Uygulama alanları ve özelliklerine göre farklı tip yapılarda bulunan uçucu yağ asitlerinin asetik asit, formik asit, propiyonik asit, bütirik asit, valerik asit, kapriyonik asit olarak çeşitleri bulunmaktadır. Bkz. Tablo 2.1'de VFA'ların piyasa miktarı, piyasa değeri, uygulama alanları ve üretim metodu verilmektedir.

Asetik asit, kimya endüstrisinde boya, kauçuk, plastik, sentetik elyaf, tekstil yüzeyleri, böcek ilaçları, polimer emülsiyonları, kağıt kaplama üretimi, yiyecek ve içecek endüstrisinde kullanılan aromaların, asidik düzenleyicilerin ve koruyucu maddelerin ana bileşenlerinden biridir (Bhatia ve Yang, 2017).

Propiyonik asit, kalsiyum ve sodyum tuzları, herbisitler, tatlandırıcılar, kokular, emülsiyonlar, kaplama formülasyonları için çevre dostu çözücüler, yapay meyve tatlandırıcıları, modifiye edilmiş sentetik selüloz elyafları vb. alanlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, gıdada (özellikle ekmek ve sodyum veya kalsiyum tuzları gibi diğer unlu mamuller), hayvan yeminde (doğrudan veya amonyum tuzu olarak) ve küf ve çeşitli bakterilerin büyümesini inhibe ettiği için tahıllarda için koruyucu

olarak kullanılabilir. İlave olarak, propiyonik asit sadece koruyucu olarak değil, aynı zamanda E vitamini üretiminde de kilit unsuru görevi yapmaktadır (Atasoy vd., 2018).

Tablo 2.1. VFA(uçucu yağ asitleri)'ların genel özellikleri (Atasoy vd., 2018).

VFA	Piyasa Miktarı (kton/year)	Piyasa Değeri (€/ton)	Uygulama Alanları	Üretim Metodu	Referans
Asetik Asit	14000-17000	400-800	Vinil asetat monomeri (polimerler,yapışkanlar,boya lar) ,gıda katkıları,solventler, sirke,ester üretimi,kimyasallar	Kimyasal sentezleme (metanolün karboksilasyonu) ve mikrobiyal fermantasyon (oksidatif ve anaerobik)	(Bhatia ve Yang, 2017)
Bütirik Asit	90-105	1500-1650	Hayvanlar ve insanlar için kullanılan gıda katkıları,orta seviye kimyasallar,tatlandırıcı ajanlar	Kimyasal sentezleme(bütiraldehidin oksidasyonu),yağdan ekstraksiyon,mikrobiyal fermantasyon	(Zigová ve Šturdík, 2000)
Propiyonik Asit	350-470	2000-2500	Gıda endüstrisinde aroma için kullanılan gıda katkı esterleri,gıda katkıları,tatlandırıcılar, farmasötikler,hayvansal gıda ilaveleri,balık yemi katkı maddeleri	Kimyasal sentezleme (etilenin hidroformüllemesi,etilenin karboksilasyonu,hidrokarbonların formülasyonu), asetik asit üretiminde ürün olarak ve mikrobiyal fermantasyon	(Atasoy vd., 2018)

Bütirik asit değerli biyodizel kaynağıdır. Aynı zamanda, anti-patojenik özelliklere ve hayvan beslemede antibiyotik kullanımıyla ilgili düzenlemelere sahip olduğundan dolayı, hem tamamlayıcı ürün hem de antibiyotik olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle özellikle kümes hayvanları ve domuzlar gibi hayvanlar için en verimli enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, bütirik asit, çeşitli hücrelerde morfolojik ve biyokimyasal farklılaşmaya neden olduğu için kansere karşı etkileri ile de bilinmektedir (Zacharof vd., 2016). Biyolojik bazlı bütirik asit üretimi, ABD Gıda ve İlaç İdaresi (FDA) tarafından bir gıda tatlandırıcı madde (tat ve aroma katkı maddesi) onaylanması ile piyasa miktarı artmaktadır.

Genel olarak, VFA'lar hem petrokimyasal türevlerden sentetik olarak hem de fermantasyon işlemi yoluyla biyolojik olarak üretilir. VFA'ların bu büyük miktardaki pazar talebi, petrole dayalı üretim yöntemlerinin yaklaşık %90'ını

karşılacaktır. Petrol bazlı üretim yöntemlerine göre biyolojik bazlı prosesler üzerinde, sürdürülebilirlik, atıkların geri kazanımı, çalışma koşulları ve optimizasyonu, ayırma-safılaştırma, verim ve sanayiye yönelik uygulama çalışmaları daha fazladır. Fakat biyobazlı üretimde dikkat edilmesi gereken hususlar vardır. Bu parametreler; pH, sıcaklık, substrat çeşiti, kullanılan mikroorganizma çeşiti, alıkonma süresi (HRT) ve reaktör çeşitleri olarak sayılabilir (Qian vd., 2016).

2.3 VFA Üretimine Etki Eden Parametreler

Yağ asitlerinin üretiminde dikkat edilmesi gereken faktörler bulunmaktadır. Proses esnasında biriken toksik maddeler ve asetojenler ile metanojenlerin mikrobiyal rekabeti VFA üretimini negatif yönde etkilemektedir. Son zamanlarda asidifikasyon bakterileri ve metanojenenik bakterileri etkileyen faktörler birçok araştırmannın konusu olmuştur. Bunlar arasında pH, sıcaklık, HRT (hidrolik alıkonma süresi), substrat sayılabilir. Tablo 2.2’de VFA üretimini etkileyen parametreler üzerinde yapılan çalışmalar bulunmaktadır.

Tablo 2.2. VFA üretiminde optimum parametreler üzerine yapılan literatür çalışmaları (Y. Yuan vd., 2019).

Parametre	Optimum Şartlar	Referans
Sıcaklık	Psikrofil(5-30 °C) Mezofilik(30-40 °C) Termofilik(50-60 °C)	(Bolzonella vd., 2012)
pH	Asetojen(7-11) Metanojen(6.6-7.5)	(H. Yuan vd., 2006) (Maspolim vd., 2015) (Zhao vd., 2017)
Substrat	OLR(15grVS L/gün) Protein (9.62g/L)	(L. Li vd., 2019)
HRT	4 gün (37 °C)	(Cavinato vd., 2017)
Diğer Faktörler	PHA (105mg/g VSS) Yüzey aktif maddeler :APG(0.2 g/g TS) Nanoparçacıklar: ZnO(40mg/L üzeri)	(D. Wang vd., 2013) (Zhao vd., 2017) (Zhao vd., 2015)

2.3.1 pH etkisi

Hidroliz aşamasında üretilen küçük moleküllü organik maddeler, asidifikasyon bakterilerinin yardımıyla daha basit kısa zincirli yağ asitlerine dönüşür. Metabolik süreç boyunca çözünmüş organik maddeler çözünmüş protein ve çözünmüş polisakkarit olmak üzere iki ana organik ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu süreci etkileyen parametrelerde biri olan pH, VFA üretiminde hidroliz aşamasından asetojenez aşamasına kadar önemli bir etken olup, metanojenleri de inhibe edebilecek bir değişkendir. Zhao vd. (2018), anaerobik çamur fermantasyonunda yağ asitleri üretiminin optimum pH (9-11) değeri üzerine yaptığı çalışmada en yüksek VFA değerinin pH 9 'da olduğu, metanojenlerin pH 11 'de inhibe edildiği görülmüştür. Latif vd. (2017), pH <6 değerlerinde propiyonik asit ve valerik asit gibi uçucu yağ asiti konsantrasyonunun arttığını, metanojenlerin aktivitesinin ise yaklaşık olarak pH 7 değerinde inhibe olduğunu belirtmiştir. VFA üretiminde pH 5 ve 5,5 değerlerinde yüksek propiyonik asit konsantrasyonu (367±10 mg/l) ve propiyonat/asetat kütle oranının sırasıyla 27±1.5 ve 32±1 olduğu gözlenmiştir. Genel olarak metanojenler pH 6.6-7.5 aralığında etkin olup, pH 8'den yüksek ya da 6'dan düşük değerlerde inhibe olmaktadır. Metanojenlerin aksine asidifikasyon bakterileri pH değişimlerinden daha az etkilenmektedir (Latif vd., 2017).

Asetojenik fermantasyon süresince pH hem hidrolizi hem de asit dönüşüm prosesini etkilemektedir. Bu sebeple uygun pH değeri sadece hidroliz aktivitesini etkilememekte aynı zamanda da asetojenlere fayda sağlamaktadır. F. Zhang vd. (2005), mutfak atıklarından yüksek miktarda VFA elde ettikleri çalışmada, hidroliz ve asidifikasyon prosesleri için pH optimum 7 değeri kabul görmüştür. Chen vd. (2007), pH 6 'dan 11 değerine çıkartıldığında aktif çamurun (WAS) hidrolizinin arttığını, yüksek pH değerinde metanojenik bakterilerin inhibe edilmesiyle asidik ya da nötr ortama göre alkali ortamda daha yüksek verimde VFA üretildiği saptanmıştır. Tüm bu sonuçlara bakılarak asidik ve nötr pH değerlerine kıyasla alkali şartlarda metanojenlerin ortadan kaldırılmasıyla, hidroliz ve asidifikasyon proseslerini de olumlu yönde etkilediği görülmektedir. Kısaca, yüksek verimlilikte VFA elde edebilmek için pH, metabolik evreleri etkileyen önemli bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.3.2 Sıcaklık etkisi

Sıcaklık, mikroorganizmaların büyümesini, hidroliz hızını ve enzim aktivitesini etkilediğinden dolayı VFA üretiminde önemli bir faktördür (Zhou vd., 2018). Hidrolitik ve fermantatif bakteriler, düşük sıcaklıkta (10-30°C), ara sıcaklıkta (30-40°C) ve yüksek sıcaklık aralığında (50-60°C) hayatta kalabilecek sıcaklık değişimlerine karşı yüksek adaptasyon sağlamaktadır. Alkali ortamda VFA üretiminde, termofilik şartların mikrobiyal topluluklar üzerine etkisi henüz net değildir. Hao ve Wang (2015), yaptığı çalışmada pH kontrolü olmadan termofilik şartlarda üretilen VFA miktarının, mezofilik şartlara kıyasla 10 kat fazla olduğu aynı şekilde, P. Zhang vd. (2009), yaptığı çalışmada ise hidroliz hızının mezofilik şartlara göre daha fazla olduğu, bunun sonucunda daha fazla miktarda VFA üretimi olduğu gözlenmiştir. Hem ekonomik sebeplerden dolayı hem de termofilik ve mezofilik şartlarda üretilen VFA verimlerinin birbirine oldukça yakın olması mezofilik sıcaklığın ilk tercih sebeplerinden biri olmuştur (Gruhn vd., 2016). Jiang vd. (2013), katı atıklarının kullanıldığı çalışmada inokulasyon olarak mezofilik şartlarda atıksu arıtımından alınan aşı kullanılmıştır. pH 6 değerinde sabit kalacak şekilde sıcaklık değeri 35, 45 ve 55°C için VFA üretim verimi incelenmiştir. SCOD (çözünmüş kimyasal oksijen ihtiyacı) konsantrasyonunun sıcaklık arttıkça arttığı, aynı zamanda VFA konsantrasyonunun 55, 45, 35°C sıcaklık değerlerinde sırasıyla 14.9g/L, 47.89g/L, 41.34g/L olduğu gözlenerek, yüksek sıcaklıkta daha yüksek çözünürlük ve daha düşük asetojeniz belirlenmiştir. Kim vd. (2008), termofilik ve mezofilik sıcaklıklarda, pH 6,5 değerinde yaptığı çalışmada termofilik reaktörün çözünürlük hızının mezofilik reaktöre oranla daha fazla olduğu gözlenmiştir. Cavinato, Da vd. (2017), mezofilik şartlarda (35°C) VFA üretimi için en uygun sıcaklık olup, optimum şartlarda en yüksek VFA üretimi 4 gün alıkonma süresi (HRT) ve 17.9g TVS/m³ yükleme hızı ile en yüksek VFA üretimi gerçekleştirmiştir.

Sıcaklık sadece asit üretim verimini etkilememekte aynı zamanda da fermantasyon prosesinde üretilen yağ asitlerinin çeşitlerini de etkilemektedir. Örneğin asetat ve propiyonat üretimi için 35 ve 45 °C uygun olup, 55 °C 'de bütirik asit dominant ürün olarak karşımıza çıkmaktadır (Jiang vd., 2013).

2.3.3 Substrat etkisi

Substrat çeşiti ve kompozisyonu VFA üretiminde büyük önem taşımaktadır. Hammaddeden yağ asitleri üretimi asidifikasyonun derecesine bağlıdır. Asidifikasyon derecesi, VFA üretimi için fermantasyon işleminde anahtar bir faktördür ve organik asitlere ve diğer fermantasyon ürünlerine dönüştürülen ilk COD'nin yüzdesi olarak tanımlanır(Jin vd., 1999).

Asidifikasyon derecesi sırasıyla %6 ve 2 olan sabunlu bulamaç atıkları ve arazi sızıntı suyu 634 ve 240 mg/L COD VFA üretiyorken; peynir altı suyu, melas ve kentsel katı atıkların organik fraksiyonu en yüksek toplam VFA üretimi ile 2707–3374 mg/L COD en yüksek asidifikasyon derecesine ulaşmaktadır (%40'a kadar). Gliserol, zeytin kara suyu ve şaraphane atığının asidifikasyon derecesi %11-13 ile en yüksek VFA değeri ise 934–1460 mg/L COD olmaktadır. Verilen organik maddeyi daha hızlı fermente edebildiğinden, birincil çamurun atık aktif çamurdan daha yüksek VFA ürettiği bilinmektedir (Ucisik ve Henze, 2008).

Asetik asit genellikle atıklardan fermente edilen VFA miktarının %30-80'ini oluşturmaktadır. Valerik asit ve diğer ürünler ise düşük miktarda gözlenmektedir. VFA üretimindeki bu farklılık, atığın organik madde içeriğinin karakteristik özelliğine bağlıdır (Tablo 2). Örneğin karbonhidrat bakımından zengin atıkların substrat olarak kullanılması propiyonik ve bütirik asit oluşumunu desteklerken proteince zengin olan substrat, valerik ve izovalerik asit üretiminde etkilidir (Garcia-aguirre vd., 2017; L. Shen vd., 2014). Valerik asit üretimi için proteince zengin substratın kullanıldığı bir çalışmada tofu ve yumurta beyazı kullanılmıştır. Sonuç olarak toplam VFA'da valerik asit yüzdesinin %18-25 ve ikinci olarak en yüksek oranda elde edilen ürünün ise asetik asit olduğu gözlenmiştir (D. Shen vd., 2017). Toplam karbon içeriği %84.7 olan gliserol açısından zengin atıksu kullanılarak yapılan çalışmada ağırlıkça elde edilen propiyonik asitin %90.5 olduğu belirtilmiştir (L. Shen vd., 2014).

Son zamanlarda anaerobik fermantasyonla VFA üretiminde yapılan çalışmalarda kullanılan biyolojik katılar(atık aktif çamuru), gıda atıkları ve kentsel katı atıklar en sık kullanılan substratlardır. Bazı durumlarda tek başına substrat

kullanımı VFA üretiminde yeterli olmayabilir. Farklı atıkların birlikte kullanımı bu konuda geçerli bir yöntem olabilir (Hidaka vd., 2018; Zhao vd., 2017). WAS (atık çamur) ve bekletilmiş çöpün kullanıldığı çalışmada VFA üretiminin 82.6'dan 183.9 mg COD/g VSS olduğu gözlenmiştir. Organik yük (COD/SS) genel anlamda VFA üretiminde etkili olan substrat bozunma hızı ve ürün oluşum hızının etkisi nedeniyle substrat konsantrasyonunu ifade eder (Polizzi vd., 2018). Anaerobik fermantasyon işleminde, asit üretimini iyileştirmek ve fermantasyon süresini kısaltmak için çoğunlukla yüksek organik yük kullanılır.

Eğer OLR eşik değeri aşılsa asitin indirgenmesiyle anaerobik fermantasyonda dengeler bozulabilir (Q. Li vd., 2017). Ayrıca substratın protein konsantrasyonu fermantasyonda hız sınırlayıcı faktörlerden biridir (L. Li vd., 2019). HRT ve protein konsantrasyonun artması üretim hızını önemli ölçüde düşürebilmektedir. Proteinlerin düşük konsantrasyonu, kısa HRT ve düşük HP (tepe boşluğu basıncı) VFA üretimine olanak sağlamaktadır. VFA konsantrasyonun maksimum olduğu (9329.340 mg/L) çalışmada ANOVA kullanılarak elde edilen optimum değerler, protein konsantrasyonu 9.62 g/L, HRT 28.37h, HP 0.02 MPa (L. Li vd., 2019). Tüm bu çalışmalar gösteriyor ki, substratın içeriği, çalışma koşulları ve kültür çeşiti VFA üretiminde etkilidir. Tablo 2.3'te VFA üretimi üzerine yapılan çalışmalar gösterilmiştir.

Tablo 2.3. Farklı kaynaklardan elde edilen atık sularından VFA üretimi (Atasoy vd., 2018).

Atık	Operasyon Şartları	VFA Üretimi	Asetik Asit	Propiyonik Asit	Bütirik Asit	Diğer VFA'lar	Referans
Mikroalg biyokütle	pH 11, RT 15 gün, 35 °C, laboratuvar ölçekli anaerobik kesikli reaktör	0.83 gVFA/g sCOD	70	10	7	13	(Jankowska vd., 2015)
Kentsel katı atık	pH 10, RT 10 gün, 35 °C, laboratuvar ölçekli anaerobik kesikli reaktör	8.320 mgCOD/L, %94 VFA/sCOD	70	7	13	10	(Garcia aguirre vd., 2017)
Gıda atığı	pH 6, RT 20 gün, 30 °C, anaerobik kesikli reaktör	0.918 Gvfa/gVSS	70	5	17	8	(K. Wang vd., 2014)
Gıda atığı	pH 6, RT 17 gün, 30 °C, laboratuvar ölçekli anaerobik kesikli reaktör	0,79 g COD/g VS	30	2	6	8	(Yin vd., 2016)
Aktif atık çamuru	pH 9, RT 6 gün, 55 °C, yarı sürekli fermentör	423 mgCOD/gVSS	60	15	10	15	(Chen vd., 2017)

2.3.4 Hidrolik alıkonma süresi (HRT)

Reaktör içerisindeki mikroorganizmaların substratla reaksiyona girmek için geçirdiği ortalama süre hidrolik alıkonma süresidir ve anaerobik fermantasyon reaktörlerde önemli bir parametredir. Cavinato, Da Ros, vd. (2017), HRT'nin, substratın asidifikasyon veriminde etkisinin olmadığını düşünürken, bazı çalışmalar da aksini göstermektedir. Bu durumun sebebi ise substrat kolay çözünebilir bir yapıda ise HRT'nin etkisinin olmadığı, daha kompleks yapıda ise asit üretim verimini etkilediği göstermektedir (Fang ve Yu, 2002). Yüksek HRT, dayanıklı organik madde ile hidrolitik asetojenler arasındaki uzun temas süresini ve organik maddelerin yüksek hidroliz verimini ifade etmektedir (Ersahin vd., 2016). Daha uzun HRT kullanıldığında daha fazla çözünmüş karbonhidrat ve protein olacağından, alıkonma süresinin artmasıyla VFA üretiminde de artış gözlenmektedir (Jankowska vd., 2015). VFA üretimi substrat miktarına da bağlı olduğundan, çok yüksek HRT kullanımı asit üretim hızının artmasını sağlamaz.

HRT belirli bir değeri aştığında, VSS azalacağından VFA üretimi azalmaya başlayacaktır (Cavinato , Da Ros vd., 2017).

Literatür çalışmalarında, en iyi alıkonma süresi hidroliz hızından dolayı substrat tipine bağlıdır. Bazı durumlarda aynı substrat kullanılsa da farklılıklar gösterebilir. Bu sebeple sadece substratın çeşitine değil aynı zamanda diğer parametrelere de bağlıdır. Jankowska vd. (2015), alıkonma süresinin 5, 10, 15 denemelerinin yapıldığı çalışmada en yüksek VFA üretiminin alkali ortamda alıkonma süresinin 15 günde elde edildiği belirtilmiştir. Bolaji ve Dionisi (2017), anaerobik fermentasyonda sebze ve salata atıklarını kullanarak alıkonma süresi 10, 20, 30 gün için denemeler yapmıştır. Sonuçlar, alıkonma süresi arttıkça VFA üretiminin de arttığı, 20 ve 30 günün sonunda asıl ürünün bütirat ve asetat olduğunu göstermiştir. Tüm bu çalışmalardan da anlaşıldığı üzere alıkonma süresi, sadece VFA üretiminin verimini değil aynı zamanda da kompozisyonunu da etkilemektedir.

2.3.5 Karışık kültür

Çalışmalarda kullanılacak mikrobiyal kültür de VFA konsantrasyonunu ve içeriğini etkilemektedir. Atıksu arıtım reaktörlerinden alınan aşılardan yanı sıra, karışık kültür olarak aynı zamanda doğal kaynaklar olan rumen ve tortu da kullanılmaktadır (Fu ve Holtzaple, 2010). VFA üretiminde karışık kültür üzerine yapılan çalışmalar sınırlı olmakla birlikte, gıda atıklarıyla VFA üretiminin araştırıldığı çalışmada pH değerlerinin 4,5,6 ve kontrolsüz olarak yapıldığı çalışmada ve farklı karışık kültür (anaerobik ve aerobik aktif çamur) kullanılmıştır (K. Wang vd., 2014). Sonuçlar, anaerobik aktif çamur ile yapılan çalışmada VFA veriminin (0.918 g VFA/g VSS), aerobik aktif çamura kıyasla VFA veriminin (0.482 g VFA/g VSS) neredeyse iki katı olduğunu göstermiştir. Ayrıca VFA kompozisyonunun en yüksek değerden en düşük değere; bütirik asit (%70) ,asetik asit (%17) ve propiyonik asit (%5) ve diğer asitler (%8) olarak sıralanabilir (K. Wang vd., 2014).

2.3.6 Diğer faktörler

Tüm bu faktörlerin dışında PHA (polihidroksialkonatlar), köpük kesici ajanlar, nanoparçacıklar, yüzey aktif maddeler ,çökeltici ajanlar gibi sebepler asit dönüşüm ve metan oluşum proseslerini etkileyebilmektedir. PHA aktif çamur içerisine kolayca emilebilir. Ayrıca hücrelerin eriyip yok olmasını sağlayan içeriğe sahip olduğundan, hidroliz aşamasında çözülmüş substrat sağlayarak VFA üretimini arttırmaktadır (D. Wang vd., 2013). Polikalsiyum peroksitler (PAC) ve peroksimonosülfat gibi çökeltici ajanlar anaerobik fermantasyonda yeni araştırma konuları olmuştur. Özellikle propiyonik asit üretiminde PAC'ın tüm mikrobiyal süreçleri baskıladığı görülmüştür (Wu vd., 2019). Köpürme biyogaz üretiminde gaz kaybına neden olduğundan, önlem amaçlı kullanılan etkili, uygun fiyatlı, toksik olmayan köpük kesicilerin kullanımı da yaygınlaştı. Nonilfenol (NP), sodyum dodesilbenzen sülfonat ve alkilpoliglukoz (APG) gibi optimal dozlarda kullanılan yüzey etkin maddeler, asetojenlerin canlılığını ve aktivitesini geliştirerek anahtar enzimlerin aktivitesini teşvik eder ve bu sayede anaerobik fermantasyon prosesini hızlanmaktadır. APG metanojenleri inhibe ederken, asidifikasyon ve hidrolizde çözünebilirliğe fayda sağlamaktadır (Duan vd., 2016). VFA üretiminde tüm bu faktörlere olan ilginin artmasının yanı sıra, çalışmalar laboratuvar ölçeğinde olduğundan ve ekonomik maliyetlerden dolayı büyük ölçekte üretim için hala belirsizlikler vardır.

2.4 VFA Üretimini Arttırma Yolları

Son zamanlarda VFA üretiminde yeni fermantasyon prosesleri ortaya çıkmaktadır. Anaerobik fermantasyonda reaktörler üzerine çalışmalar oldukça artmaktadır. Yüksek katı içerikli organik atıklar ve atık sular kullanılarak tapa akışlı, sürekli karıştırıcı tank reaktörler (CSTR), liç yataklı reaktör, anaerobik sekanslama kesikli reaktör, yukarı akışlı çamur yataklı reaktör ve anaerobik filtreler gibi çok çeşitli anaerobik çürütücü tasarımlarla yapılan reaktörler VFA üretiminde oldukça geniş yer kaplamaktadır. Metanojenler ve asetojenler arasındaki rekabet, metanojenlerin inhibe edilmesi ve asetojenlerin birikmesiyle VFA oluşumu fermantasyon süreci tasarımlarını belirleyen önemli bir faktördür. Kompleks organik maddelerin monomerlerine ayrışarak elde edilen VFA'lar ekstrakte

edilerek değerli bir ürüne dönüşebilir. Uçucu yağ asitleri, mikrobiyal yakıt hücreleri için biyoelektrik, hidrojen gazı ve biyoplastik üretiminde önemli bir kaynaktır (Lee vd., 2014).

2.4.1 Alkalın fermantasyon

Son zamanlarda alkalın fermantasyon sadece hidroliz ve asetojen evresinin aktivitesini arttırmakla kalmamakla birlikte ayrıca metanojenlerin aktivitesini inhibe ederek VFA oluşumuna olanak sağladığından çok fazla ilgi görmektedir (Tablo 2.4)(Q. Li vd., 2017). Aynı zamanda çamur floklarını tahrip ederken, hücre dışı enzim salınımı teşvik ederek hücre kırılmasını sağlar ve bu sayede VFA üretiminde asetojenlere çözülmüş substrat kaynağı olmaktadır. Ancak asetojenlerin büyümesi ve aktivitesi sürekli artan yüksek alkali pH'dan dolayı kısıtlanacağından, bazı araştırmacılar aşamalı pH fermantasyonun normal alkalın fermantasyona kıyasla VFA üretimini daha da geliştirebileceğini düşünmektedir (Zhao vd., 2018). Genel olarak alkalın fermantasyon yüksek verimlilik ve daha az zaman almasından dolayı etkin ve uygulanabilir bir yöntemdir. Fakat yüksek enerji tüketimi ve ciddi bir şekilde bozunmalar da kısıtlayıcı faktörlerdir(H. Liu vd., 2016).

Tablo 2.4. Alkalın ortamda gerçekleştirilen literatür çalışmaları(Y. Yuan vd., 2019).

Ön işlem	Sonuçlar	Referans
pH 4-11, 8gün	VFA pH 10'da önemli ölçüde ilerlemiştir.	(H. Yuan vd., 2006)
pH 10, 8 gün	Ön işleme tabi tutulmuş çamur ile pH 10'da biyogaz verimi maksimuma ulaşmıştır.	(D. Zhang ve Chen, 2010)
NaOH 0.005-0.5M	Biyogaz verimi ve çamurun çözülebilirliği optimum şartlar altında NaOH (0.1M)'dir.	(H. Li vd., 2012)
pH 7-12, 60MPa	SCOD,TCOD,VS ve biyogaz üretimini geliştirmek için, optimum alkali ortam 0.4M NaOH'dir.	(Fang vdl., 2014)
pH 10 (Ca(OH) ₂), 35 °C	Maksimum VFA verimi 319.8mg/g VS	(Xiaoling Li vd., 2014)

2.4.2 Ön işlem teknolojisi

Ön işlem teknolojisi, anaerobik proseten önce kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik ön işlemlerin kombinasyonu sonucunda VFA üretimi tamamlanır.

Ultrasonik ve termal gibi fiziksel ön işlemler organik maddelerin yapısını değiştirir. Ultrasonik önışlemede mikroorganizmaların hücre duvarlarının yıkıldığı sıvı fazda anlık bir basınç farkı oluşturmak için yüksek enerjili ultrasonik dalgalar kullanır. Ayrıca ultrasonikasyon tarafından üretilen yüksek ısı organik maddeleri parçalayabilir ve hidroksil radikalleri organik maddelere ayırarak küçük moleküllere dönüşebilir (Y. Liu vd., 2015).

Termal ön arıtma asetojenler ve metanojenler arasındaki etkide rol oynarken, ultrasonik ve mikrodalga gibi önışlemler de çözünürlük ve hidroliz gibi proseslerde etkisini göstermektedir. Ayrıca çamur fermantasyonu sırasında termal önışlem kullanımı VFA üretimini olumlu yönde etkileyebilmektedir vd., 2017).

Kimyasal ön arıtmalar, asit, alkalın ve diğer ilaveleri içermektedir. Asidik ve alkalın ön arıtma metanojenlerin nütrofiliği nedeniyle bakterileri yok edebilir fakat VFA verimini de artırabilir (Wu vd., 2017). Çamur arıtmada ek olarak düşük maliyetli ve yenilenebilir serbest amonyak (FA) ve serbest azotlu asit (FNA) , anaerobik fermantasyon sıvısından üretilir. Metanojenik mikroflora inhibisyonunun ana nedenlerinden biri hücre zarına nüfuz edebilen FA'nın varlığıdır. Ayrıca FA önışlemi, hidrolitik önışlemi, asit formunda bakterilerin ve metanojenlerin inhibisyonuna neden olabilmektedir. FNA, WAS'ın çözünürlüğünü/hidrolizini hızlandırabilen mg/l seviyesinde mikroorganizmalar için güçlü bir biyosit olarak kabul edilmektedir. Flok çamurun ve çamurdaki organik maddelerin parçalanması asetojenlerin asit üretmesi için bir substrat görevi görebilir. Bunun yanı sıra FNA, organik asitleri metana dönüştüren metanojenik bakteriler üzerinde engelleyici etki gösterebilir (Zahedi vd., 2017b, 2017a).

Enzim önışlem uygulaması, biyolojik ön arıtma prosesinin içeriğinde yer almaktadır. Önceki çalışmalar, enzimlerin sadece sindirim süresini kısaltmakla

kalmayıp aynı zamanda çamur sindirilebilirliğini de geliştirebileceğini göstermiştir (Escamilla-Alvarado vd., 2017; Yang vd., 2010). Kimyasal ön işlemlerle karşılaştırıldığında, biyolojik enzimler daha çevre dostu ve enerji tasarruflu olduğu görülmektedir (Yu vd., 2013). Bu sebeple enzim ön arıtma prosesinin gelecekte geniş uygulama alanlarını vaat etmektedir. Fakat tek başına enzim kullanımı pahalı olacağından, son zamanlarda birçok araştırmacı diğer ön işlem teknolojileri ile kombine ederek çalışmalar yapmaktadır (Liu, Xiao, vd., 2016).

2.4.3 İki fazlı anaerobik çürütme

Metanojenler ve asitojenler yaşamak için farklı gereksinimler duysa da aynı reaktör içerisinde bulunurlar. Farklı ihtiyaçlardan doğan rekabet sebebiyle asitojenler ve metanojenler arasındaki etkileşim çoğu zaman VFA birikimini engellemektedir. Bu nedenle iki fazlı anaerobik çürütme (TPAD) prosesi bu probleme bir çözüm olabilmektedir. TPAD bir reaktörü ikiye ayırarak, mikropları etkili bir şekilde yöneterek çok sayıda kimyasal girdileri kaydeder ve bu sayede asitojenlere ve metanojenlere ihtiyaç duyduğu ortamı sağlar (Liu vd., 2018). TPAD biyolojik sistemi, metanojenleri etkilemeden sadece asit oluşturan bakterilerin aktivitesini arttırmakla kalmaz, aynı zamanda önceki aşamada üretilen toksik maddelerden metanojenleri de koruyabilir. TPAD, WAS fermantasyonu için umut verici bir yöntemdir, fakat bu teknolojinin gelişimini sınırlayan asitojenler ve metanojenlerin ayrımı için daha fazla karbon kaynağına ihtiyaç duyulmaktadır (Qin vd., 2017).

2.4.4 Membran teknolojisi

Yaygın olarak kullanılmakta olan anaerobik fermantasyon teknolojisi, yüksek asit üretimi ve kararlılığıyla çok rağbet görmesine rağmen yine de eksiklikler bulunmaktadır. Substratın yüksek miktarda verilmesi asit üretene bakterilerin büyümesi için elverişli değildir. Ayrıca serbest asitlerin birikmesi bakteriyel aktiviteyi inhibe eder bu da asit üretimini azaltır. Son olarak substrat tamamını kullansa bile atıksu içinde büyük miktarda kalır. Membran teknolojisi ürünü fermentörden izole ederek, takip eden fermantasyon işlemlerinde olumsuz etkileri önler. Kesikli fermantasyon işleminde substratın konsantrasyonu artırılarak daha

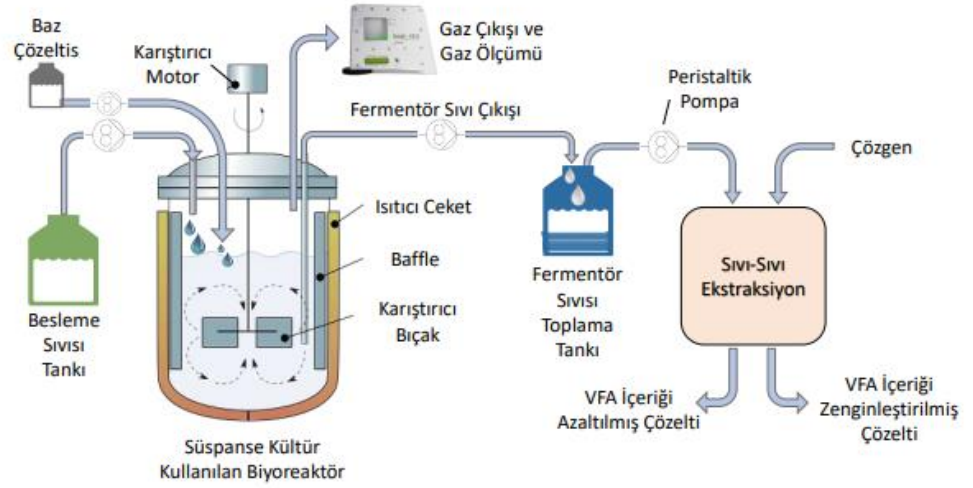
fazla VFA elde edilir. Membranlar daha uzun katı tutma süreleri için reaktörde biyokütleyi tutabilir ve konsantre edebilir, bu da daha yüksek VFA üretimi ile sonuçlanır. Ancak, ürün inhibisyonu nedeniyle, glikoz tüketimi ve asit üretimi, reaktörde asit birikmesi nedeniyle yavaş yavaş azalır. Asit konsantrasyonu belirli bir eşığe ulaştığında kalan şeker tüketilemez ve israf edilir. Böylece membran filtrasyonu gibi yerinde ürün çıkarma çıkarma teknolojisi, ürün inhibisyonunu engellediğinden dolayı verimi arttıran bir yöntemdir (Z. Zhou vd., 2019). Tüm bunların yanı sıra, birçok araştırmacı akışın azalması membran gelişim teknolojisini olumsuz etkilediğinden dolayı biyofilm reaktörlerin optimizasyonu ile ilgili çalışma yapmaktadır. Son zamanlarda yüksek geçirgenlik akısı ve yüksek ayırma verimliliği nedeniyle geleneksel membran teknolojisinin yerini dinamik membran reaktörleri (DMBR) almıştır (Ersahin vd, 2016; Liu, Wang, vd., 2016; Tang vd., 2017) Uzun bir süre boyunca sürekli olarak iyileştirilen membran teknolojisi, anaerobik fermantasyonla WAS'ın asit üretiminin teşvik edilmesinde önemli bir rol oynayabilir.

2.5 VFA'ların Ayırma ve Saflaştırılması

VFA'ların ayırma ve saflaştırma prosesi, fermantasyon prosesi kadar önemli bir süreçtir. Elde edilen VFA'lar gıdadan sağlığa kadar birçok alanda geniş kullanıma sahiptir. Karışık VFA'ların yerine bireysel VFA eldesi daha zordur. Genellikle uygulanan yöntemler gaz sıyırılması ile emilim, adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu, elektrodializ, ters osmoz ve nanofiltrasyon, membran kontaktör, sıralı VFA geri kazanımıdır.

Tablo 2.5. VFA ayırma saflaştırma yöntemleri ve performansları üzerine yapılan çalışmalar(Atasoy et al., 2018).

Metot	Kullanılan Malzeme	Ortam Koşulları	Elde Edilen VFA Çeşiti	Elde Edilen Verim	Referans
Gaz sıyırma ile emilim	N ₂ gazı ve CaCO ₃ çamuru	pH 5 ve 35 °C'de 5 L beslemeli kesikli biyoreaktör kullanılmıştır. Sindirimden sonra, geri kazanılacak VFA konsantrasyonları 3,3–184 mmo	Asetik, bütirik, propiyonik, valerik asit	0,92–29,5 mmol VFA geri kazanımı	Li et al. (2015a,b)
Adsorpsiyon	Polistiren-divinilbenzen bazlı reçineler İyon değiştirici amino reçine	Statik (kesikli) ve dinamik (sütun) adsorpsiyon için fermente atıksu için 21 g ve ~400 mL'lik çözeltiler kullanılmıştır. Her bir VFA'nın başlangıç konsantrasyonu ağırlıkça % 0.25-1.25. VFA olarak zengin sıvının 1-50 ml hacim için kesikli adsorpsiyon kullanılmıştır. Asitojenik çürüme ürünü Üzüm prınası ve 19.8 ve 19.1 g/L VFA konsantrasyonları kullanılmıştır.	Asetik, bütirik, propiyonik ve laktik asitler Asetik asit ve toplam VFA	0.8 mol fraksiyonlarına kadar bütirik asit eldesi %88' e kadar verim	Reyhanitash et al.(2017) Rebecchi et al. (2016)
Elektrodiyaliz	20 hücre çifti ile ED 64.002 membran kümesi	500 mL hacimli beslemeli kesikli reaktörlerden her biri 1000 mg/L VFA ve hidrojen fermantasyon besiyeri içeren 250 mL VFA çözeltileri	Asetik, propiyonik, izo-butirik, n-butirik, izo valerik ve n-valerik asit	%99'a kadar verim	Jones et al. (2015)
Solvent Ekstraksiyonu	Kerosen içinde trioktilfosfin oksit (TOPO)	500 mL'lik etkin hacimle şeker endüstrisi atıksularının ve pancar küspesinin eşzamanlı asitlenmesi. Çürütme sonucu VFA konsantrasyonu 2910 mg / L , Ekstraksiyon için her bir fermentasyon sıvısından ve çözücüden 10 mL kullanılmıştır.	Asetik, propiyonik, butirik, izo-bütirik, valerik, izo-valerik, kaproik, izo-kaproik ve heptanoik asitler.	AD reaktöründen %98'e kadar VFA geri kazanımı	Ikayaet al. (2009)
Nanofiltrasyon	GE Desal-5 DK and Alfa Laval-NF	2–10 g/L asetik asit konsantrasyonuna sahip 10 L'lik solüsyon kullanılmıştır.	Asetik asit	GE Desal-5 DK için asetik asit ayırma faktörleri ksiloz ve glukozu göre 8.87 ve 56.5.	Zacharof et al. (2016),Zacharof and Lovitt(2014)
Ters Osmoz	O98pHt ve RO99 RO membranları	2–10 g/L asetik asit konsantrasyonuna sahip 10 L'lik solüsyon kullanılmıştır.	Asetik asit	RO98pHt için maksimum asetik asit ayırma faktörleri ksiloz ve glukozu göre 223.2 ve 348.7.	Zhou et al. (2013a)
Membran kontaktör	Hava dolgulı ve üçüncül amin özütleyici dolgulı PTFE membranlar	Sentetik VFA karışımı (her VFA için 1250 mg/L) ve üç farklı anaerobik olarak sindirilmiş organik açıdan zengin atık.	Asetik, propiyonik, butirik, valerik ve kapriyonik asitler	VFA geri kazanımında %95'e kadar verim	Aydin et al. (2018)



Şekil 2.2. Ekstraksiyon yoluyla VFA eldesi.

2.5.1 Gaz sıyrılmasıyla emilim

Hava/gaz sıyırma yöntemi normalde yüksek bir yüzey alanına karşı kontamine su ile temiz havanın temasıyla sudan uçucu organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Bu proses bir bileşiğin sıvı faz konsantrasyonunu gaz faz konsantrasyonu ile ilişkilendiren Henry's Law ile ilişkilendirilmektedir. Fakat son zamanlarda bu proses anaerobik fermentörlerde VFA'ların geri kazanımı için kullanılmaktadır. Bu yöntemle VFA içerikli biyoreaktör içeriği açık bir tüple giren tepe boşluğu gazı ile sıyrılır. Biyoreaktörden sıyrılan VFA içerikli gaz, emici içeren geri kazanım sistemine doğru ilerler. Evaporasyondan sonra VFA'lar tuz formunda geri kazanılır (Singh vd., 1992).

Gaz sıyırma ve emilim yönteminin kullanıldığı bir çalışmada, glikoz dozları ile aralıksız olarak beslenen anaerobik et çürütücüsünden VFA geri kazanımı elde edilmiştir. Yapılan çalışmada kalsiyum karbonat çamuru ile emilim ve azot gazı ile gaz sıyırma kombinasyonu, eser miktar içeren propiyonat ve valerat ile %80 bütirat, %20 asetatından oluşan kalsiyum tuzları gibi VFA'ların geri kazanımında kullanılmıştır (Xiaofen Li vd., 2015).

2.5.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bileşiklerin, iyonların ya da moleküllerin bir gaz veya sıvıdan yüzeye yapışmasını içeren yüzey bazlı prosestir. VFA'nın geri kazanımı için uygulanan bu yöntem, VFA açısından zengin sindirim ürününün bir emici kolondan(iyon değiştirici reçine) geçirilmesiyle gerçekleşir. İşlemde, VFA'nın karboksilat anyonu, reçinenin fonksiyonel anyonu ve diğer vasıtaları ile değiştirilerek reçine üzerine emilir. Reçine kolonu daha sonra uygun bir çözücü ile rejenere edilir. Genellikle reçine bir dizi döngü için kullanılabilir. VFA geri kazanım verimi 4 farklı amino reçineler (primer amin, üçlü amin, dördü amin) ile denenerek üçlü amino reçinenin asetik asitin varlığında yüksek iyon değişim performansına sahip olduğu ve aynı zamanda düşük fiyatından dolayı daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Bertin vd., 2016; Cabrera-Rodríguez vd., 2017; Rebecchi vd., 2016; Reyhanitash vd., 2016). VFA'ların %76 ve %85'e varan adsorpsiyon verimleri sırasıyla üzün posası asitojenik çürütücüden ve sentetik VFA karışımından elde edilmiştir fakat VFA verimleri tek olarak incelenmemiştir. 4 başarılı adsorpsiyon-rejenerasyon döngüleri esnasında polistiren divinilbenzen bazlı reçinenin adsorpsiyon kapasitesinde azalma gözlenmemiştir (Reyhanitash vd., 2017). Öyle görünüyor ki adsorpsiyon, atıklardan VFA'ların geri kazanımının maliyeti de uygun olduğundan gelecek için umut verici bir seçenek olabilir.

2.5.3 Solvent ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu, iki farklı karışmayan sıvıdaki nispi çözünürlüklerine dayanarak, bileşikleri veya metal komplekslerini ayırmak için kullanılan bir saflaştırma yöntemidir. Solvent ekstraksiyonu etkili bir ayırma sağladığından, seyreltik sulu çözeltilerden VFA'ların geri kazanımda yaygın kullanılan bir yöntemdir. VFA'nın geri dönüşümü için uygulanan bu yöntemin çalışma mekanizması, ekstrakte (trioktilamin) ile VFA'nın ekstraksiyon dengesine dayanır. Solvent ekstraksiyon işlemi, sulu bir çözeltide düşük konsantrasyonlarda bulunan metal iyonunun veya kompleks sulu çözeltilerde bulunan farklı metal iyonlarından istenilen iyonu tercihli olarak sulu çözeltide çözünürlüğü olmayan sıvı organik bir bileşik ile çözelti pH'ına bağlı olarak geçici bağ yapmasını sağlamak ve organik

fazda zenginleşen metal iyonlarını tekrar sulu çözeltiliye almak adımlarından oluşur(Z. Li vd., 2002).

Solvent ekstraksiyonu ile VFA geri kazanımının verimliliği, pH, VFA türü, ekstrakt tipi ve VFA açısından zengin sindirim ürününün bileşimi gibi operasyonel parametrelere bağlıdır. Şeker pancarı sindirim prosesinden kullanılan atıklar ile VFA geri kazanımında ekstraktant (özütleyici) olarak kerosende trioktilfosfin oksit(TOPO) kullanımı incelenmiştir. Ağırlıkça %20 ekstraktant kullanıldığı ve pH değerinin 2,5 olduğu çalışma sonucunda, VFA geri kazanımlarının% 61-98 , asetik <propiyonik <bütirik <valerik asit olduğu gözlenmiştir(Alkaya vd., 2009).

2.5.4 Ters osmoz ve nanofiltrasyon

Ters osmoz ve nanofiltrasyon çözeltilinin ozmotik basıncını aşan yüksek bir çalışma basıncı altında çözünen maddeleri geri çevirirken suyun membranlardan geçmesine izin vererek tuz, organik moleküller gibi çözünenleri çözücünden ayırmak için yarı geçirgen zarların kullanıldığı bir membran prosesidir. Atıksu arıtma uygulamalarında besin konsantrasyonu ve geri kazanım için ters osmoz kullanılmaktadır. VFA'ların geri kazanımı için ticari nanofiltrasyonun uygunluğu araştırılmaktadır. Bazı yapılan çalışmalarda, nanofiltrasyon membranları, tarımsal atık sudan VFA elde etme kapasitesinin %75 olduğu (53.94mM asetat ve 28.38mM butirat) gözlenmiştir (Zacharof vd., 2016).

Ters osmoz ve nanofiltrasyon membranları çözelti pH'ı, sıcaklık, çözünen konsantrasyonu ve basınç gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörler, çözünen maddenin alıkonmasına etki ederek ters osmoz ve nanofiltrasyonu etkilemektedir. Sentetik ksiloz, glikoz ve asetik asitin bulunduğu çözeltide, pH, sıcaklık, basınç ve besin konsantrasyonunun VFA alıkonmasında etkisi incelenmiştir (F. Zhou vd., 2013b). Sonuçlara bakıldığında pH ve basınç arttıkça asetik asitin tutulmasının arttığını sıcaklık artışıyla azaldığını göstermiştir. Basınç ve sıcaklık etkisi, çözelti difüzyonu ve çözünen maddenin taşınması ile açıklanmıştır (F. Zhou vd., 2013a).

2.5.5 Membran kontaktör

Membran kontaktörü, iki faz arasındaki kütle aktarımını teşvik etmek için bir gaz fazının ve bir sıvı fazın birbiriyle temas etmesini sağlayarak bir fazın diğer faz içinde dağılımını engelleyen bir membran ayırma sistemidir. Genel olarak hidrofobik mikrofiltrasyon membranları kullanılsa da sistem basınçla çalışan mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon sistemlerinden farklıdır, çünkü dışarıdan uygulanan basınç itici güç değildir ve konveksiyon akış yoktur. Çözünmüş gazlar ve VFA'lar gibi uçucu maddeler, hidrofobik membrandan geçerek sıvı fazdan gaz faza geçişte membranın iki tarafında meydana gelen kısmi basınç farkı ve ya konsantrasyon değişimiyle ayrıştırılır (Aydin vd., 2018).

2.5.6 Sıralı/Yerinde VFA geri kazanımı

Karışık kültür ortamında VFA'ların birikmesini ve inhibisyonunu önlemek için bu yöntem oldukça faydalıdır (Arslan vd., 2017; Trad vd., 2015). Fakat VFA'nın fermantasyon reaktörlerinden sürekli olarak uzaklaştırılması daha yüksek üretim hızları için itici güç yaratabilir. Geleneksel fermantasyon sistemi (kesikli) ile fermantasyon sıvısından iyon değişim reçineleri kullanarak yerinde VFA geri kazanım yöntemiyle laktik asitin ayrıştırılmasını incelemiştir. Geri kazanım sistemi olmadan, kesikli reaktörden 5 gün sonra elde edilen laktik asit verimi 22g/L olarak gözlenmiştir. Yerinde ayırım/geri kazanım ile 38 saat sonra 37,4g/L laktik asit elde edilerek, VFA verimi %60 artmıştır (Ataei ve Vasheghani-Farahani, 2008). Fermantasyonla laktik asit üretimi için bipolar membranla elektrodializ ve yerinde ayrıştırma yapılarak, VFA üretimi artırılabilir (X. Wang vd., 2012, 2013).

2.6 Geleceğe Bakış

Atık sulardan asetik asit, bütirik asit ve propiyonik asit gibi VFA üretimi oldukça yaygındır. Türkiye'de durum ise küresel talep arttıkça VFA'lara da talep artmaktadır. İstatistiklere bakıldığında son 5yılıda asetik asit ve bütirik asit talebinin arttığı gözlenmektedir. Türkiye'nin asetik asit ithalat raporlarına bakıldığında 2003 yılında ithalatı 16,910.4 ton olan asetik asitin 2004 yılında 17,524.3 ton'a ulaşmıştır. Benzer şekilde 2003 yılında 7,705 ton olan bütirik asitin ise 2004 yılında

11,250 ton değerine ulaştığı belirtilmiştir. Sonuç olarak Türkiye bütirik asite 2003'te 22,257 Amerikan doları, 2004'te 28,245 Amerikan doları harcamıştır(TİK, 2006).

Propiyonik asit ve asetik asitin ithalat raporlarına bakıldığında en fazla in, Suudi Arabistan ve Amerika'dan temin edildiği görülmektedir (ITC, 2019).

İstatistiklere bakıldığında Türkiye ekonomisinde VFA'nın önemi açıkça görülmektedir. Birçok alanda kullanılan bu değerli asitlerin ülkemizde üretilmesi dışa bağlılığımızı azaltarak ekonomiye katkıda bulunabilir.

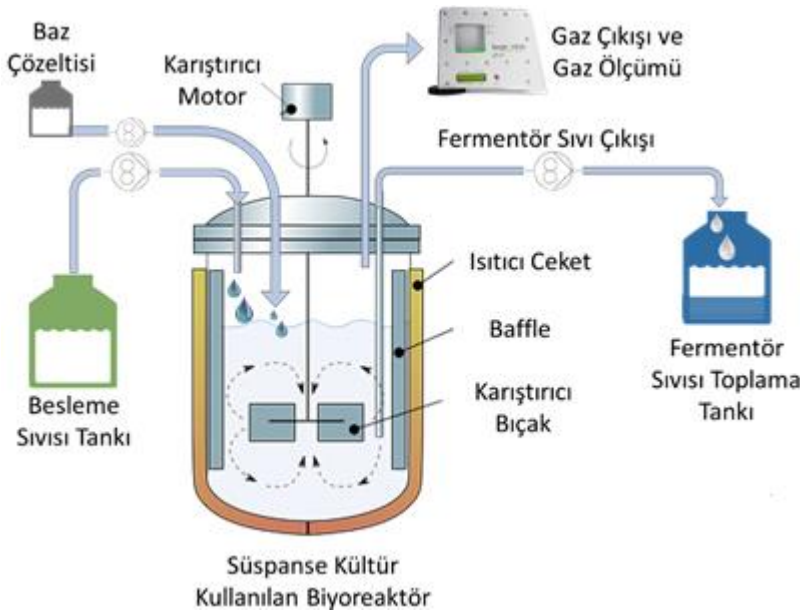


3. GEREÇ VE YÖNTEM

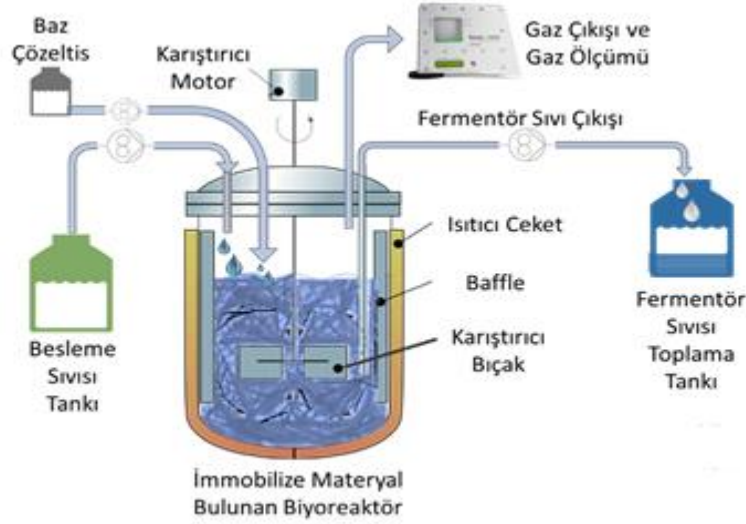
3.1 Deney Düzenegi ve Kurulumu

Aşağıdaki Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de araştırma kapsamında kullanılan laboratuvar ölçekli VFA (uçucu yağ asitleri) üretim sistemi gösterilmektedir. Şekillerde görüldüğü üzere karşılaştırma amacıyla süspans kültür kullanımına dayalı biyoreaktör konfigürasyonu (Şekil 1) ve hücre immobilizasyonuna dayalı biyoreaktör konfigürasyonu (Şekil 2) kullanılmıştır. Her iki sistem bilgisayarlı kontrolü olup, çalışma sıcaklığı, pH’ı otomatik olarak ayarlanmıştır.

Çalışmalar laboratuvar ölçeğinde ve şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bunun için çalışma hacmi 1,5 L olan iki adet CSTR tipi reaktör/fermentör kullanılmıştır. Her bir reaktöre bağlı besleme sıvısı tankı ve fermentör sıvı çıkışı bulunmaktadır. Fermentöre bağlı bu tankların akışı peristaltik pompa ile sağlanmaktadır. Reaktör içerisindeki asit baz dengesi ise 2M NaOH çözeltisiyle baz pompasına bağlı olarak otomatik olarak çalışmaktadır. Fermentör içerisindeki baffle (akış kırıcılar) ise reaktördeki vorteksi engelleyerek reaktör içerisindeki sıvının taşmasını önlemektedir. Gaz ölçümü için ise her iki reaktör için iki adet mikroflow gaz debi ölçer kullanılmıştır. Çalışma şartlarını mezofilik ortama göre (35 °C) ayarlamak için reaktörün dış tarafında ısıtıcı ceket kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Süspans kültür kullanımına dayalı biyoreaktör konfigürasyonu.



Şekil 3.2. Hücre immobilizasyonuna dayalı biyoreaktör konfigürasyonu.

3.2 Hammadde Şeker Çözeltisinin Hazırlanması

Hammadde olarak kullanılan şeker, besleme miktarına bağlı olarak 5L hacimli cam şişelerde $+4^{\circ}\text{C}$ soğutularak stoklanmış ve en geç 3 günde bir tazelenmiştir. Cam şişelerin etrafı soğutucu yardımıyla soğuk tutularak ve hava filtresi kullanılarak şeker konsantrasyonunun kontamine olması engellenmiştir. Her yeni yükleme miktarında değiştirilen şeker çözeltisinin, daha sonra 5L hacimli şişelere steril ortam sağlanarak ilaveleri yapılmıştır.

3.3 Proses Parametreleri

Ortam sıcaklığının 35°C ve pH değerinin 5-6 olarak ayarlandığı bu çalışmanın ilk aşamasında, besleme pompaları sabit hidrolik alıkonma şartlarında (HRT-1 gün) ayarlanarak, şeker konsantrasyonları % 4-20 aralığında değiştirilmiş ve önce optimum şeker besleme konsantrasyonu bulunmuştur. Çalışmanın ikinci aşamasında ise bir önceki aşamada tespit edilen optimum şeker konsantrasyonu sabit tutularak en hidrolik alıkonma zamanı tespit edilmiştir. Bu amaçla da hidrolik alıkonma zamanları 1-5 gün arasında değiştirilerek denemeler yapılmıştır. Sabit hidrolik alıkonma süresinde maksimum VFA miktarı tespit edilerek daha sonra elde edilen substrat değeri sabit tutularak hidrolik alıkonma süresi (HRT) değiştirilerek maksimum VFA değeri bulunmuştur.

Tablo 3.1. Proses parametreleri.

Çalışma Süresi	Parametre	Ph	Sıcaklık (°C)
1 hafta	%4 şeker konsantrasyonu, HRT 1	5-6	Mezofilik
1 hafta	% 5 şeker konsantrasyonu, HRT 1	5-6	Mezofilik
1 hafta	% 10 şeker konsantrasyonu, HRT 1	5-6	Mezofilik
1 hafta	% 20 şeker konsantasyonu, HRT 1	5-6	Mezofilik
1 hafta	% 5 şeker konsantrasyonu, HRT 3	5-6	Mezofilik
1 hafta	% 5 şeker konsantasyonu, HRT 5	5-6	Mezofilik

3.4 Fermentör Ortamının Hazırlanması

Çalışma sürecinde kullanılan aşı Energrom Enerji İnş. Tic. ve san. A.Ş. bünyesindeki biyogaz reaktörlerinden tahsis edilmiştir. Hayvansal bazlı aşı fermentör içerisine ilave edilmeden önce, ince gözenekli elekten geçirilerek içeriğindeki kirlilikten/büyük partiküllerden arındırılmıştır. Daha sonra çalışma hacmi 1,5 litre olan fermentöre ilave edilerek, %1 şeker çözeltisiyle bir süre çalıştırılarak aktif hale getirilmiştir. İçeriğindeki metanojenlerin inaktive olması sebebiyle pH değeri asitojenlerin çalışabileceği değere ayarlanmıştır. İz element solüsyonu için NH_4Cl 1200mg/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 400mg/l, KCl 400mg/l, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 300mg/l, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 50mg/l, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 80mg/l, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 40mg/l, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10mg/l, KI 10mg/l, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, ZnCl_2 0.5mg/l, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, H_3BO_3 0.5mg/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, $\text{NaWO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.5mg/l, Na_2SeO_3 0.5mg/l, Sistein 10mg/l, NaHCO_3 6000mg/l hazırlanmıştır. Daha sonra aktive olan aşının içerisine, 5L hacimli stok besleme şişelerine %4-20 şeker çözeltisi, 1.5g/L NaHCO_3 (sodyum bikarbonat), 10ml/L iz element çözeltisi ilave edilerek çalışma başlatılmıştır.

3.5 Analitik Yöntemler

3.5.1 VFA analizi

Asetik asit, propiyonik asit, butirik asit, izobütirik asit, izovalerik asit, valerik asit, kapriyonik asit, izokapriyonik asit, heptanoik asit ve alkol (etanol, butanol ve aseton) tayini için GC (6890N Agilent Technologies Network GC System) Fame Ionization Detektörü (FID) ve HP-FFAP 30mx0.25 mm kapiller kolon (J&W Scientific) kullanılmıştır.

VFA analizi için örnekler 15000 rpm'de 5dakika santrifüj edilerek, süpernatanttan alınan örnek 0.4 µm por çapına sahip şırınga filtrelerinde ependorflara süzülür. Daha sonra analiz için kullanılmak üzere örnekler 1/10 oranında ortafosforik asit kullanılarak seyreltilerek viallere alınır. Kolon başlangıç sıcaklığı olan 40°C'de 3 dakika bekledikten sonra 20°C/ dak artışlarla, 60°C'ye çıkarılır ve 3 dakika beklemeden sonra, 30 C°/dak artışlarla ulaşır ve bu son sıcaklıkta 6 dakika bekletilir. İnlet (enjektör) ve detektör sıcaklıkları, 240 C° olarak ayarlanır ve Helyum sabit basınç 103 kPa'da taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Kalibrasyon için yüksek saflıkta GC standart çözeltileri (DR. Ehrenstorfer GmbH) kullanılmıştır.

3.5.2 Gaz analizi

GC protokolü Oh be Logan; (2005) tarafından verilen protokollerin modifiye edilmesi ile oluşturulmuştur.

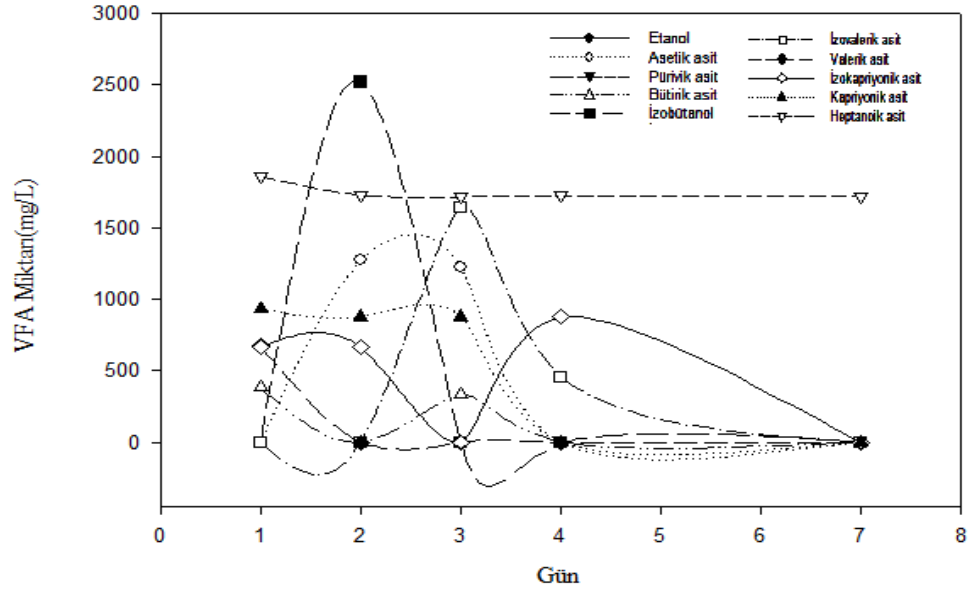
1. Fırın başlangıç sıcaklığı 40°C (3 dakika bekleme)
2. Sıcaklık 20'şer °C ile 60°C'ye yükselmektedir.(3 dakika bekleme)
3. Sıcaklık 20'şer °C ile 120°C'ye yükselmektedir.(4 dakika bekleme)
4. Sıcaklık 30'ar °C ile 240°C'ye yükselmektedir.(6 dakika bekleme)
5. FID detektörü ve inlet(enjeksiyon) sıcaklığı 240°C'dir.
6. Split enjeksiyon 5:1 oranında kullanılmıştır.
7. 103 kPa sabit basınçta helyum taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır.

4. BULGULAR

Bu aşamada HRT 1 değerinde sabit tutulup, %4, %5, %10 ve %20 şeker konsantrasyonları üzerinde çalışılarak maksimum VFA değerine denk gelen en iyi şeker konsantrasyonu bulunmuştur.

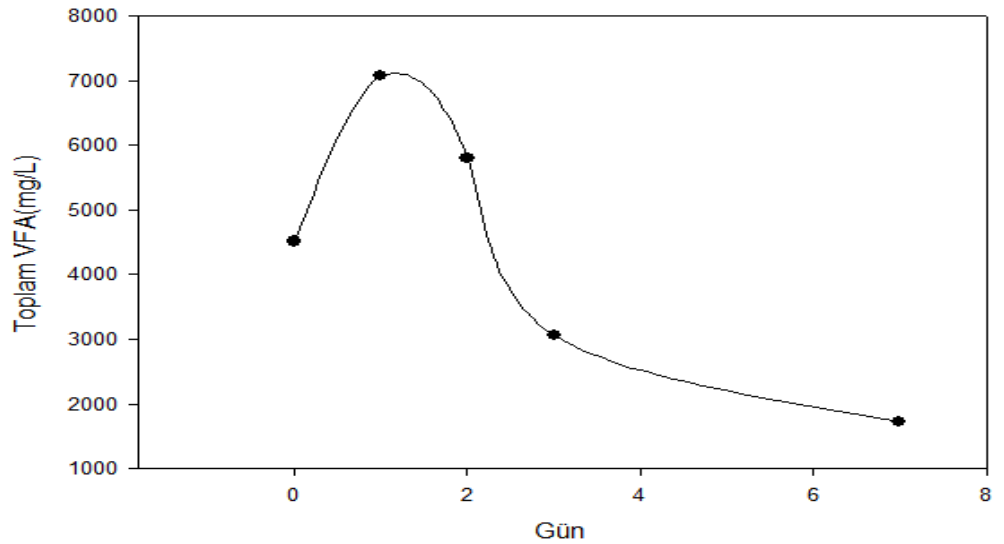
HRT 1, %4 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1 sabit tutularak %4 şeker konsantrasyonu ile immobilize reaktörde 1 haftalık deneme çalışmasının sonucu Şekil 4'te gösterilmiştir. Sonuçlara göre, asetik asit, bütirik asit, izobütanol, izovalerik asit, valerik asit, izokapriyonik asit, kapriyonik asit ve heptanoik asit değerlerine rastlanmıştır. Bir haftanın sonunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri 4433,60mg/L' dir. Asetik asitin 1273mg/L olan 2. ölçüm değeri ve 3.ölçümde 1229mg/L olarak elde edilmiştir, daha sonraki günler rastlanamamıştır. 381mg/L ile ilk ölçümde elde edilen bütirik asit daha sonra 332mg/L değerine kadar azalmıştır. 2524mg/L ile en yüksek VFA değerine sahip izobütanol ise 2. ölçümde elde edilmiştir. İzovalerik asit ve kapriyonik asit değerleri azalarak devam etmiştir. Heptanoik asit ise birbirine yakın değerlere sahip olduğundan sabit bir grafik ile karşımıza çıkmaktadır. Genel olarak grafiğe baktığımızda en yüksek değer izobütanol olduğunu, heptanoik asitin sabit olduğunu, 7.günde (5. ölçüm) sadece heptanoik asite rastlandığı görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. İmmobilize reaktörde **HRT 1 ve %4** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

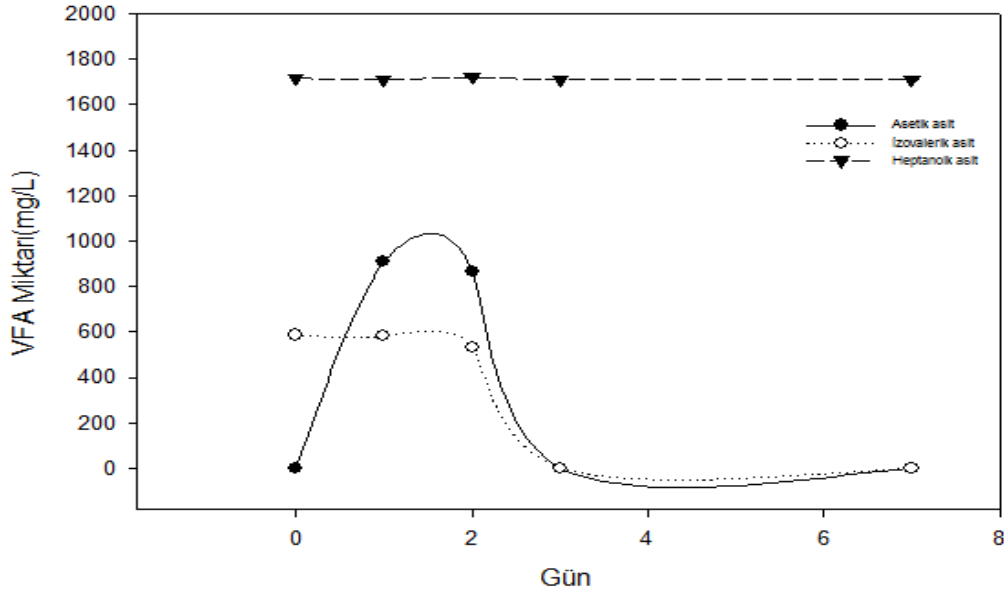
Şekil 4.2'deki grafiğe baktığımızda da en yüksek verimin elde edildiği 2. ölçüm sonucundaki VFA değeri olan 7069mg/L'dir. Grafiğin ilerleyen günlerinde günlük toplam VFA değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.2. İmmobilize reaktörde **HRT 1 ve %4** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

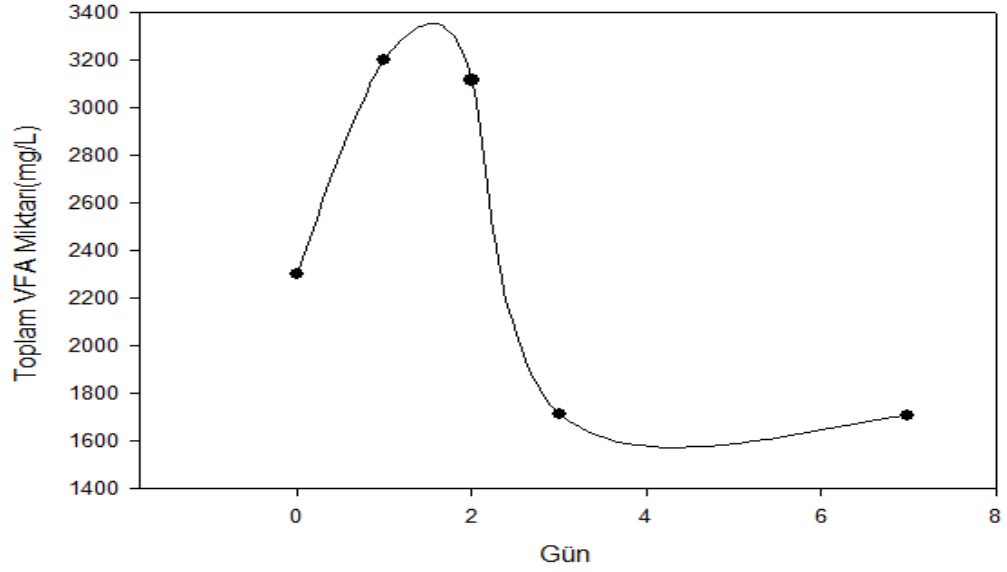
HRT 1, %4 Şeker Konsantrasyonu İle Süspans Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %4 süspans reaktörde bir haftalık çalışmanın sonucunda asetik asit, izovalerik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 2408,60mg/L'dir (Şekil 4.3). İmmobilize reaktöre göre daha az çeşit VFA'ya rastlanan bu çalışmada en fazla miktar olarak 910mg/L olan asetik asit 2. çalışma sonucunda elde edilmiş, daha sonraki ölçümde azalmıştır. İlk üç ölçümde elde edilen izovalerik asit de azalarak devam etmiştir. Heptanoik asitin değerleri ise birbirine yakın değerler olduğundan sabit bir grafik oluşturmaktadır.



Şekil 4.3. Süspans reaktörde HRT 1 ve %4 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

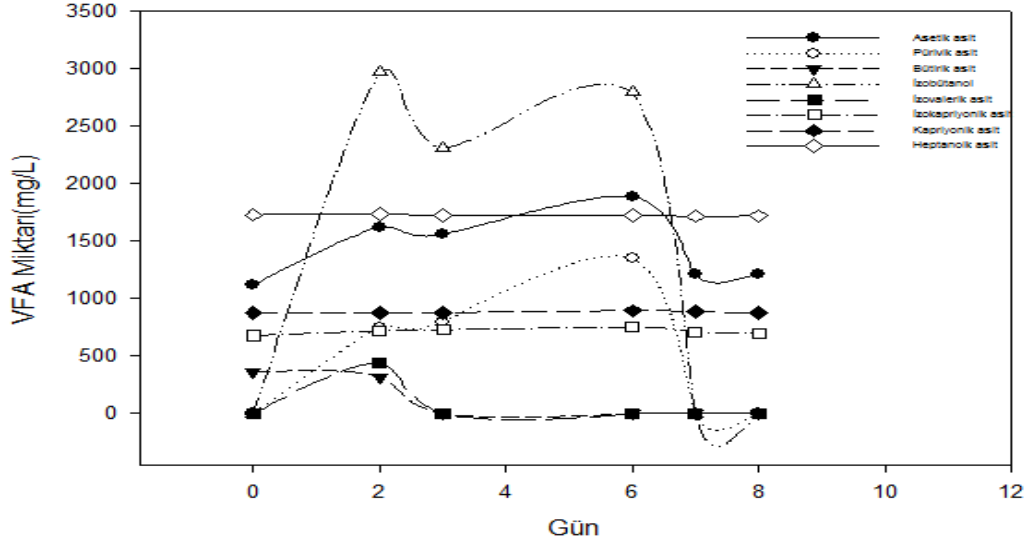
Şekil 4.4'deki grafiğe baktığımızda da en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri 3203mg/L'dir. Grafiğin ilerleyen günlerinde günlük toplam VFA değerlerinin azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. Süspans reaktörde **HRT 1 ve %4 şeker** konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

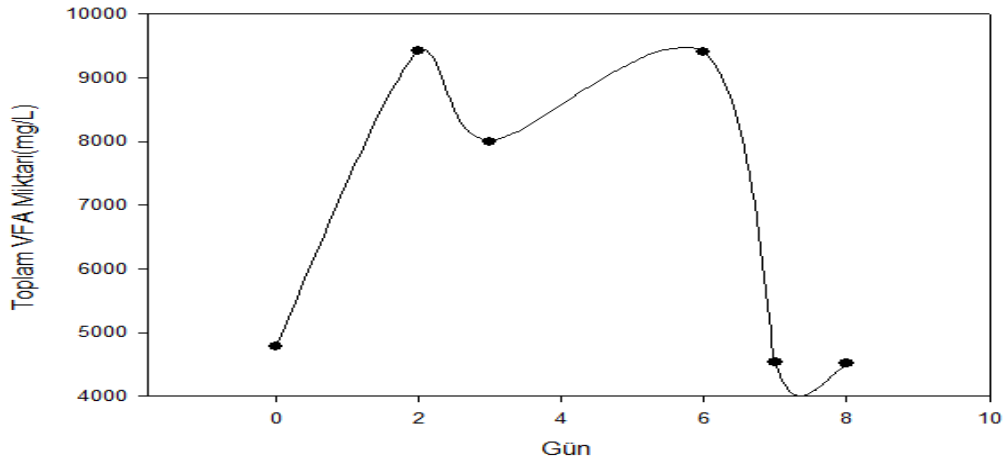
HRT 1, %5 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %5 immobilize reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, pürivik asit, bütirik asit, izobütanol, izovalerik asit, izokapriyonik asit, kapriyonik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 6775,83mg/L'dir (Şekil 4.5). Asetik asit tüm ölçümlerin sonucunda elde edilerek, pürivik asit 2. ölçüm sonucunda ortaya çıkmıştır ve 4. ölçüme kadar artarak devam etmiştir, son iki ölçümde alınan değerlerde gözlenmemiştir. Bütirik asitin ilk 2 ölçüm değerleri ortalama 340mg/L olup birbirine yakındır, fakat daha sonraki günlerde bütirik asit değerine rastlanmamıştır. İlk ölçüm rastlanamayan izobütanol, 2. ölçüm sonucunda en yüksek değere ulaşarak 2966mg/L olarak ölçülmüş, daha sonra azalmıştır. İzovalerik asit ise 437mg/L ile sadece 2. ölçümde ortaya çıkmıştır. 4. ölçüme kadar artış gösteren izokapriyonik asit daha sonra azalarak devam etmiştir. Ortalama değeri 882,5 mg/L olan kapriyonik asite, tüm ölçüm sonuçlarında birbirine yakın değerlerle rastlanmıştır. Heptanoik asit ise ortalama 1726 mg/L ile sabit bir grafik oluşturmuştur. Şekil 4.5'teki grafiğe bakıldığında izokapriyonik, kapriyonik asit ve heptanoik asit eğrilerinin sabit bir şekilde devam ettiği gözlenmektedir.



Şekil 4.5. İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

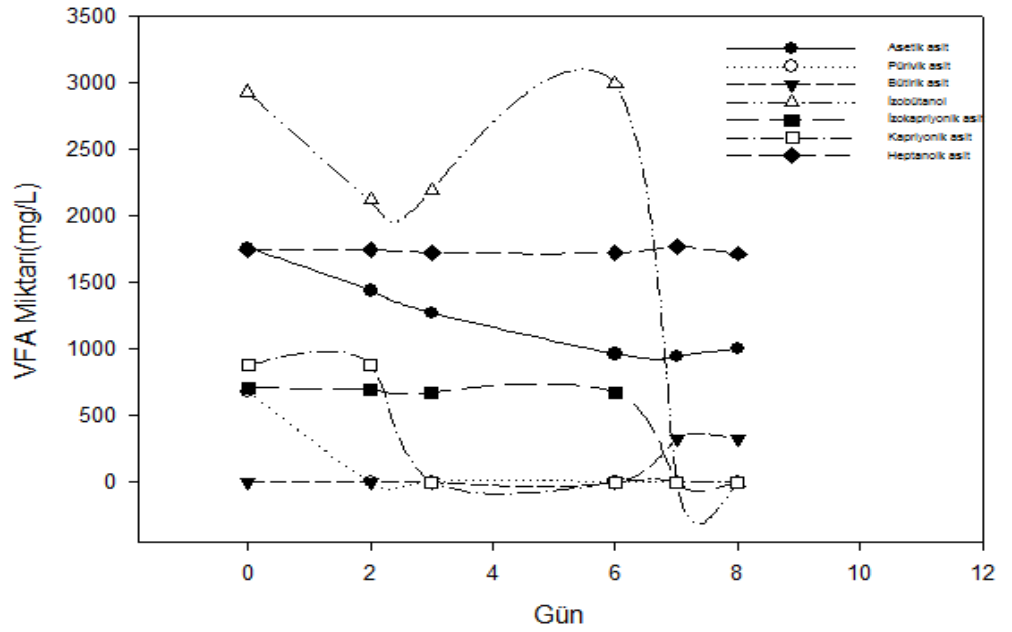
Şekil 4.6'daki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri 2.gün sonunda elde edilen değer olan 9427mg/L'dir. 4 gün sonrasında ise VFA değerinin azaldığı ve en düşük VFA miktarının 6.gün sonunda ölçülen 4519mg/L olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.6. İmmobilize reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

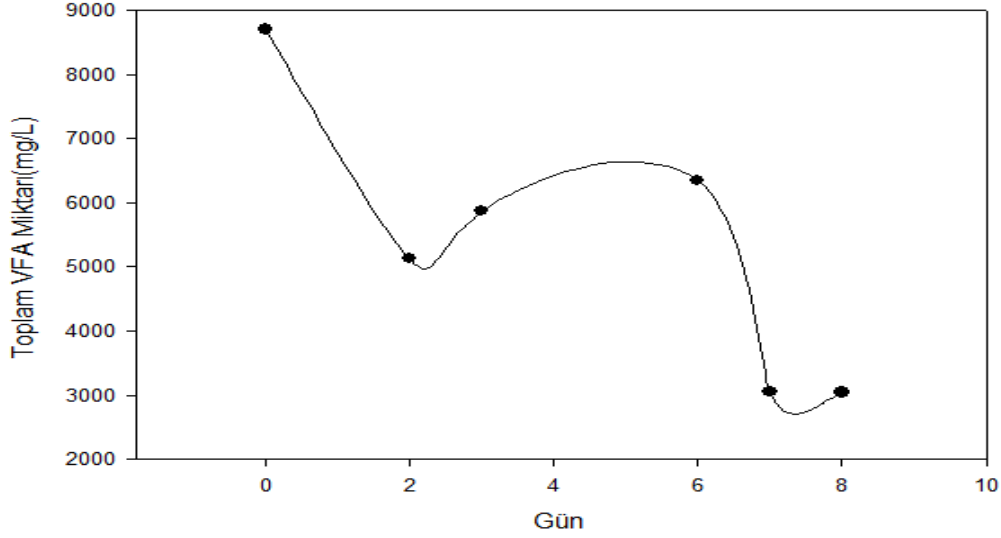
HRT 1, %5 Şeker Konsantrasyonu İle Süspanse Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %5 süspanse reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, pürivik asit, bütirik asit, izobütanol, izokapriyonik asit, kapriyonik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 5357,50mg/L'dir (Şekil 4.7). En fazla miktarda üretilen izobütanol olup değeri ise 4. ölçüm sonucundaki 2992mg/L'dir. Asetik asitin miktarı ise giderek azalmıştır. Heptanoik asitin değerleri ise sabit bir eğri üzerindedir.



Şekil 4.7. Süspanse reaktörde HRT 1 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

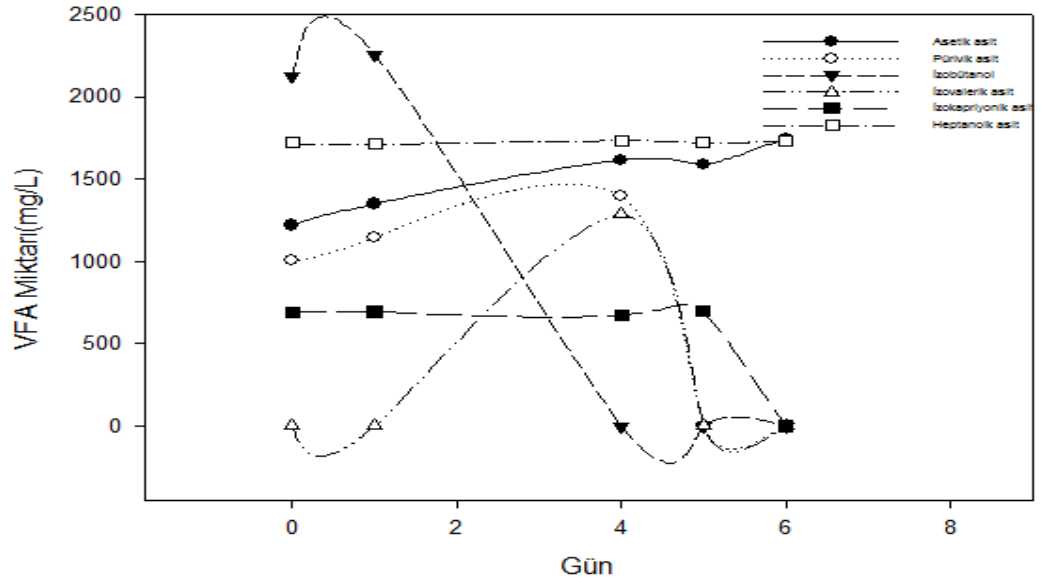
Şekil 4.8'deki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri 8704mg/L'dir. En düşük değer ise 6.gün sonunda ölçülen 3045mg/L'dir.



Şekil 4.8. Süspans reaktörde **HRT 1 ve %5** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

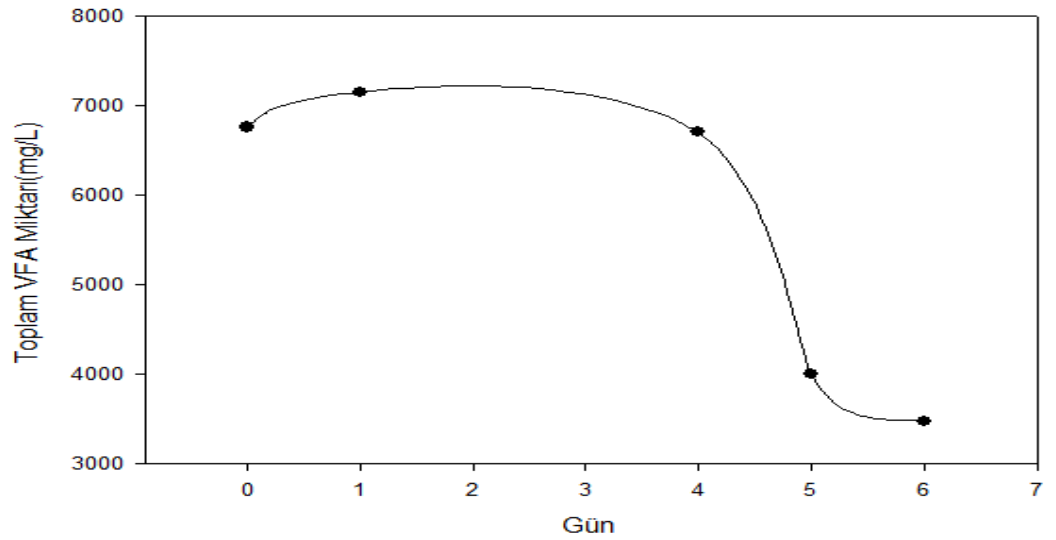
HRT 1, %10 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, % 10 immobilize reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, pürivik asit, bütirik asit, izobütanol, valerik asit, izokapriyonik asit, kapriyonik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 5619mg/L'dir (Şekil 4.9). Heptanoik asitin sabit olduğu grafikte asetik asit miktarı artarak devam etmiştir. İzobütanol ilk 2 ölçümde gözlenmiştir. İzovalerik asit ise sadece 3. ölçüm sonucunda 1287mg/L olarak ölçülmüştür. En fazla miktarda ölçülen değer ise izobütanol olup değeri 2255mg/L'dir.



Şekil 4.9. İmmobilize reaktörde **HRT 1** ve **%10** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

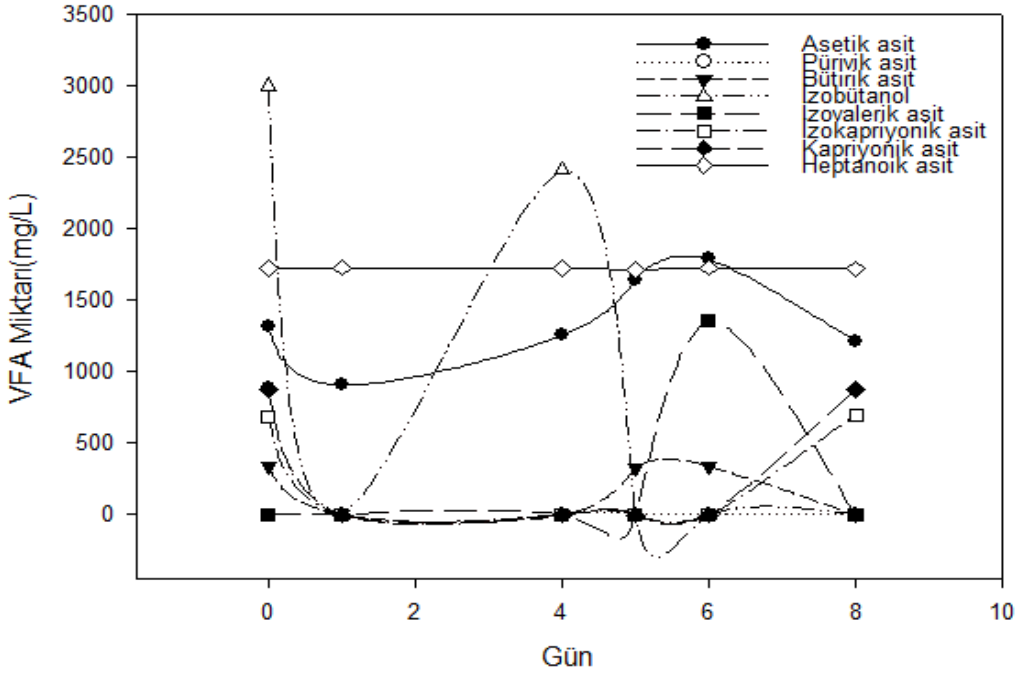
Şekil 4.10'daki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri 7153mg/L'dir. En düşük değer ise son ölçülen değer olan 3476mg/L'dir.



Şekil 4.10. İmmobilize reaktörde **HRT 1** ve **%10** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

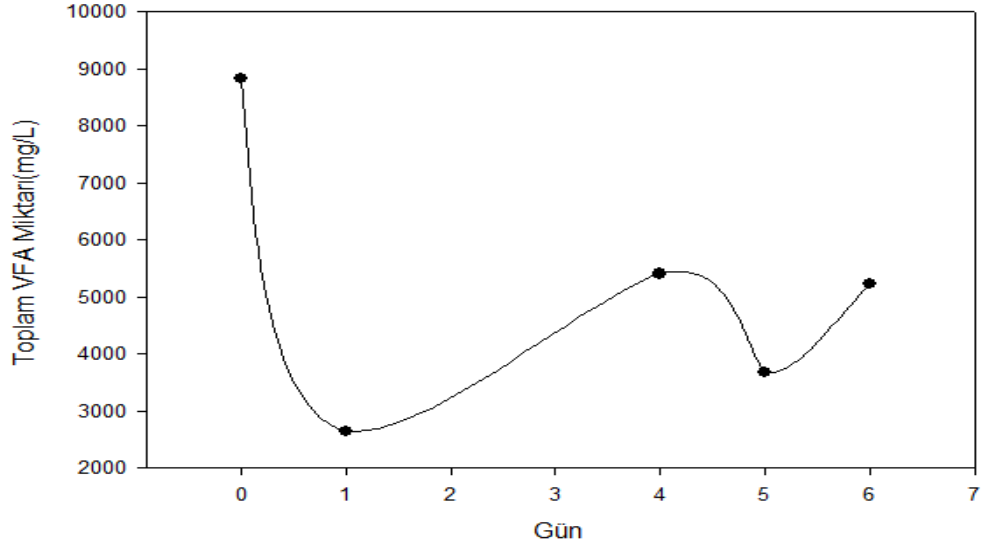
HRT 1, %10 Şeker Konsantrasyonu İle Süspans Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %10 süspans reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, pürivik asit, bütirik asit, izobütanol, izovalerik asit, izokapriyonik asit, kapriyonik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 5155,40mg/L'dir (Şekil 4.11). Pürivik asit, izokapriyonik asit ve kapriyonik asit değerleri sadece ilk ölçüm sonucunda gözlenmiştir. 2416mg/L üretilen izobütanol en yüksek değere sahiptir. Asetik asitin miktarı ise 4. ölçümden sonra artışa geçmiştir.



Şekil 4.11. Süspans reaktörde HRT 1 ve %10 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

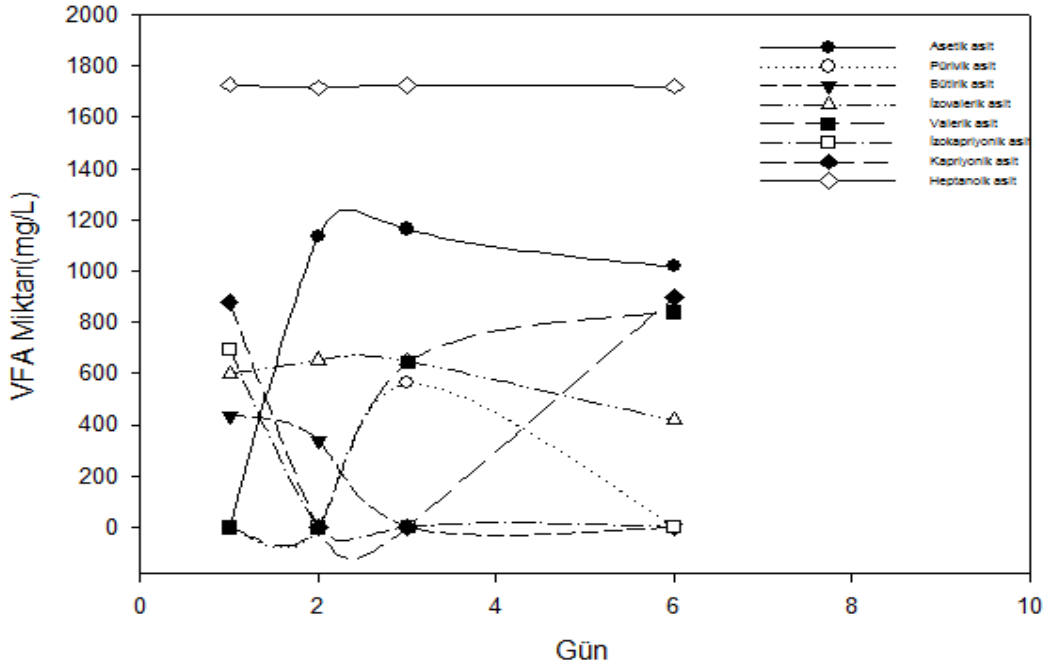
Şekil 4.12'deki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri ilk ölçülen değer olan 8834mg/L'dir. Diğer günlerde ölçülen değerler ise azalarak devam etmektedir.



Şekil 4.12. Süspans reaktörde **HRT 1 ve %10** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

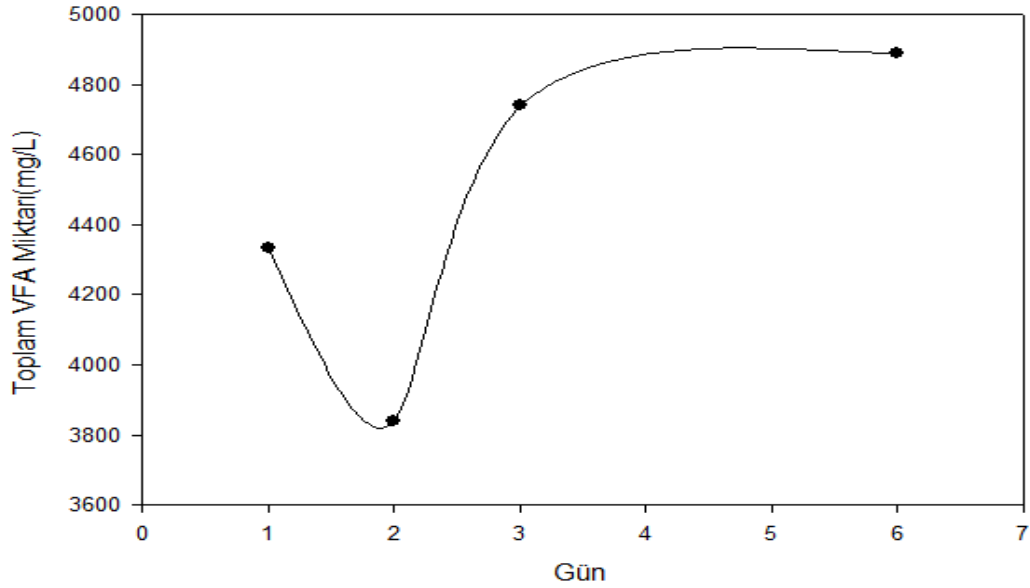
HRT 1, %20 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %20 immobilize reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, pürivik asit, bütirik asit, izovalerik asit, valerik asit, izokapriyonik asit, kapriyonik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 4450,50mg/L'dir. İlk ölçümde elde edilmeyen asetik asit 2. ölçümde 1134mg/L olarak elde edilmiştir. İlk ölçüm sonucunda rastlanamayan pürivik asitin değeri 3. ölçüm sonucunda 562mg/L'dir. Bütirik asit en yüksek 434mg/L değeri ile ilk ölçüm sonucunda elde edilmiştir, fakat 3. ölçüm sonuçlarında rastlanamamıştır. İzovalerik asit ve heptanoik asit tüm ölçüm sonuçlarında elde edilmiştir. Heptanoik asitin değeri ise ortalama 1721,5mg/L ile sabit bir grafiğe denk gelmektedir. Valerik asit son iki ölçüm değerlerinde artan bir grafikte ortaya çıkmaktadır. İlk ölçümde 696mg/L ile elde edilen izokapriyonik asite daha sonraki ölçümlerde rastlanamamıştır. Çalışmanın ilk ölçümünde 878mg/L ile kapriyonik asit, tekrar en son ölçümde 896mg/L değer ile ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. İmmobilize reaktörde **HRT 1 ve %20** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

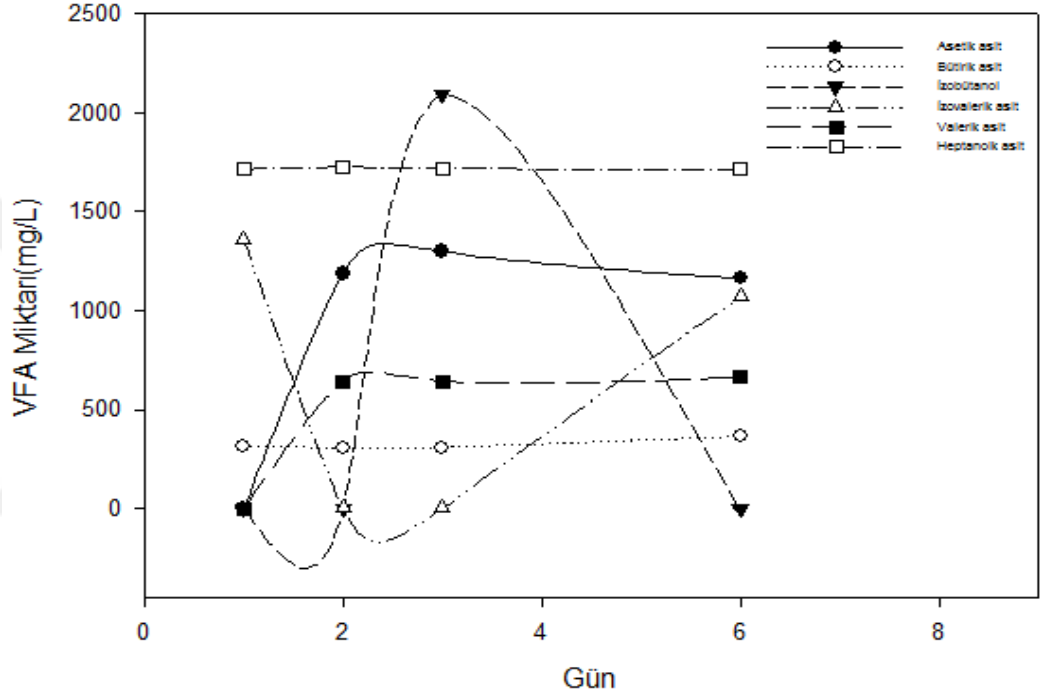
Şekil 4.14'teki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri son ölçülen değer olan 4890mg/L'dir.



Şekil 4.14. İmmobilize reaktörde **HRT 1 ve %20** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

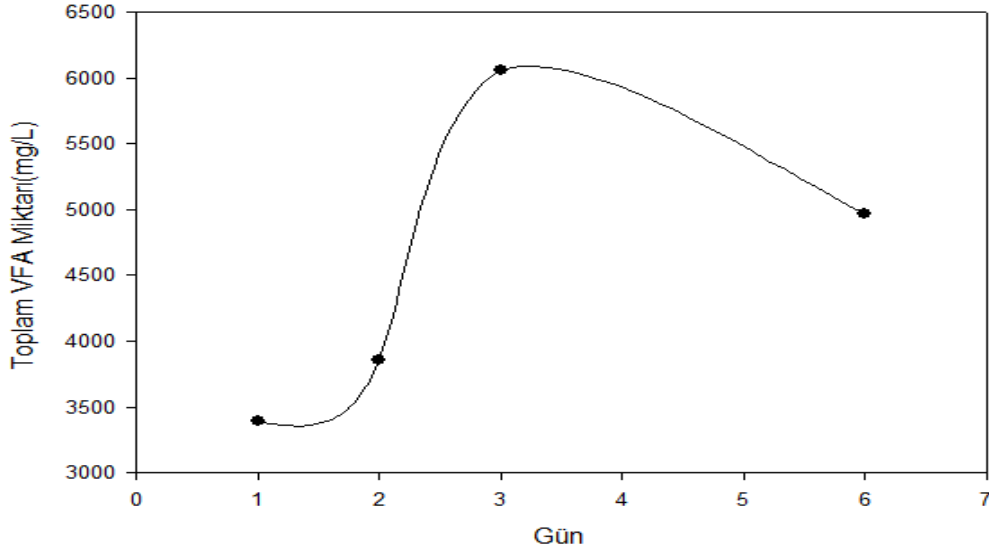
HRT 1, %20 Şeker Konsantrasyonu İle Süspans Reaktör Çalışması Sonuçları;

HRT 1, %20 süspans reaktör çalışmasının sonucunda asetik asit, bütirik asit, izobütanol, izovalerik asit, valerik asit, heptanoik asit elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen toplam ortalama VFA değeri ise 4569,25mg/L'dir (Şekil 4.15). İzobütanol 2092mg/L değeri ile en fazla miktarda üretilen uçucu yağ asitidir.



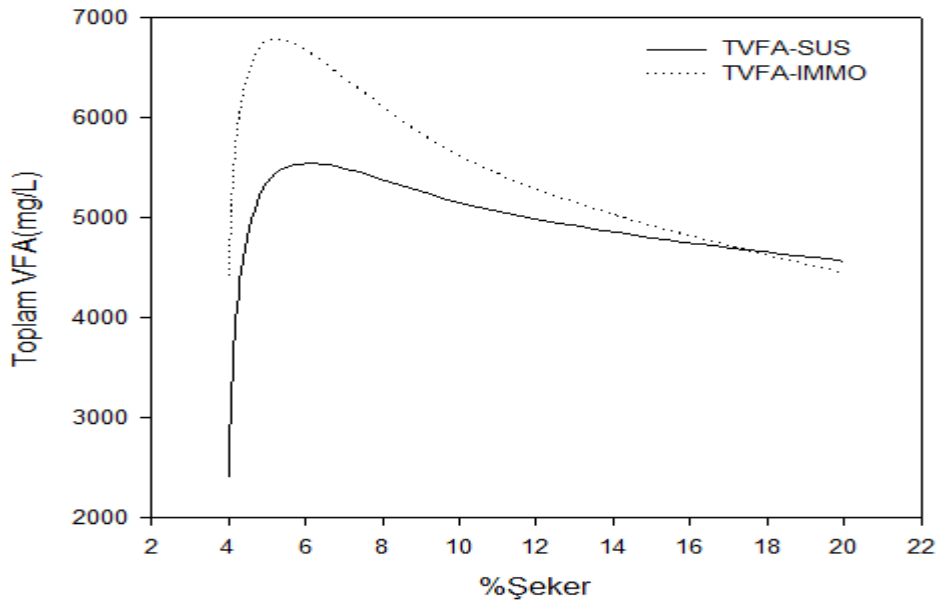
Şekil 4.15. Süspans reaktörde HRT 1 ve %20 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

Şekil 4.16'daki grafikte en yüksek verimin elde edildiği VFA değeri 3.ölçüm sonucu alınan değer olan 6058mg/L'dir. Daha sonraki değerler azalarak devam etmektedir.



Şekil 4.16. Süspansiyon reaktörde **HRT 1 ve %20** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

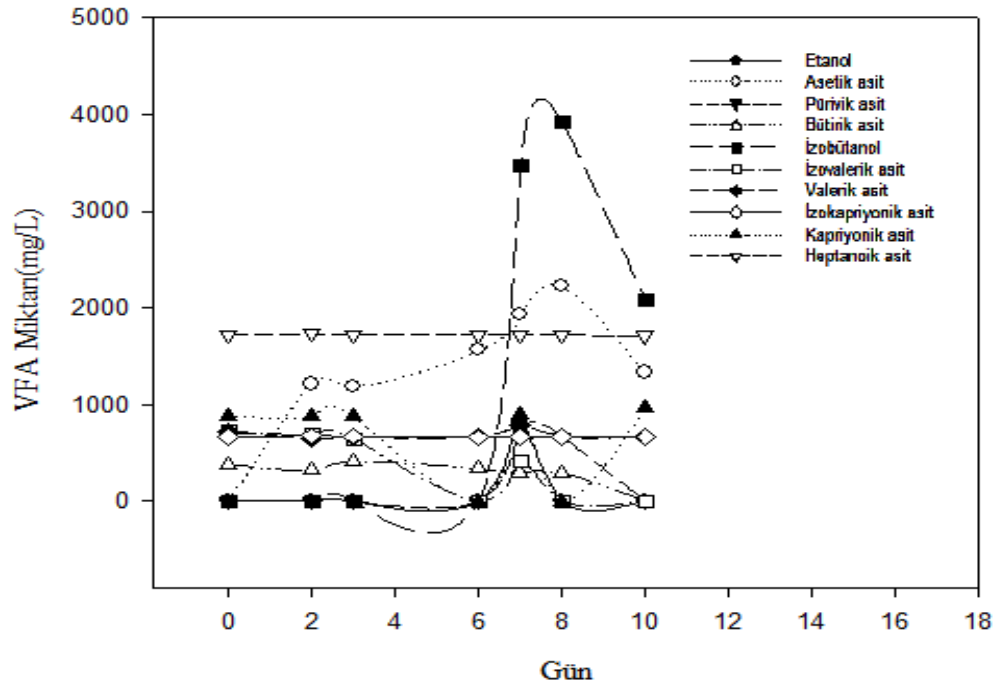
%4, %5, %10 ve %20 şeker konsantrasyonlarında süspansiyon ve immobilize reaktörler için haftalık ortalama toplam VFA miktarları kıyaslandığında Şekil 4.17'deki grafik karşımıza çıkmaktadır. Grafikteki maksimum VFA miktarının %5 şeker konsantrasyonunda elde edildiği gözlenmektedir. Bu sebeple 2. aşamada kullanılacak şeker konsantrasyonu %5'tir.



Şekil 4.17 %Şeker konsantrasyon değerlerine(%4-20) karşılık gelen toplam VFA miktarı (HRT= 1).

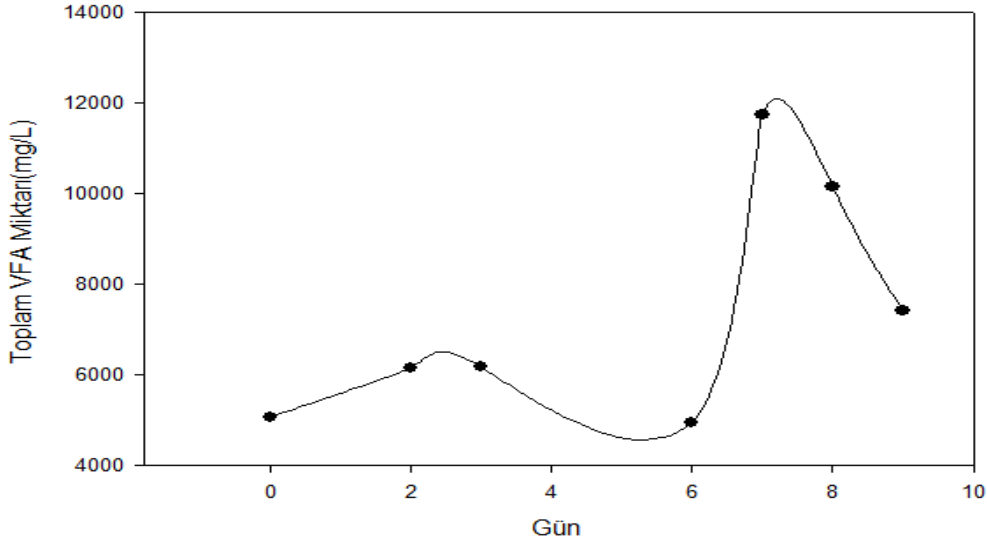
HRT 3, %5 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

Yapılan bu çalışmada etanolün sadece 5. ölçümde elde edildiği ve miktarının 830mg/L olduğu gözlenmiştir. Asetik asitin miktarı ise gün geçtikçe artış göstermektedir. Pürvik asit ve izobütanol son ölçümlerde ortaya çıkmıştır. Bütirik asitin değerleri ise neredeyse birbirine yakın olduğundan sabit bir eğri üzerinde olduğu gözlenmektedir. Heptanoik asit, izokapriyonik asit değerlerinin bulunduğu eğrilerin de sabit olduğu görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. İmmobilize reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

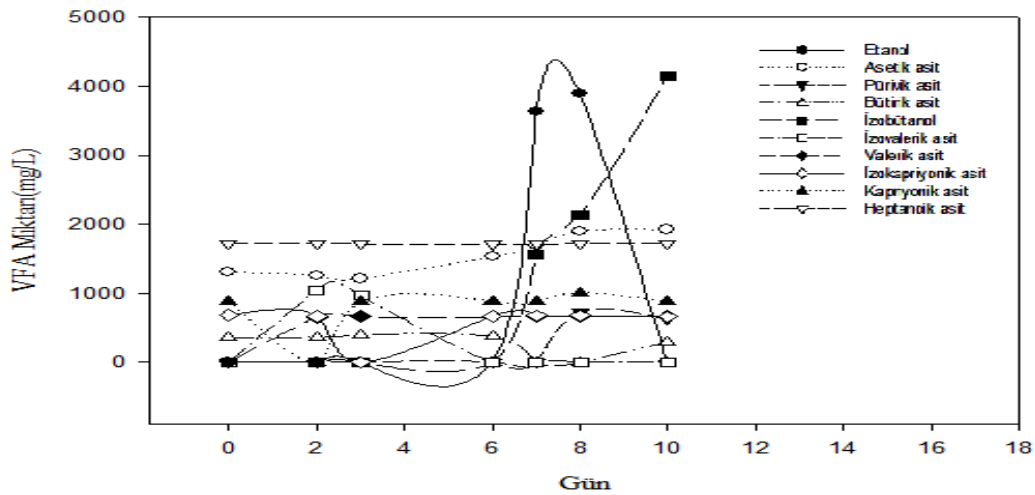
Şekil 4.19'a baktığımızda en yüksek toplam VFA değerinin 5. ölçüm sonucunda elde edilen 11730mg/L olduğu ve diğer ölçümlerde bu değer azalarak devam ettiği görülmektedir.



Şekil 4.19. İmmobilize reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

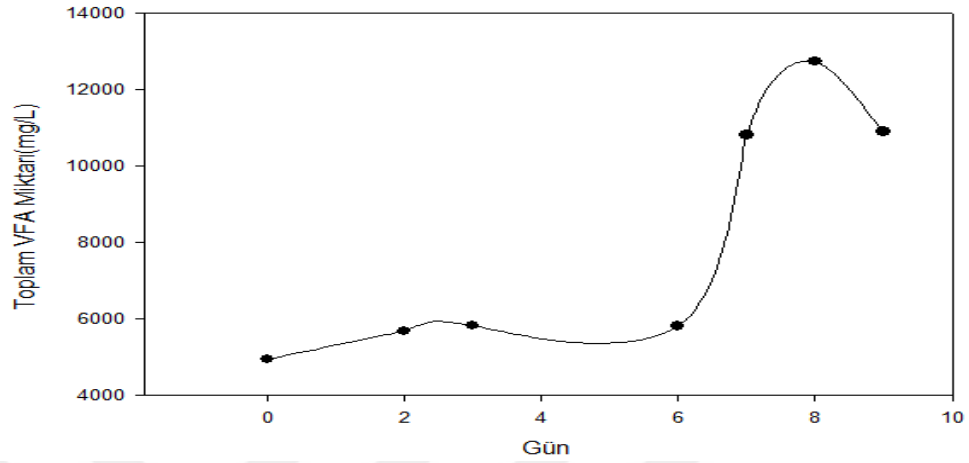
HRT 3, %5 Şeker Konsantrasyonu İle Süspans Reaktör Çalışması Sonuçları;

Şekil 4.20'deki grafikte izobütanolün son üç ölçümde giderek arttığı, asetik asitin miktarının ise 4. ölçümden sonra artışa geçtiği gözlenmektedir. En fazla ölçülen uçucu yağ asiti miktarı ise 4146mg/L ile izobütanoldür.



Şekil 4.20. Süspans reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

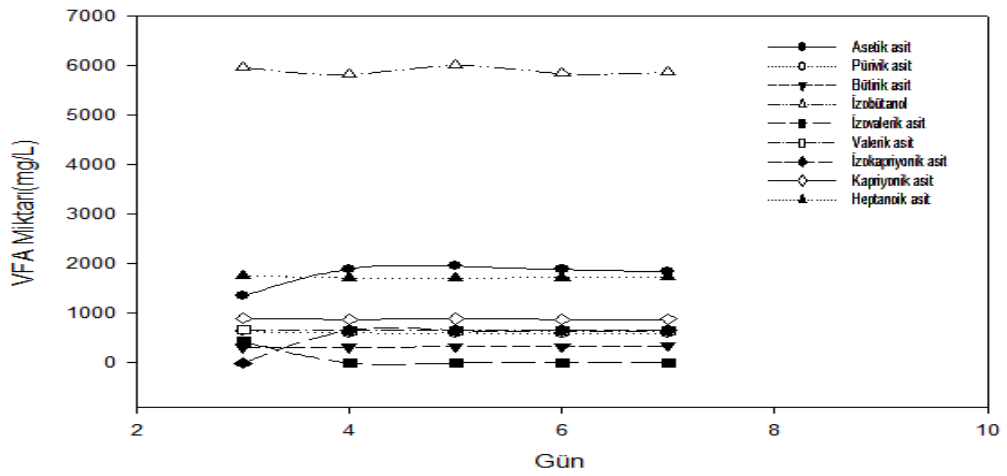
Şekil 4.21'deki grafikte elde edilen en yüksek toplam VFA miktarı 6. ölçüm sonucu elde edilen 12731mg/L'dir. Bu değer daha sonraki ölçümlerde azalarak devam etmiştir.



Şekil 4.21. Süspans reaktörde HRT 3 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

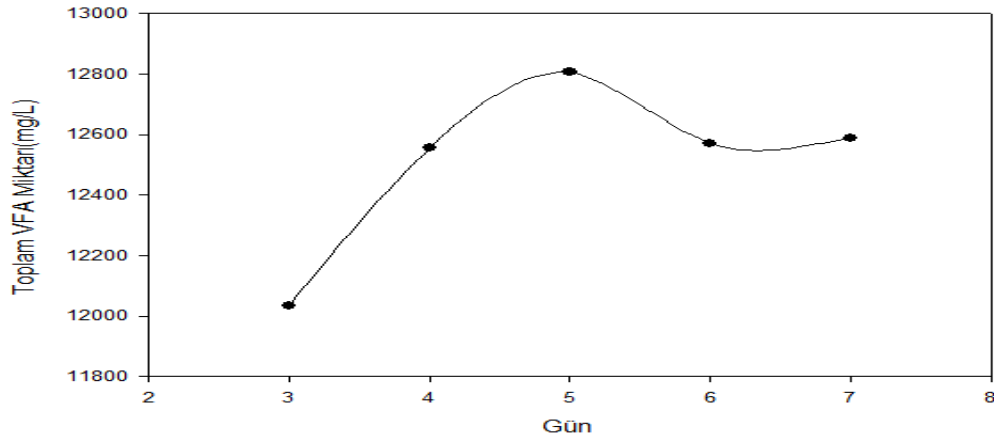
HRT 5, % 5 Şeker Konsantrasyonu İle İmmobilize Reaktör Çalışması Sonuçları;

Genel olarak Şekil 4.22'deki grafiğe baktığımızda tüm değerlerin oluşturduğu eğrilerin sabit bir şekilde devam ettiği gözlenmektedir.



Şekil 4.22. İmmobilize reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

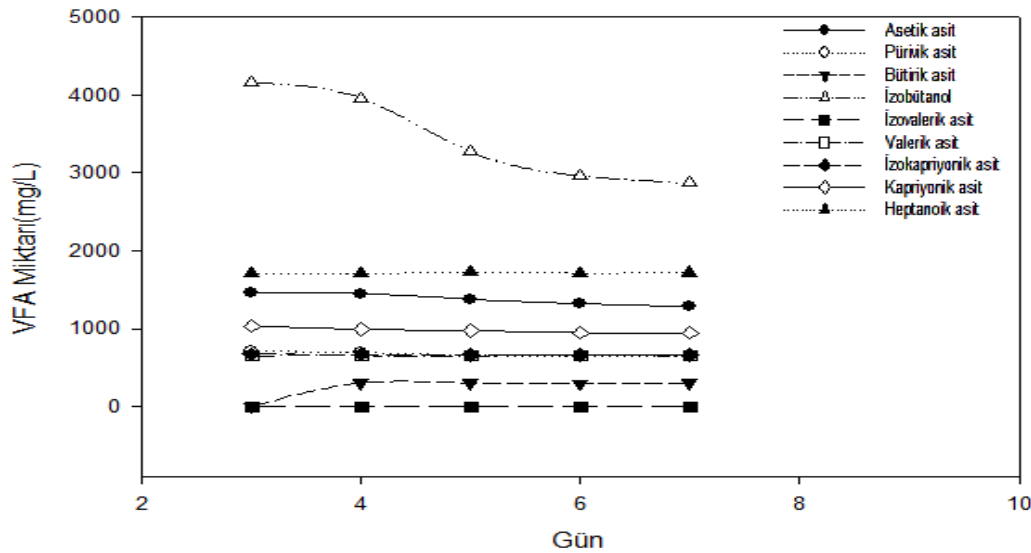
Şekil 4.23'deki grafikte en yüksek değerin 12806mg/L ile 3. ölçüm sonucunda elde edildiği gözlenmektedir.



Şekil 4.23. İmmobilize reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

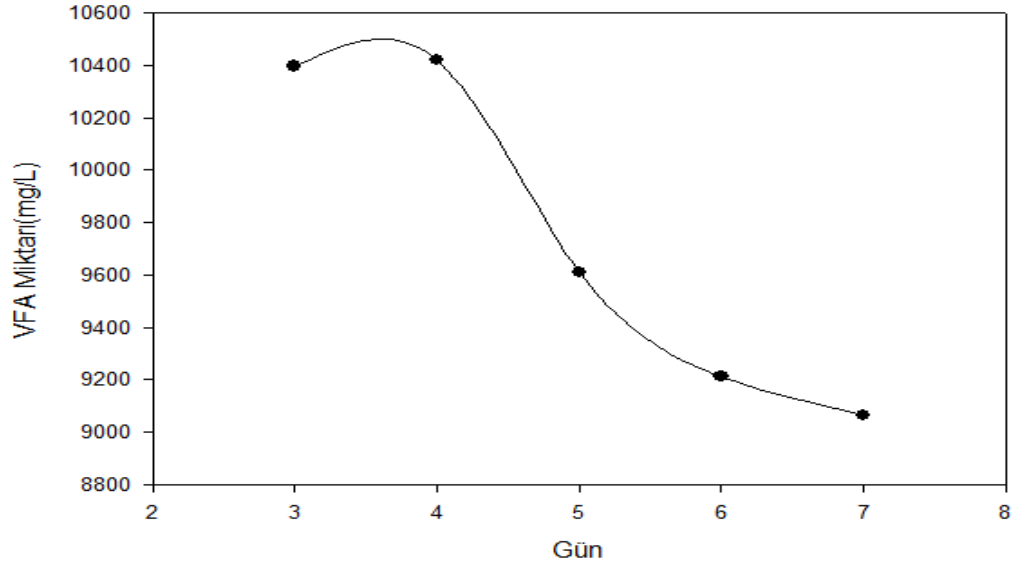
HRT 5, %5 Şeker Konsantrasyonu İle Süspans Reaktör Çalışması Sonuçları;

Şekil 4.24'deki grafikte tüm değerlerin oluşturduğu eğrilerin sabit bir şekilde devam ettiği gözlenmektedir.



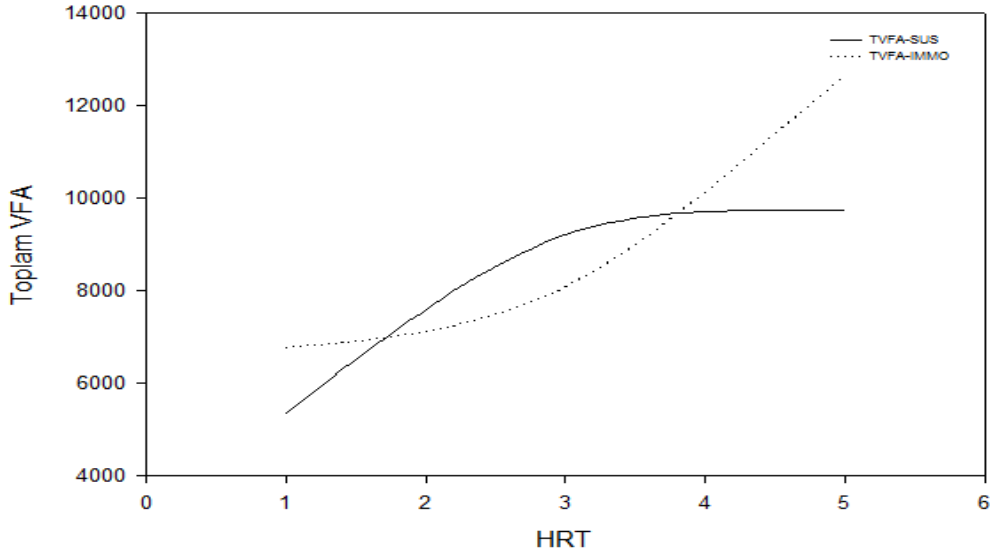
Şekil 4.24. Süspans reaktörde HRT 5 ve %5 şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen VFA miktarı.

Şekil 4.25'deki grafikte en yüksek değerin 2. ölçüm sonucunda elde edildiği (10419mg/L) ve daha sonra toplam VFA miktarının giderek azaldığı gözlenmektedir.



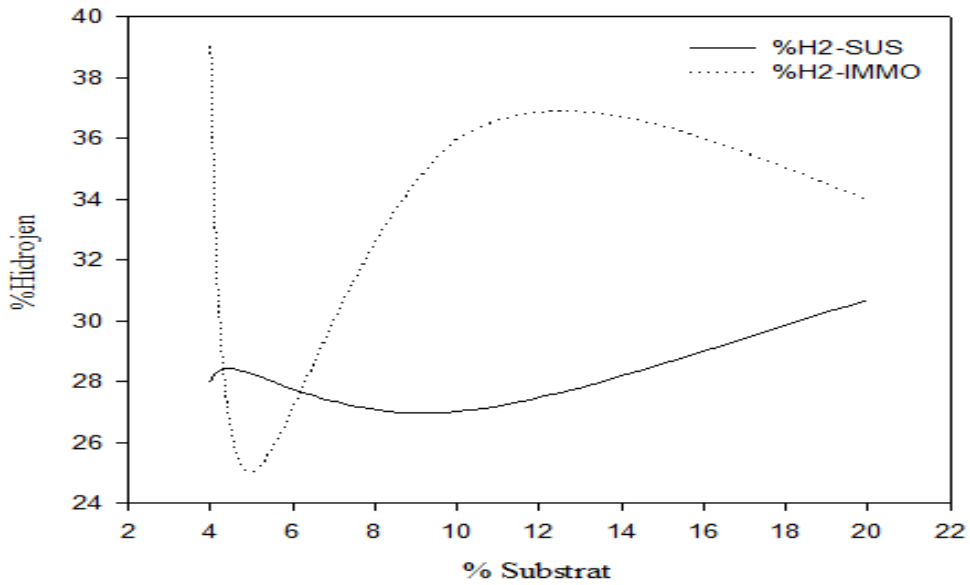
Şekil 4.25. Süspans reaktörde **HRT 5 ve %5** şeker konsantrasyonu ile günlük elde edilen toplam VFA miktarı.

Şekil 4.26'daki grafik ise HRT 1, HRT 3 ve HRT 5 değerine karşılık gelen toplam ortalama VFA miktarını göstermektedir. Bu grafiğe göre süspans reaktöre göre immobilize reaktördeki toplam VFA miktarının zamanla azaldığı, süspans reaktör çalışmasının sonucunda ise HRT3 ve HRT5 değerlerinde elde edilen toplam VFA miktarının neredeyse birbirine yakın olduğu ve sabit bir şekilde devam ettiği görülmektedir.



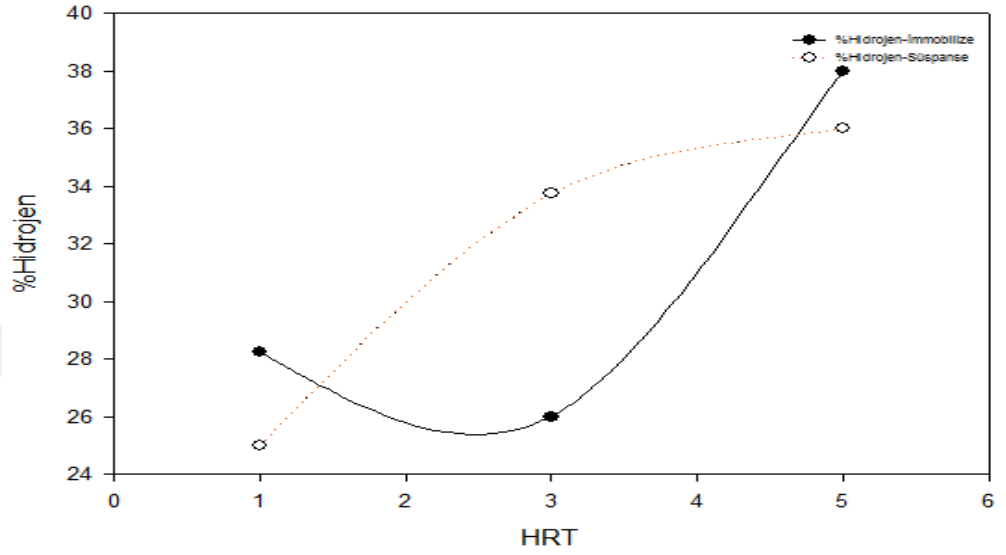
Şekil 4.26. HRT(1-5gün) değerlerinde ölçülen toplam VFA(süspanse-immobilize) miktarı.

Şekil 4.27'deki grafik, HRT 1 değerinde %4,5,10 ve %20 şeker konsantrasyonlarının çalışmaları sonucunda elde edilen %Hidrojen miktarını göstermektedir. Bu grafiğe göre immobilize reaktör çalışmasında ölçülen hidrojen miktarı süspanse reaktöre göre oldukça fazladır.



Şekil 4.27. HRT 1, %4-20 substrat konsantrasyonunda ölçülen ortalama %Hidrojen miktarı.

Şekil 4.28'deki grafik ise HRT 1,4 ve 5 değerlerinde yapılan çalışma sonucunda ölçülen %Hidrojen miktarını göstermektedir. Grafiğe göre süspansiyon reaktörde ölçülen hidrojen miktarı HRT 3 değerinden sonra artış göstermektedir. İmmobilize reaktörde ölçülen hidrojen miktarı doğrusal bir şekilde artış göstermiştir.



Şekil 4.28. HRT(1-5) değerlerinde ölçülen ortalama %Hidrojen miktarı.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada organik atıklardan mezofilik şartlarda immobilize reaktör ile süspanse reaktör arasındaki VFA üretim verimi incelenmiştir. Bunun için immobilize materyal için hem düşük ağırlığından dolayı hem de yüzey alanının büyüklüğünden dolayı ponza taşı tercih edilmiştir.

Her set sonucu ölçülen ortalama toplam VFA değerlerine göre; HRT 1- %4 şeker konsantrasyonu ile yapılan çalışmada ortalama toplam VFA miktarının immobilize reaktörde 4433.60 mg/L iken süspanse reaktörde 2408.60 mg/L, HRT 1- %5 şeker konsantrasyonu ile yapılan çalışmada ortalama toplam VFA miktarının immobilize reaktörde 6775.83 mg/L iken süspanse reaktörde 5357.50 mg/L, HRT 1- %10 şeker konsantrasyonu ile yapılan çalışmada ortalama toplam VFA miktarının immobilize reaktörde 5619 mg/L iken süspanse reaktörde 5155.40 mg/L, HRT 1- %20 şeker konsantrasyonu ile yapılan çalışmada ortalama toplam VFA miktarının immobilize reaktörde 4450.50 mg/L iken süspanse reaktörde 4569.25 mg/L olduğu gözlenmiştir. Bu çalışmaların sonucuna göre elde edilen ortalama toplam VFA miktarının immobilize reaktörde süspanse reaktöre göre daha fazla olduğu, her iki reaktör için %4 şeker konsantrasyonundan %5 değerine geçildiğinde elde edilen VFA miktarının arttığı ve konsantrasyon değeri arttıkça VFA miktarında azalmanın olduğu açıkça görülmektedir.

%5 şeker konsantrasyonu sabit tutularak elde edilen ortalama toplam VFA miktarı HRT 1 değerinde immobilize reaktörde 6775.83 mg/L iken süspanse reaktörde 5357.50 mg/L, HRT 3 değerinde immobilize reaktörde 8084.80 mg/L iken süspanse reaktörde 9216.40 mg/L, HRT 5 değerinde immobilize reaktörde 12655.3 mg/L iken süspanse reaktörde 9740.4 mg/L olduğu gözlenmiştir. Buna göre immobilize reaktördeki ortalama toplam VFA miktarındaki artışın süspanse reaktöre göre daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Çalışmalar esnasında %4-20 şeker konsantrasyonlarında ölçülen % Hidrojen değerlerinin grafiğinde(Şekil 4.27) ise immobilize reaktörde ölçülen miktarın daha fazla olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.28'deki grafikte ise HRT 1'de ölçülen %hidrojen değeri immobilize reaktörde fazla iken HRT 3 'te ölçülen %hidrojen

değerinin süspanse reaktörde daha fazla olduğu, HRT 5 değerinde ise immobilize reaktörde %hidrojen miktarı süspanse reaktöre oranla daha hızlı bir artış gösterdiği görülmektedir.

Tüm bu sonuçları kıyasladığımızda VFA üretimine etki eden parametrelerden substrat konsantrasyonu ve HRT değişiminin immobilize reaktör ve süspanse reaktörde elde edilen VFA miktarını etkilediği fark edilmektedir. Ayrıca, kullanılan şeker konsantrasyonuna bağlı olarak VFA üretiminde elde edilen optimum değer her iki reaktör için de %5 olduğu ve çalışmalar sonucunda immobilize reaktörde elde edilen verimin süspanse reaktöre oranla daha fazla olduğu gözlenmektedir.

HRT değeri arttıkça elde edilen ortalama toplam VFA miktarı her iki reaktörde de artış gösterirken, artış miktarının immobilize reaktörde daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.26).

6. ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında ele alınan organik atıklardan katma değeri yüksek VFA'ların eldesi için immobilize ve süspanse reaktör kıyaslanmıştır ve ortaya çıkan sonuçlar arasındaki fark oldukça belirgindir. Buna göre çalışmalarını çeşitlendirmek ve daha farklı projeler için;

- Organik atıkların değerlendirilmesinde kullanılan bu yöntemde kullanılan immobilize materyallerin çeşitleri gibi farklı alternatifler uygulanarak da denemeler yapılabilir. Bunun için reaktör içerisinde askıda kalabilecek, yüzey alanı geniş ya da porlara sahip, VFA üretimini negatif yönde etkilemeyecek/toksik etki yaratmayan, ileriye yönelik pilot ölçekli çalışmalar için uygun maliyetli olan, reaktör içerisinde kullanılan ekipmanları tıkamayacak uygun bir immobilize malzeme seçilebilir.
- İmmobilize ve süspanse reaktörler için VFA üretiminde etkili diğer parametreler üzerinde çalışmalar yapılabilir.
- Bakteriyel popülasyon dinamiği her iki reaktör için de incelenebilir.
- Mezofilik şartlarda gerçekleştirilen bu çalışmalar aynı şekilde termofilik şartlarda da tekrar edilebilir.
- Gerçek organik madde kullanılarak ön işlem şeker üretim aşamasının optimizasyonu yapılabilir.
- Çalışmalar tekrarlanarak kullanılan aşı çeşitleri farklılaştırılabilir ve aşının her iki reaktördeki VFA üretiminde etkisi incelenebilir.
- Üretim esnasında pompa hattındaki kanalların tıkanması, köpük oluşumu vb. gibi karşılaşılan sorunlar saptanarak iyileştirme çalışmaları yapılabilir. Bu da pilot ölçekli denemelere geçişte kolaylık sağlayabilir.
- Bir sonraki aşama olan VFA'ların ayırma saflaştırma yöntemiyle elde edilerek farklı endüstrilerde kullanımı için çalışmalar yapılabilir. Böylece elde edilen verilere göre pilot ölçek uygulamasının optimizasyonu yapılarak maliyet açısından hesaplama ve amortisman hesabı yapılarak uygun bir proje hazırlanabilir.

- Bu doğrultuda Tarım Bakanlığı ve Çevre Bakanlığı desteği ile üniversite ve sanayi işbirliği kapsamında bir uygulama projesi geliştirilip, bu projede elde edilen sonuçların arazi ölçeğinde bir pilot tesiste ve bölgede uygulaması yapılabilir. Bu şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarının azami kullanımını sağlanacağı gibi çevre problemlerine sürdürülebilir ekolojik bir çözüm de getirilmiş olacak ve bu sektörde istihdam da sağlanmış olacaktır.
- Bu sayede organik atıkların değerlendirilmesi konusunda çevreye ve sanayiye de katkı sağlayacak bu proses ekolojik bir yaklaşım sağlayacaktır.
- VFA'lar, biyokütle bazlı besin stoklarının dönüşüm prosesi sonucu elde edilen değerli kimyasallar ve biyoyakıtların üretimini sağlayan biyorafinerilerin ana platformunu oluşturmada yardımcı olabilir (Sarma ve Pakshirajan, 2016). Ayrıca üretim metodları üzerindeki çalışmalar bize gelecekte biyobazlı uçucu yağ asitlerinin üretiminde yol gösterebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Atasoy, M., Eyice, O., Schnürer, A., and Cetecioglu, Z.,** (2019). Volatile fatty acids production via mixed culture fermentation: Revealing the link between pH, inoculum type and bacterial composition. *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121889>
- Bolaji, I. O., and Dionisi, D.,** (2017). *Journal of Environmental Chemical Engineering Acidogenic fermentation of vegetable and salad waste for chemicals production : Effect of pH buffer and retention time*. 5(July), 5933–5943. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.001>
- Cavinato, C., Da, C., Pavan, P., and Bolzonella, D.,** (2017). *Bioresource Technology Influence of temperature and hydraulic retention on the production of volatile fatty acids during anaerobic fermentation of cow manure and maize silage*. *Bioresource Technology*, 223, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.041>
- Cavinato, C., Da Ros, C., Pavan, P., and Bolzonella, D.,** (2017). Influence of temperature and hydraulic retention on the production of volatile fatty acids during anaerobic fermentation of cow manure and maize silage. *Bioresource Technology*, 223, 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.041>
- Chen, Y., Jiang, S., Yuan, H., Zhou, Q., and Gu, G.,** (2007). Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. *Water Research*, 41(3), 683–689. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.07.030>
- Duan, X., Wang, X., Xie, J., Feng, L., Yan, Y., and Zhou, Q.,** (2016). Effect of nonylphenol on volatile fatty acids accumulation during anaerobic fermentation of waste activated sludge. *Water Research*, 105, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.062>
- Ersahin, M. E., Gimenez, J. B., Ozgun, H., Tao, Y., Spanjers, H., and van Lier, J. B.,** (2016). Gas-lift anaerobic dynamic membrane bioreactors for high strength synthetic wastewater treatment: Effect of biogas sparging velocity and HRT on treatment performance. *Chemical Engineering Journal*, 305, 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.003>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Escamilla-Alvarado, C., Poggi-Varaldo, H. M., and Ponce-Noyola, M. T.,** (2017). Bioenergy and bioproducts from municipal organic waste as alternative to landfilling: a comparative life cycle assessment with prospective application to Mexico. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(33), 25602–25617. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6939-z>
- Fang, H. H. P., and Yu, H. (2002).**, Mesophilic acidification of gelatinaceous wastewater. *Journal of Biotechnology*, 93(2), 99–108. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00397-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00397-2)
- Fu, Z., and Holtzapple, M. T.,** (2010). Consolidated bioprocessing of sugarcane bagasse and chicken manure to ammonium carboxylates by a mixed culture of marine microorganisms. *Bioresource Technology*, 101(8), 2825–2836. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.104>
- Garcia-aguirre, J., Aymerich, E., Goñi, J. G. De, and Esteban-gutiérrez, M.,** (2017). *Bioresource Technology Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence*. 244(June), 1081–1088. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.187>
- Gruhn, M., Frigon, J., and Guiot, S. R.,** (2016). Bioresource Technology Acidogenic fermentation of *Scenedesmus* sp . -AMDD: Comparison of volatile fatty acids yields between mesophilic and thermophilic conditions. *Bioresource Technology*, 200, 624–630. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.087>
- Hao, J., and Wang, H. (2015).**, Volatile fatty acids productions by mesophilic and thermophilic sludge fermentation: Biological responses to fermentation temperature. *Bioresource Technology*, 175, 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.106>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hidaka, T., Tsushima, I., and Tsumori, J. (2018).** Bioresource Technology Comparative analyses of microbial structures and gene copy numbers in the anaerobic digestion of various types of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 253(November 2017), 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.097>
- Jankowska, E., Chwiałkowska, J., Stodolny, M., and Oleskiewicz-popiel, P. (2015).** Bioresource Technology Effect of pH and retention time on volatile fatty acids production during mixed culture fermentation. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 190, 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.096>
- Jiang, J., Zhang, Y., Li, K., Wang, Q., Gong, C., and Li, M., (2013).** Bioresource Technology Volatile fatty acids production from food waste : Effects of pH , temperature , and organic loading rate. *Bioresource Technology*, 143, 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.025>
- Jin, D., Chen, J., and Lun, S., (1999).** Production of poly(hydroxyalkanoate) by a composite anaerobic acidification-fermentation system. *Process Biochemistry*, 34(8), 829–833. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(99\)00009-6](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(99)00009-6)
- Kim, M., Gomec, C. Y., Ahn, Y., and Speece, R. E., (2008).** *Hydrolysis and acidogenesis of particulate organic material in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion* HYDROLYSIS AND ACIDOGENESIS OF PARTICULATE ORGANIC MATERIAL IN MESOPHILIC AND. 3330. <https://doi.org/10.1080/09593330309385659>
- Latif, M. A., Mehta, C. M., and Batstone, D. J., (2017).** Influence of low pH on continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, 113, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.002>
- Lee, W. S., Seak, A., Chua, M., Yeoh, H. K., &-and Ngoh, G. C., (2014).** A review of the production and applications of waste-derived volatile fatty acids. *Chemical Engineering Journal*, 235, 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.002>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Li, L., Wang, Y., and Li, Y.,** (2019). Effects of substrate concentration, hydraulic retention time and headspace pressure on acid production of protein by anaerobic fermentation. *Bioresource Technology*, 283(March), 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.027>
- Li, Q., Li, H., Wang, G., and Wang, X.,** (2017). Effects of loading rate and temperature on anaerobic co-digestion of food waste and waste activated sludge in a high frequency feeding system, looking in particular at stability and efficiency. *Bioresource Technology*, 237, 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.02.045>
- Liu, C., Li, H., Zhang, Y., Si, D., and Chen, Q.,** (2016). Evolution of microbial community along with increasing solid concentration during high-solids anaerobic digestion of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 216, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.048>
- Liu, H., Xiao, H., Yin, B., Zu, Y., Liu, H., Fu, B., and Ma, H.,** (2016). *Enhanced volatile fatty acid production by a modified biological pretreatment in anaerobic fermentation of waste activated sludge.* 284, 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.121>
- Liu, Y., Li, X., Kang, X., Yuan, Y., Jiao, M., Zhan, J., and Du, M.,** (2015). Effect of extracellular polymeric substances disintegration by ultrasonic pretreatment on waste activated sludge acidification. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 102, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.02.020>
- Polizzi, C., Alatrisme-mondragón, F., and Munz, G.,** (2018). The role of organic load and ammonia inhibition in anaerobic digestion of tannery fl eshing. *Water Resources and Industry*, 19(April 2017), 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2017.12.001>
- Research Grand View,** “Global Propionic Acid Market By Application (Animal Feed, Calcium & Sodium Propionate, Cellulose Acetate Propionate)”, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/propionic-acid-market> (Erişim tarihi : 2015)

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sarma, S. J., and Pakshirajan, K.,** (2016). *Chemical Biorefinery Platform Chemical Biorefinery. June.*
- Science, W., Tugtas, A. E., and Calli, B.,** (2011). *Acidogenic fermentation of municipal solid waste and its application to bio- electricity production via microbial fuel cells (MFCs). June 2014.*
<https://doi.org/10.2166/wst.2011.595>
- Shen, D., Yin, J., Yu, X., Wang, M., Long, Y., Shentu, J., and Chen, T.,** (2017). *Bioresource Technology Acidogenic fermentation characteristics of different types of protein-rich substrates in food waste to produce volatile fatty acids. Bioresource Technology, 227, 125–132.*
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.048>
- Shen, L., Hu, H., Ji, H., Cai, J., He, N., Li, Q., and Wang, Y.,** (2014). *Bioresource Technology Production of poly (hydroxybutyrate – hydroxyvalerate) from waste organics by the two-stage process : Focus on the intermediate volatile fatty acids. BIORESOURCE TECHNOLOGY, 166(422), 194–200.* <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.038>
- Türkiye İstatistik Kurumu,** ”İthalat ve ihracat bilgileri, Yayın ve Bilgi Dağıtım Daire Başkanlığı - Bilgi Dağıtım Grubu”
- Ucisik, A. S., and Henze, M.,** (2008). *Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. Water Research, 42(14), 3729–3738.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.06.010>
- Wang, D., Chen, Y., Zheng, X., Li, X., and Feng, L.,** (2013). *Short-Chain Fatty Acid Production from Different Biological Phosphorus Removal Sludges: The Influences of PHA and Gram- Staining Bacteria.*
<https://doi.org/10.1021/es304673s>
- Wang, K., Yin, J., Shen, D., and Li, N.,** (2014). *Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum: Effect of pH. Bioresource Technology, 161, 395–401.*
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.088>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Wu, Y., Wang, D., Liu, X., Xu, Q., Chen, Y., Yang, Q., Li, H., and Ni, B.,** (2019). Effect of poly aluminum chloride on dark fermentative hydrogen accumulation from waste activated sludge. *Water Research*, *153*, 217–228. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.016>
- Zhang, F., Mallick, B., and Weng, Z.,** (2005). A Bayesian method for identifying independent sources of non-random spatial patterns. *Statistics and Computing*, *15*(4), 329–339. <https://doi.org/10.1007/s11222-005-4075-6>
- Zhang, P., Chen, Y., and Zhou, Q.,** (2009). Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions: Effect of pH. *Water Research*, *43*(15), 3735–3742. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.05.036>
- Zhao, J., Gui, L., Wang, Q., Liu, Y., Wang, D., and Ni, B.,** (2017). Aged refuse enhances anaerobic digestion of waste activated sludge. *Water Research*, *123*, 724–733. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.026>
- Zhao, J., Wang, D., Liu, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Yang, Q., and Li, X.,** (2018). Novel stepwise pH control strategy to improve short chain fatty acid production from sludge anaerobic fermentation. *Bioresource Technology*, *249*(October2017), 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.050>
- Zhou, M., Yan, B., Wong, J. W. C., and Zhang, Y.,** (2018). Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways. In *Bioresource Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.121>

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaőan, kendisine ne zaman danıősam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaőadıęımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düőündüęüm kıymetli hocam Prof. Dr. Nuri AZBAR teşekkürü bir borç biliyor ve őükranlarımı sunuyorum.

04 / 06 / 2021

Aslı ALTUNTAŞ ALPTEKİN

ÖZGEÇMİŞ

İlkokulu, ortaokulu, liseyi Zonguldak'ta okudum. 2015 yılında Ege Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldum. Mezun olduktan sonra özel sektörde çalışma fırsatı buldum. 2018 yılında Ege Üniversitesi Biyomühendislik bölümünde yüksek lisans eğitimi almaya başladım.

