



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KRAFT SİYAH ÇÖZELTİSİNDEN LİGNİN TÜREVİ KATMA
DEĞERLİ BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE
ÜRETİMİ

ESRA CEYLAN

DANIŞMAN

PROF. DR. AYBEN KILIÇ PEKGÖZLÜ

İKİNCİ DANIŞMAN

PROF. DR. MEHMET AKYÜZ

BARTIN-2024



T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KRAFT SİYAH ÇÖZELTİSİNDEN LİGNİN TÜREVİ KATMA DEĞERLİ
BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Esra CEYLAN

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman :

Üye :

Üye :

Üye :

Üye :

BARTIN-2024

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Ayben Kılıç Pekgözlü danışmanlığında hazırlamış olduğum “KRAFT SİYAH ÇÖZELTİSİNDEN LİGNİN TÜREVİ KATMA DEĞERLİ BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

06.06.2024

Esra CEYLAN



ÖN SÖZ

Bartın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanan “Kraft Siyah Çözeltilisinden Lignin Türevi Katma Değerli Bileşiklerin Elektrokimyasal Yöntemle Üretimi” isimli çalışmamın deneysel metot oluşturulmasında her zaman yol gösteren danışman hocalarım Prof. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ ve Prof. Dr. Mehmet AKYÜZ başta olmak üzere değerli tez jüri üyelerim Prof. Dr. Ayhan GENÇER, Dr. Öğr. Üyesi Berrin GÜRLER AKYÜZ, Prof. Dr. İlhami Emrah DÖNMEZ ve Doç. Dr. Rıfat KURT’a ve tez yazım aşamasında bana yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Sezgin Koray GÜLSOY’a değerli destekleri için teşekkür ederim. Elektrokimyasal analizlerin gerçekleştirilmesi için laboratuvarlarını kullanmama izin veren değerli hocam Prof. Dr. Mehmet ZAHMAKIRAN’a ve her zaman bana yardımda bulunan çalışma ekibine çok teşekkür ederim.

Son olarak benim bugünlere gelmemde en çok emeği olan canım babama ve güzel anneme ve kendime her zaman örnek aldığım canım abime, her zaman yanımda olup bana güç veren değerli eşim Mehmet’e ve güzel kızım Beren’ime çok teşekkür ederim.

Bu çalışma 2018-FEN-CD-001 nolu Bilimsel Araştırma Projesi ve 222O876 Nolu 1002 Hızlı Destek Projesi ile desteklenmiştir.

Esra CEYLAN

ÖZET

Doktora Tezi

KRAFT SİYAH ÇÖZELTİSİNDEN LİGNİN TÜREVİ KATMA DEĞERLİ BİLEŞİKLERİN ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE ÜRETİMİ

Esra CEYLAN

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayben Kılıç PEKGÖZLÜ

İkinci Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet AKYÜZ

Bartın-2024, sayfa: 259

Her yıl milyonlarca ton siyah çözelti, kağıt üretim atığı olarak ortaya çıkmakta ve düşük değerli yakıt olarak yakılmaktadır. Bu çalışmada, atık bir malzeme olan siyah çözeltinin katma değeri yüksek vanilin gibi değerli kimyasallara elektrokimyasal analizlerle dönüştürülmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, *Pinus brutia* Ten. (PB) ve *Populus tremula* L. (PT) ağaçlarının gövde odunlarından Kraft pişirmesi ile elde edilen siyah çözeltiler materyal olarak kullanılmıştır. Siyah çözeltiden değerli kimyasalların geri kazanılmasında optimum koşulları belirlemek amacıyla farklı çözücülerin (kloroform, toluen, diklormetan), asitlerin (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl) ve pH derecelerinin (2, 5.5, 7, 9) etkileri incelenmiştir. HPLC ile tespit edilen fenolik bileşiklerin çoğunluğunun (şiringik asit, kafeik asit, epigallokateşin-3-galat, t-ferulik asit, t-resveratrol, luteolin) siyah çözeltiden ekstraksiyonunda diklormetanın daha uygun olduğu görülmüştür.

Farklı asidik koşullarda hazırlanan siyah çözeltilerin viskozite ölçümleri, PB örneklerinin (1,8-24,4 cP) PT örneklerinden (1,57-3,63 cP) daha viskoz yapıda olduğunu göstermiştir. HPLC analizlerinde, siyah çözeltinin, p-hidroksibenzoik asit (819,5 mg/L), vanilin (467,7

mg/L) ve şiringaldehit (438,1 mg/L) içerdği ve vanilinin ise PB-H₂SO₄-pH9 koşullarında en yüksek verimle (467,7 mg/L) elde edildiği belirlenmiştir.

Diklormetanla sıvı-sıvı ekstraksiyonu sonrası yapılan GC-MS analizlerinde PB siyah çözeltisi örneğinin reçine ve yağ asitleri, organik asitler, vanilin, vanilik asit, asetovanilon, guayakol, homovanilil alkol ve kateşol açısından, PT örneklerinin ise şiringaldehit, şiringik asit, fenol, p-hidroksibenzoik asit ve benzoik asit açısından zengin oldukları tespit edilmiştir. Hedef madde olarak seçilen vanilin ise PB- H₂SO₄-pH 5.5 (%18,2) ve PT- H₃PO₄-pH 7 (%5,36) örneklerinde en yüksek verimle elde edilmiştir.

Potansiyostat/Galvanostat ile yapılan elektrokimyasal analizlerde kraft lignininin elektrokimyasal depolimerizasyonunda Kolin klorür:Etilen glikol (KK:EG), Kolin klorür:Laktik asit (KK:LA), Laktik asit:1,2-propanediol (LA:PR) kullanılarak derin ötektik çözücülerin (DÖÇ) elektrolit olarak kullanımının ve dönüşümlü voltametri (CV) tarama sayısının değerli fenoliklerin eldesi üzerine etkileri incelenmiştir. -1,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında CV taramaları sonrası yapılan HPLC analizlerinde ana ürün olarak şiringaldehit (234,03 mg/L) elde edilmiş ve vanilin en yüksek verimle (6,83 mg/L) LA:PR 100 tarama sonucunda elde edilmiştir.

Elektrolit için optimum koşulları belirlemek amacıyla LA:PR çözeltisi farklı su oranlarında (%10, %20, %30) ve farklı pH derecelerinde (2, 4, 6, 9) hazırlanarak CV taramaları yapılmış ve lignin türevi bileşiklerin elektrokimyasal sentezi için %30 su oranı ve pH 6 koşullarının LA:PR çözeltisi için uygun olduğu belirlenmiştir.

PT-Kontrol ve PB-H₂SO₄-pH 9 lignin örneklerinin %30 sulu LA:PR-pH 6 ortamında 0 ile +1 V aralığında 1-8 saat süre ile CV taramaları yapılmış ve HPLC analizi sonuçlarına göre vanilin, fumarik asit, kafeik asit, şiringik asit, şiringaldehit ve guayakol bileşiklerinin miktarlarında artış meydana gelmiştir. Vanilin, PB lignininden (20,16 mg/L) PT ligninine göre (14,97 mg/L) daha yüksek verimle elde edilmiştir. Bununla birlikte vanilin miktarı PT örneğinde 8 saat sonunda %23 artarken PB örneğinde %1,5 oranında artmıştır.

Yapılan elektrokimyasal analizler sonucunda vanilin ve lignin türevi değerli bileşiklerin veriminde artış sağlanmış ve DÖÇ'lerin ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonunda

elektrolit ortamı olarak kullanılabilirliği bu çalışma ile desteklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Derin ötektik çözücüler, dönüşümlü voltametri, GC-MS, HPLC, Kraft lignin, siyah çözelti, vanilin.



ABSTRACT

Ph.D. Thesis

PRODUCTION OF LIGNIN DERIVED VALUE-ADDED COMPOUNDS FROM KRAFT BLACK LIQUORS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Esra CEYLAN

Bartın University

Graduate School

Department of Forest Industry Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Ayben Kılıç Pekgözlü

Second Advisor: Prof. Dr. Mehmet Akyüz

Bartın-2024, pp: 259

Every year, millions of tons of black liquor are generated as paper production waste and burned as low-value fuel. This study aims to transform black liquor, a waste material, into valuable chemicals such as vanillin with electrochemical analysis.

With this purpose, the black liquor was obtained by Kraft cooking from the *Pinus brutia* Ten. (PB) and *Populus tremula* L.(PT) woods were used as material. The suitability of different solvents (chloroform, toluene, dichloromethane), acids (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HCl), and pH degrees (2, 5.5, 7, 9) for extracting phenolic compounds from black liquor was tested. It was concluded that dichloromethane was the most suitable solvent for extraction of most of the phenolic compounds detected by HPLC (syringic acid, caffeic acid, epigallocatechin-3-gallate, t-ferulic acid, t-resveratrol, luteolin) from black liquor.

Viscosity measurements of black liquor prepared under different acidic conditions showed that PB samples (1.8-24.4 cP) were more viscous than PT samples (1.57-3.63 cP). In HPLC analysis, it was determined that the black liquor contained p-hydroxybenzoic acid (819.5 mg/L), vanillin (467.7 mg/L), and syringaldehyde (438.1 mg/L), and vanillin was obtained

with the highest efficiency in PB-H₂SO₄-pH9 sample.

In the GC-MS analysis performed after liquid-liquid extraction with dichloromethane, it was determined that the PB black liquor sample was rich in resin and fatty acids, organic acids, vanillin, vanillic acid, acetovanillone, guaiacol, homovanillyl alcohol, and catechol, and PT samples were rich in syringaldehyde, syringic acid, phenol, p-hydroxybenzoic acid and benzoic acid. Vanillin, which was selected as the target substance, was obtained with the highest efficiency in PB-H₂SO₄-pH 5.5 (18.2%), and PT-H₃PO₄-pH 7 (5.36%) samples.

In electrochemical analyses performed with Potentiostat/Galvanostat, the effects of the use of deep eutectic solvents (DESs) as electrolytes by using Choline chloride:Ethylene glycol (KK: EG), Choline chloride: Lactic acid (KK: LA), Lactic acid: 1,2-propanediol (LA: PR) in the electrochemical depolymerization of kraft lignin, and the number of alternating voltammetry (CV) scans on the production of valuable phenolics were investigated. In the HPLC analyses performed after CV scans in the potential range of -1.8 V to +1.8 V, syringaldehyde (234.03 mg/L) was obtained as the main product, and vanillin was obtained with the highest efficiency (6.83 mg/L) as a result of LA:PR 100 scanning.

To determine the most suitable electrolyte, LA:PR solution was prepared at different water ratios (10%, 20%, 30%), and different pH degrees (2, 4, 6, 9), and CV scans were performed and it was seen that the most suitable environment for the electrochemical synthesis of lignin-derived compounds was LA:PR-pH 6 with 30% water content.

CV scans of PT-Control, and PB-H₂SO₄-pH 9 lignin samples were performed in the range of 0 to +1 V in 30% aqueous LA:PR-pH 6 medium for 1-8 hours, and according to the results of HPLC analysis, an increase in the amounts of vanillin, fumaric acid, vanillic acid, caffeic acid, syringic acid, syringaldehyde, and guaiacol compounds was increased. Vanillin was obtained from PB lignin (20.16 mg/L) with higher efficiency than PT lignin (14.97 mg/L). The amount of vanillin increased by 23% in the PT sample after 8 hours and by 1.5% in the PB sample.

As a result of the electrochemical analyses, an increase in the yield of vanillin and lignin-derived compounds was achieved, and the usability of DESs as electrolyte media in the electrochemical depolymerization of lignin was supported by this study.

Keywords: Black liquor, cyclic voltammetry, deep eutectic solvents, GC-MS, HPLC, Kraft lignin, vanillin.



İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	ii
BEYANNAME	iii
ÖN SÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
TABLolar DİZİNİ.....	xvii
EKLER DİZİNİ	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Lignin	5
1.1.1 Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaç Lignini Farkı	8
1.1.2 Ligninin Sınıflandırılması	11
1.1.3 Lignin Kullanım Alanları.....	12
1.1.4 Lignin Depolimerizasyon Mekanizmaları.....	13
1.1.5 Lignin Türevi Bileşikler.....	17
1.2 Lif ve Kağıt Üretimi.....	18
1.2.1 Kraft Kağıt Hamuru Üretimi.....	23
1.2.2 Siyah Çözelti	24
1.2.3 Siyah Çözeltiden Faydalanma.....	27
1.2.4 Siyah Çözeltiden Lignin Eldesi	29
1.3 Elektrokimyasal Depolimerizasyon	30
1.3.1 Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri	31
1.3.1.1 Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)	32
1.3.2 Ligninin Elektrokimyasal Depolimerizasyonu	32
1.3.3 Derin Ötektik Çözücü Destekli Depolimerizasyon	33
1.3.3.1 Derin Ötektik Çözücü Destekli Elektrokimyasal Depolimerizasyon	36
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	39
2.1 Siyah Çözeltiden Değerli Kimyasalların Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	39

2.2 Ligninin Asitle Çöktürülmesi.....	40
2.3 Ligninin Depolimerizasyonu	41
2.4 Ligninin Elektrokimyasal Depolimerizasyonu	43
2.5 Ligninin Derin Ötektik Çözücüler ile Elektrokimyasal Depolimerizasyonu	46
2.6 Çalışmanın Özgün Değeri ve Amacı.....	48
3. MATERYAL VE METOT	50
3.1. Materyal.....	50
3.2 Metot.....	51
3.2.1 Siyah Çözeltinin Hazırlanması	51
3.2.2 Siyah Çözelti Ön Muamelesi	52
3.2.2.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon İşlemleri	52
3.2.2.2 pH Ayarlamaları	53
3.2.2.3 Vizkozite Ölçümleri	55
3.2.3 Kalitatif ve Kantitatif Analizler	56
3.2.3.1 HPLC Analizleri.....	56
3.2.3.2 GC-MS Analizleri.....	57
3.2.4 Siyah Çözeltiden Vanilinin Fraksiyonlanması	57
3.2.5 Elektrokimyasal Analizler.....	58
3.2.5.1 Elektrokimyasal Analizlere Ait Ön Denemeler	59
3.2.5.2 Farklı Tarama Sayısı Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi	60
3.2.5.3 Elektrolite Farklı Oranlarda Su İlavesinin Elektrokimyasal Analizlere Etkisi	61
3.2.5.4 Farklı pH Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi.....	62
3.2.5.5 Uzun Süreli Tarama Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi	63
3.2.6 İstatistiksel Analizler	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	66
4.1 Siyah Çözelti Karakterizasyonuna Ait Bulgular.....	66
4.1.1 pH Ayarlamalarında Kullanılan Asitlerin Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait Bulgular.....	66
4.1.2 pH Ayarlamaları Yapılan Siyah Çözeltilerin Vizkozite Değerlerine Ait Bulgular	67

4.1.3 Kalitatif ve Kantitatif Analizlere Ait Bulgular.....	70
4.1.3.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılan Çözücülerin Etkisine Ait Bulgular	70
4.1.3.2 Farklı Asitlerle Yapılan pH Ayarlamalarının Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait HPLC Analizi Bulguları	75
4.1.3.3 Farklı Asitlerle Yapılan pH Ayarlamalarının Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait GC-MS Analizi Bulguları	80
4.2 Vanilinin Fraksiyonlanması	93
4.3 Elektrokimyasal Analizler	94
4.3.1 Ön Denemelere Ait Bulgular	94
4.3.2 Potansiyostat/Galvanostat ile Yapılan Elektrokimyasal İşlemlere Ait Bulgular	106
4.3.2.1 Farklı Tarama Sayısı Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular.....	106
4.3.2.2 Elektrolite Farklı Oranda Su İlavesinin Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular.....	120
4.3.2.3 Farklı pH Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular	122
4.3.2.4 Uzun Süreli Tarama Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular.....	128
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	13232
KAYNAKLAR.....	160
EKLER	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
1.1: Bitki hücre çeperi ana bileşenleri	2
1.2: Selüloz yapısı	3
1.3: Glukozdan fenilpropan lignin yapıtaşlarına metabolik oluşum şeması	6
1.4: Ligninin yapı taşları	8
1.5: (a) Yapraklı ağaç lignini; (b) İğne yapraklı ağaç lignini	9
1.6: Lignin yapısındaki bağların şekilsel gösterimi.....	10
1.7: Ligninin ekstraksiyon teknikleri.....	12
1.8: Ligninin farklı depolimerizasyon şekilleri	16
1.9: Ligninin monolignoller ve lignin türevi monomerik bileşikler.....	17
1.10: Lif ve kâğıt üretim yöntemleri	21
1.11: Siyah çözelti içeriğinde bulunan organik maddelerin dağılımı.....	25
1.12: Global kâğıt hamuru üretimi	27
1.13: Kraft siyah çözültiden alternatif faydalanma alanları	28
1.14: DÖÇ'lere ait genel sınıflandırma	34
1.15: Bileşenleri arasındaki etkileşime göre DÖÇ'lerin sınıflandırılması	35
1.16: DÖÇ'lerin elektrokimyasal uygulamalarda kullanımı üzerine zaman çizelgesi.....	36
1.17: Ligninin iyonik sıvı destekli elektrokimyasal depolimerizasyonunun kısa şematik gösterimi.....	38
2.1: Fenolik bileşiklerin seçici ekstraksiyonunda pH derecesinin etkisi.....	41
2.2: Fenolik bileşik yapılarının sınıflandırılması	43
2.3: 2000-2023 yılları arasında İS, DÖÇ ve DDÖÇ'ler üzerine yapılmış çalışmaların sayıları	47
3.1: Laboratuvar tipi pişirme kazanı.....	51
3.2: Ligninin asitle çöktürme yöntemiyle siyah çözültiden ayrılması.....	54
3.3: Peristatik pompa destekli kolon kromatografisi.....	58
3.4: Güç kaynağı ile kurulan elektoliz düzeneği	60
3.5: Analiz metodunun şematik olarak gösterimi.....	61
3.6: Kullanılan materyallerin şematik gösterimi	62
4.1: Farklı pH derecelerinde siyah çözültide meydana gelen değişimler	62
4.2: Farklı pH derecelerinde elde edilen siyah çözülti örneklerinin pH-vizkozite grafiği	

.....	62
4.3: HPLC analizlerinde madde miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi	
.....	71
4.4: PB-pH 7 Diklormetan örneğine ait HPLC spektrumu	79
4.5: Fenolik asit miktarları	79
4.6: pH ayarlamalarının etkisi üzerine yapılan HPLC analizlerinde madde miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	79
4.7: En yüksek vanilin içeriğine sahip PB-pH 9 H₂SO₄ örneğinin HPLC spektrumu	79
4.8: Standart madde karışımlarının sililasyon işlemi öncesi ve sonrasına ait GC-MS kromatogramları	81
4.9: PB siyah çözeltisinden vanilinin en yüksek verimle elde edildiği örneğe (PB-pH 5.5-H₂SO₄) ait GC-MS kromatogramı	82
4.10: PT siyah çözeltisinden vanilinin en yüksek verimle elde edildiği örneğe ait GC-MS kromatogramı.....	85
4.11: SP700 kolon kromatografisi ile elde edilen 3 nolu fazın HPLC spektrumu	93
4.12: PT siyah çözeltisi	94
4.13: PB siyah çözeltisi	95
4.14: PB örneklerine ait GC-MS kromatogramları	96
4.15: PT örneklerine ait GC-MS kromatogramları	97
4.16: SÇ-PT-H₃PO₄-pH4 ve SÇ-PB-H₃PO₄-pH4 örneklerinin akım-zaman grafiği.....	99
4.17: PB-pH 2-HCl/+1 V örneğine ait GC-MS analizi kromatogramı	102
4.18: DÖÇ elektrolitlerinin boş voltamogramları	107
4.19: Üç farklı DÖÇ ile elde edilen KL voltamogramları.....	108
4.20: LA-PR kullanılarak 1 ile 100 tarama arasında alınan KL voltamogramları	110
4.21: Üç farklı DÖÇ ile elde edilen vanilin voltamogramları.....	111
4.22: Üç farklı DÖÇ kullanılarak 1 ile 100 tarama arasında alınan vanilin voltamogramları	112
4.23: KK:LA-Vanilin örneklerinde görülen sarı renk oluşumu	113
4.24: Hidrokinonun kinon gruplarına oksitlenmesi.....	113
4.25: Elektrokimyasal işlem uygulanan örneklerin HPLC analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi.....	113
4.26: Farklı DÖÇ'lerin KL'den fenolik bileşikleri çözebilme kabiliyeti.....	117
4.27: Farklı su oranlarında hazırlanan LA:PR ortamlarında elde edilen voltamogramlar	

.....	121
4.28: Vanilinin su ortamında CV taranması sonucu elde edilen voltamogramlar.....	123
4.29: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen vanilinin voltamogramları	124
4.30: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen PB-H ₂ SO ₄ -pH9 voltamogramları	126
4.31: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen PT-Kontrol voltamogramları	127
4.32: LA:PR-%30 H ₂ O-pH 6 ortamında 1-8 saat süreyle CV taramaları yapılan PT-Kontrol ve PB-H ₂ SO ₄ -pH9 voltamogramları	128
5.1: PB ve PT siyah çözeltilerinin içerdikleri lignin yapı taşlarına göre elde edilen değerli fenolik maddeler.....	134
5.2: Uzun süreli CV taramalarının toplam fenolik madde verimine etkisi	136
5.3: Uzun süreli CV taramalarının vanilin verimine etkisi	137

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Sayfa No
1.1: Biyokütle kompozisyonu	2
1.2: Hemiselüloz kompozisyonları.....	4
1.3: Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç ligninlerinde en yaygın bulunan bağ oluşumları.....	10
1.4: Ligninin farklı alanlarda uygulanma potansiyelleri	10
1.5: Lignine uygulanan bazı depolimerizasyon yöntemleri	10
1.6: Kağıt hamuru hammaddelerinin ana bileşen kompozisyonları	10
1.7: Farklı lignoselülozik materyallerden elde edilen siyah çözeltilerin elemental kompozisyonu	26
2.1: Ligninin elektrokimyasal analizi üzerine yapılan çalışmalar	45
3.1: Kraft pişirme şartları	52
3.2: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücüler ve özellikleri.....	53
3.3: Kullanılan asitlerin özellikleri.....	53
3.4: Siyah çözelti örnek adlandırmaları.....	55
4.1: Hazırlanan siyah çözeltilerin karakteristik özellikleri.....	66
4.2: Farklı pH derecelerindeki siyah çözeltilerin vizkoziteleri	66
4.3: Farklı pH'larda, farklı çözücülerle elde edilen siyah çözeltilerin HPLC analizleri	72
4.4: Farklı pH derecelerinde, farklı çözücülerle elde edilen siyah çözeltilerin HPLC analizleri.....	75
4.5: Siyah çözeltisi HPLC analizi sonuçları	77
4.6: Siyah çözelti örneklerinin toplam fenolik madde miktarları.....	78
4.7: Farklı asitlerin etkisinin incelendiği HPLC analizi sonuçlarının Gri İlişki Analizi ile değerlendirilmesi.....	80
4.8: PB siyah çözeltisinin farklı pH derecelerinde kimyasal kompozisyonu	83
4.9: PT siyah çözeltisinin farklı pH derecelerinde kimyasal kompozisyonu.	86
4.10: Sililasyon işlemi uygulanan analitik standartların GC-MS ile elde edilen kütle spektrumları.....	89
4.11: PB siyah çözeltisinin kimyasal kompozisyonu üzerine farklı asitlerin etkisinin incelendiği GC-MS analizi sonuçlarının Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.....	91
4.12: PT siyah çözeltisinin kimyasal kompozisyonu üzerine farklı asitlerin etkisinin	

incelendiği GC-MS analizi sonuçlarının Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.....	92
4.13: SP700 ile kolon kromatografisi sonucu elde edilen vanilin miktarları	93
4.14: Adaptörle yapılan elektroliz denemelerinin GC-MS analizleri.....	98
4.15: Siyah çözelti örneğine 3 V potansiyel uygulandığı sırada gözlenen akım değişimleri.....	99
4.16: Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.	101
4.17: PB siyah çözeltisi pH 2-HCl örneklerinin güç kaynağı ile yapılan elektroliz denemelerinin GC-MS analizi sonuçları.....	103
4.18: Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.	105
4.19: Lignin türevi bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri.....	116
4.20: KL'den elektrokimyasal olarak elde edilen lignin türevi bileşikler.....	116
4.21: Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.....	119
4.22: Her saat başı toplanan örneklerin HPLC analizi sonuçları	130
4.23: Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi	131
5.1: Farklı potansiyellerde elde edilen maddeler.....	135

EKLER DİZİNİ

Ek	Sayfa
No	No
EK 1. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-Standart mix.....	160
EK 2. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-Standart mix ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi	161
EK 3. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Toluen.....	162
EK 4. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Kloroform	163
EK 5. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Diklormetan.....	164
EK 6. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 7 Toluen.....	165
EK 7. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 7 Kloroform.....	166
EK 8. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Toluen.....	167
EK 9. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Kloroform.....	168
EK 10. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Diklormetan.....	169
EK 11. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Toluen.....	170
EK 12. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Kloroform	171
EK 13. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Diklormetan	172
EK 14. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Toluen.....	173
EK 15. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Kloroform	174
EK 16. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Diklormetan	175
EK 17. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Toluen.....	176
EK 18. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Kloroform	177
EK 19. HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Diklormetan	178
EK 20. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-Standart mix	179
EK 21. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-Kalibrasyon eğrisi	180
EK 22. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB Kontrol	181
EK 23. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 9 H ₃ PO ₄	182
EK 24. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 9 HCl.....	183
EK 25. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 H ₂ SO ₄	184
EK 26. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 H ₃ PO ₄	185
EK 27. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 HCl.....	186
EK 28. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 H ₂ SO ₄	187
EK 29. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 H ₃ PO ₄	188

EK 30. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 HCl	189
EK 31. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 H ₂ SO ₄	190
EK 32. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 H ₃ PO ₄	191
EK 33. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 HCl	192
EK 34. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT Kontrol.....	193
EK 35. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 H ₂ SO ₄	194
EK 36. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 H ₃ PO ₄	195
EK 37. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 HCl	196
EK 38. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 H ₂ SO ₄	197
EK 39. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 H ₃ PO ₄	198
EK 40. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 HCl	199
EK 41. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 H ₂ SO ₄	200
EK 42. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 H ₃ PO ₄	201
EK 43. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 HCl	202
EK 44. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 H ₂ SO ₄	203
EK 45. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 H ₃ PO ₄	204
EK 46. HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 HCl	205
EK 47. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB Kontrol	206
EK 48. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 H ₂ SO ₄	206
EK 49. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 H ₃ PO ₄	207
EK 50. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 HCl	207
EK 51. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 H ₂ SO ₄	208
EK 52. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 H ₃ PO ₄	208
EK 53. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 HCl	209
EK 54. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 5.5 H ₃ PO ₄	209
EK 55. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 5.5 HCl	210
EK 56. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 H ₂ SO ₄	210
EK 57. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 H ₃ PO ₄	211
EK 58. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 HCl	211
EK 59. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT Kontrol	212
EK 60. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 H ₂ SO ₄	212
EK 61. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 H ₃ PO ₄	213
EK 62. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 HCl	213

EK 63. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 7 H ₂ SO ₄	214
EK 64. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 7 HCl	214
EK 65. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 H ₂ SO ₄	215
EK 66. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 H ₃ PO ₄	215
EK 67. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 HCl	216
EK 68. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 H ₂ SO ₄	216
EK 69. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 H ₃ PO ₄	217
EK 70. GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 HCl	217
EK 71. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 1	218
EK 72. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 2	219
EK 73. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 4	220
EK 74. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 5	221
EK 75. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 6	222
EK 76. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 7	223
EK 77. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 8	224
EK 78. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 9	225
EK 79. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 10	226
EK 80. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 11	227
EK 81. HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 12	228
EK 82. GC-MS Kromatogramları- Adaptörle ile Yapılan Ön Denemeler- Std mix.....	229
EK 83. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB Kontrol	230
EK 84. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl.....	231
EK 85. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +0.5 V	232
EK 86. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +1 V	233
EK 87. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +1.5 V	234
EK 88. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +2 V	235
EK 89. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2	

HCl / -0.5 V	236
EK 90. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2	
HCl / -1 V	237
EK 91. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2	
HCl / -1.5 V	238
EK 92. GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2	
HCl / -2 V	239
EK 93. HPLC Spektrumları- Elektrokimyasal Analizler- Uzun süreli taramanın etkisi-	
Standart mix	240
EK 94. HPLC Spektrumları- Elektrokimyasal Analizler- Uzun süreli taramanın etkisi-	
Standart mix kalibrasyon eğrisi.....	241
EK 95. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC-Veriler	242
EK 96. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC- Normalize Matris	243
EK 97. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC- Mutlak Değerler Tablosu	244
EK 98. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Veriler.....	245
EK 99. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Normalize Matris.....	246
EK 100. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Mutlak Değerler	
Tablosu.....	246
EK 101. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Veriler	247
EK 102. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Normalize Matris.....	248
EK 103. Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Mutlak Değerler	
Tablosu.....	249
EK 104. Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-	
Veriler	250
EK 105. Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-	
Normalize Matris	250
EK 106. Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-	
Mutlak Değerler Tablosu	251
EK 107. Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-	
MS-Veriler	251
EK 108. Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-	
MS-Normalize Matris	252
EK 109. Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-	

MS-Mutlak Değerler Tablosu	253
EK 110. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Veriler	254
EK 111. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Normalize Matris	255
EK 112. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Mutlak Değerler Tablosu	256
EK 113. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama-Veriler...	257
EK 114. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama- Normalize Matris	258
EK 115. Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama-Mutlak Değerler Tablosu.....	259

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
°C	: Santigrad
dk	: Dakika
gr	: Gram
Kcal	: Kilokalori
kPa	: Kilopaskal
L	: Litre
mA	: Miliamper
ml	: Mililitre
mm	: Milimetre
mV	: Milivolt
m ³	: Metreküp
ppm	: Milyonda bir birim (Parts per million)
rpm	: Dakikadaki devir sayısı (Revolutions Per Minute)
P	: Polarite
pH	: Hidrojen iyon konsantrasyonu
pKa	: Asidik iyonlaşma sabiti
:S	: Saat
V	: Volt
µl	: Mikrolitre
µm	: Mikrometre

KISALTMALAR

CV	: Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry)
DÖÇ	: Derin ötektik çözücü
EG	: Etilen glikol
HBD	: Hidrojen bağı donörü
HBA	: Hidrojen bağı alıcısı
HSE	: Sağlık, güvenlik, çevre (Health, safety, environment)
İS	: İyonik sıvı
İYA	: İğne yapraklı ağaç

KK	: Kolin klorür
KL	: Kraft lignini
LA	: Laktik asit
PB	: <i>Pinus brutia</i> Ten.
PR	: 1,2-propanediol
PT	: <i>Populus tremula</i> L.



1. GİRİŞ

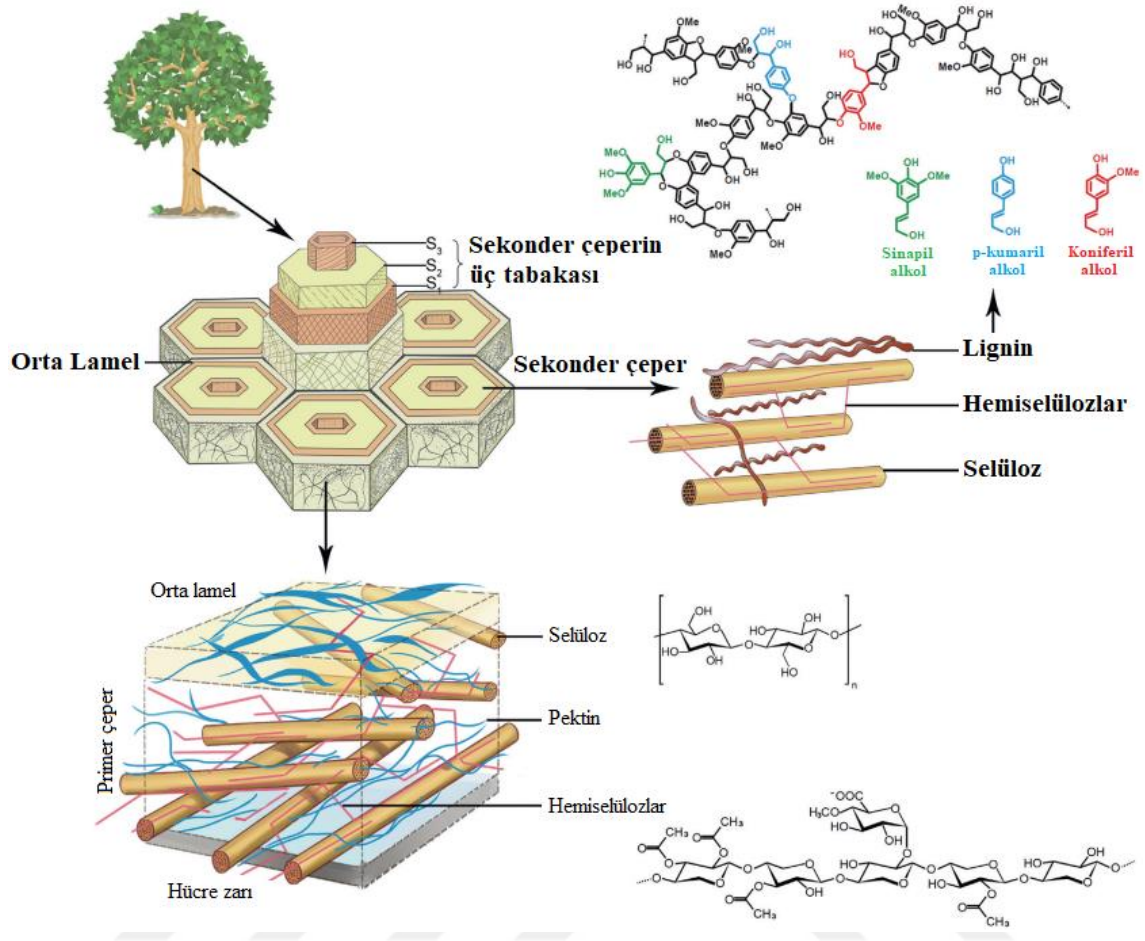
Biyokütle kaynakları, bitki hücre çeperinin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve ligninin yanı sıra protein, nişasta ve yağ gibi enerji depolayıcı maddeleri de içermektedir. Doğal lignoselüloz kavramının iki anlamı vardır: Biri fotosentez yoluyla sentezlenen yenilenebilir kaynakları; diğeri ise selüloz, hemiselülozlar ve ligninden oluşan karmaşık iç içe geçmiş yapıya sahip kaynakları ifade eder.

Lignoselülozik materyallerin karakteristik özellikleri şu şekilde sıralanabilir (Chen, 2015);

- Yenilenebilir olmaları,
- Kolay erişilebilir olmaları, doğada bol miktarda bulunmaları,
- Fosil yakıtlara alternatif ürünlere dönüşebilmeleri,
- Biobozunur olmaları sebebi ile çevre kirletici atık bırakmamaları,
- Karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan organik bir polimer olmaları,
- Rutubet kapasiteleri ile sentetik polimerlerden daha avantajlı olmaları.

Lignoselülozik biyokütleden elde edilen selüloz, hemiselülozlar ve lignin katma değeri yüksek ürünler geliştirmek için mükemmel potansiyele sahip bileşenlerdir. Delignifikasyon ve meriserizasyon gibi geleneksel yöntemler ile lignin, hemiselülozlar ve selüloz başarılı bir şekilde ekstrakte edilir (Norfarhana vd., 2024). Ayrıca, lignoselülozik biyokütlenin delignifikasyonu, bu ana bileşenlerin (lignin, hemiselülozlar ve selüloz) kimyasallar, biyoyakıtlar ve başlangıç materyalleri gibi çeşitli ürünlere daha kolay dönüştürülmesine olanak tanır (Hasanov vd., 2020).

Selüloz, hemiselülozlar ve lignin bitki hücre çeperinin temel bileşenleridir ve toplam hammadde ağırlığının %80'ini oluştururlar. Lignoselüloz, bu üç ana bileşene ek olarak protein, lipit, kül, su, pektin, düşük molekül ağırlıklı karbonhidratlar ve diğer maddeleri içermektedir (Chen, 2014). Bitki bazlı lignoselülozik biyokütlenin ana bileşenleri Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1: Bitki hücre çeperi ana bileşenleri (Zhao vd., 2019)

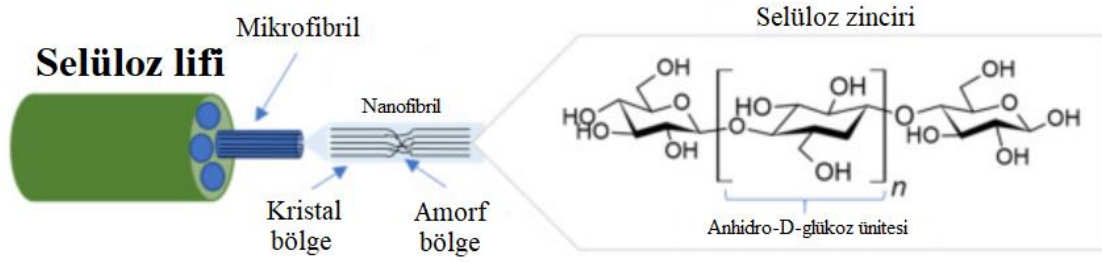
İğne yapraklı ağaçlar (İYA) ve yapraklı ağaçlarda (YA) bu bileşenlerin miktarları değişiklik göstermektedir. YA’larda hemiselülozların oranı daha fazla görülürken İYA’larda ise lignin oranı fazladır (Tablo 1.1).

Tablo 1.1: Biyokütle kompozisyonu (Sjöström, 1993) (%)

Bileşenler	İğne Yapraklı	Yapraklı
Selüloz	40-50	40-50
Hemiselülozlar	20-30	25-40
Lignin	25-35	20-25
Ekstraktifler	0-25	0-25

Selüloz ($C_6H_{10}O_5$)_n formülüne sahip makromoleküler bir bileşiktir. Birkaç yüz ila 10000'den

fazla $\beta(1-4)$ -bağlı D-glikoz biriminin doğrusal zincir oluşturması ile oluşur ve suda çözünmeyen homojen bir polisakarittir. Selüloz molekülleri çoğunlukla bir araya gelerek küme halinde bulunur (Chen, 2014). Bitki hücre çeperlerine mekanik dayanıklılık sağlayan uzun, sert zincirler oluşturur (Norfarhana vd., 2024). Selülozun yapısı genellikle bir kristal bölge ve bir amorf bölge içerir. Kristal bölgede selüloz molekülleri düzenli şekilde bulunurken amorf bölgede dağınık şekilde bulunur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Selüloz yapısı (Stepanova ve Korzhikova-Vlakh, 2022)

Doğadaki ikinci en yaygın polisakkarit olan hemiselülozlar, lignoselülozik biyokütlenin yaklaşık %20-35'ini oluşturur. Hemiselülozlar bitki hücre duvarlarında selülozla birlikte bulunan bir grup polisakkarittir. Hemiselülozlar öncelikle pentozların (ksiloz, arabinoz), heksozların (mannoz, glikoz, galaktoz) ve 4-O metil glukuronik asit ve galakturonik asit kalıntılarından heterojen polimerleridir. Selülozun aksine hemiselülozların kimyasal yapısı heterojendir ve ksiloz, mannoz, glikoz dahil olmak üzere çeşitli şeker monomerlerinden oluşur. YA hemiselülozları çoğunlukla ksilanlardan oluşurken, İYA hemiselülozları glukomannanlardan oluşmaktadır. Bazı YA'larda eser miktarda ramnoz bulunur. Hemiselülozların tipik bileşimleri Tablo 1.2'de verilmiştir. Genel olarak hemiselülozlar selülozdan çok daha düşük moleküler ağırlığa sahiptir ve çok azı dallanmış yapıdadır. Bitki yapılarının esnekliğine ve bütünlüğüne katkıda bulunurlar ve biyokütle dönüşüm süreçlerinin hedefi haline gelmişlerdir (Mamman vd., 2008; Norfarhana vd., 2024).

Tablo 1.2: Hemiselüloz kompozisyonları (Sjöström, 1981; Mamman vd., 2008)

Ana yapı	Tür	Odunda bulunma yüzdesi	Kompozisyon		
			Ünite	Molar oran	Glikozid Bağ
Galaktoglukomannan	İYA	5-8	β -D-Mannopiranoz β -D-Glukopiranoz α -D-Galaktopiranoz Asetil	3 1 1	1→4 1→4 1→6
(Galato) Glukomannan	İYA, Yıllık bitkiler	10-15	β -D- Mannopiranoz β -D- Glukopiranoz α -D- Galaktopiranoz Asetil	4 1 0,1 1	1→4 1→4 1→6
Arabinoglukronoksilan	İYA	7-10	β -D-Ksilopiranoz 4-O- Metilglukopiranosilüronik asit α -L-Arabinofuranoz	10 2 1,3	1→4 1→2 1→3
Arabinogalakktan	Melez türler	5-35	β -D-Galaktopiranoz α -L-Arabinopiranoz β -L-Arabinopiranoz β -D-Glukopiranosilüronik asit	6 2/3 1/3 az	1→3 1→6 1→6 1→3 1→6
Glukuronoksilan	YA	15-30	β -D-Ksilopiranoz 4-O- Metilglukopiranosilüronik asit Asetil	10 1 7	1→4 1→2
Glukomannan	YA	2-5	β -D-Mannopiranoz β -D-Glukopiranoz	1-2 1	1→4 1→4

Lignoselülozik bitki biyokütlesinin kuru ağırlığının %10-30 kadarlık kısmını aromatik bileşikler için yenilenebilir bir hammadde kaynağı olan lignin oluşturmaktadır (Tuck vd., 2012; Agarwal vd., 2018). Lignoselülozik biyokütleden ekstrakte edilen lignin, selüloz ve hemiselülozlardan daha düşük oksijen/karbon (O/C) oranına sahip olduğundan dolayı yüksek kalorifik değere sahiptir (Ragauskas vd., 2014; Agarwal vd., 2018). Yani lignin, selüloz ve hemiselülozlara kıyasla karbon bakımından daha zengin bir biyo materyaldir. Uzun yıllardır ligninin kompleks yapısı nedeniyle bu karbon kaynağı gereken ilgiyi görmemiştir.

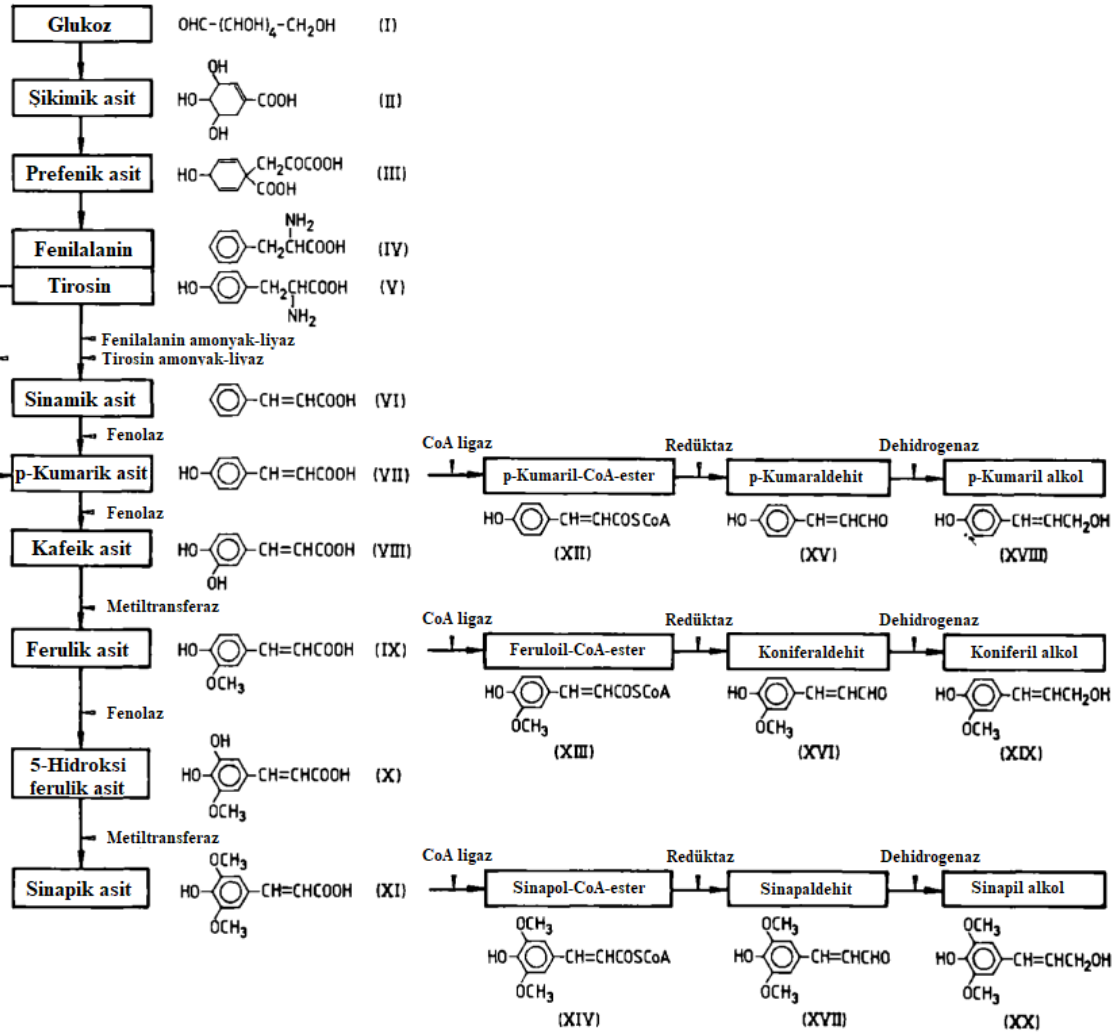
1.1 Lignin

“Lignin” kelimesi, Latince ağaç anlamına gelen “lignum” kelimesinden türemiştir (Sarkanen ve Ludwig, 1971). Lignin esasen beyaz ya da renksizdir ve yoğunluğu 1,35-1,50 gr/m³ arasında değişmektedir (Fengel ve Wegener, 1989). Bitki hücre çeperlerinde doğal olarak bol miktarda bulunan bir biyopolimerdir. Kompleks üç boyutlu yapısı, fenilpropanoid biyosentezi yoluyla türemiş, yüksek oranda çapraz bağlanmış monolignollerden oluşur ve farklı biyokütlelerde değişken oranlarda bulunur (Sun vd., 2022; Welker vd., 2015).

Lignoselülozik maddelerde ligninin en çok bulunduğu kısım orta lameldir. Ligninin buradaki görevi hücreleri bir arada tutarak bağ doku oluşturmaktır. Amorf bir yapıya sahiptir. Türler gere göre değişen hücre çeşitlerinin arasında orta lameli oluştururken amorf yapısı sayesinde hücreler arası boşluğun şeklini alarak hücreler arasında dolgu maddesi ve bağlantı görevini yapar. Bu nedenle odunun enine kesitlerinde hücrelerin etrafında bir dolgu malzemesi gibi görülmektedir. Ligninin fiziksel rolü odunun yapısını sağlamlaştırmaktır (Sjöström ve Westermarck, 1999). İğne yapraklıların yaşayan tüm örnekleri odunsu bitkilerdir. Buna karşılık, yapraklı türler otsu ve odunsu bitkileri içermektedir. Bunların bir kısmının yaşam süreci 1-2 hafta olabileceği gibi yüzyıllarca yaşayan ağaç türlerini de içermektedirler (Yaltırık, 1993). Bitkiler gençlikten gelişime geçerken hem bünyelerindeki lignin hem de metoksil miktarı artar. Esas itibarıyla otsu yapıdan odunsu yapıya geçişteki en büyük fark lignin oranının artmasıdır. Bir başka ifadeyle açıklamak gerekirse, odunlaşmayı sağlayan lignindir.

Ligninin bitkilerde ilk oluşumu fotosentez ile elde edilen glukoz (I) ile başlar ve daha sonra

glukoz şikimik asite (II) dönüşür. En önemli ara madde şikimik asit olduğundan bu süreç şikimik asit yolağı denir. Prefenik asidin (III) indirgeyici aminasyonu ile iki aromatik amino asit L-fenilalanin (IV) ve L-tirozin (V) bu yolağın son bileşikleri olarak oluşur. Öte yandan bu bileşikler, aktifleştirilmiş sinamik asit türevleri yoluyla yalnızca üç sinamil alkolün oluşumunu değil, aynı zamanda flavonoidler veya stilbenler gibi ekstraktif bileşenlerin de oluşumunu sağlayan başlangıç maddeleridir. Amino asitler, deaminazlar (fenilalanin amonyak-liyaz ve tirozin amonyak-liyaz) tarafından ilgili sinamik asitlere (VI, VII) deamine edilir. Sonraki adımlarda ise ardışık hidroksilasyonlar (fenolazlarla hidroksilaz) ve metilasyonlarla (O-metiltransferaz ile) p-kumarik asit (VI), kafeik asit (VIII), ferulik asit (IX), 5-hidroksi-ferulik asit (X) ve sinapik asit (XI) oluşur (Fengel ve Wegener, 1989) (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Glukozdan fenilpropan lignin yapıtaşlarına metabolik oluşum şeması (Fengel ve Wegener, 1989)

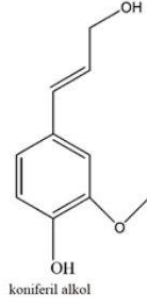
Değişik kaynaklara göre lignin oranı iğne yapraklı ve yapraklı olarak geniş bir kitleye ithaf edilerek verildiği için ortalama değerler olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin Suchsland ve Woodson lignin oranını yapraklı ağaçlarda 20%, iğne yapraklı ağaçlarda %28 kabul edilebileceğini belirtmişlerdir (Suchsland ve Woodson, 1986). Diğer bir kaynağa göre bu oranlar sırası ile yapraklı ağaçlarda %20-25 ve iğne yapraklı ağaçlarda %25-33 olarak verilmiştir (Sjöström ve Westermarck, 1999). Ağaç türü üzerinden yapılan çalışmalara örnek verilecek olursa *Populus tremula*'da Klason lignininin %16,69 oranında olduğu belirtilmiştir (Gulsoy ve Tufek, 2013). Bu durum, aslında her ağacın kimyasal bileşeni ve buna bağlı olarak da lignin oranının kendine özel olduğunu göstermektedir. Literatürde yıllık bitkilerin kimyasal bileşenlerinde bir genelleme yapılmamıştır. Bu durum, yıllık bitkiler arasında sınırın çok geniş olmasından kaynaklanabilir. Ancak, dünyada yaygın bir tahıl kaynağı olan buğdayın saplarında lignin oranının %15,80 olduğu belirtilmiştir (Gençer ve Eroğlu, 2017).

Ekstrakte edilmiş odun örneği %72'lik sülfürik asitle muamele edildiğinde polisakkaritler hidrolize uğrar ve çözünür; geriye kalan katı kısma Klason lignini denmektedir. Bu durum iğne yapraklı odun örneği için doğru sonuç vermekle beraber yapraklı ağaçlarda hidrolize olan ligninin kesin sonucunu vermez, bu durumda yapraklı ağaç odunları için spektrometrik düzeltme yapılmalıdır. Ligninin odundan izolasyonunda tamamıyla tahribatsız bir metot bulunmadığından, doğal ligninin molekül ağırlığı ile ilgili güvenilir bir veri bulunmamaktadır (Sjöström ve Westermarck, 1999).

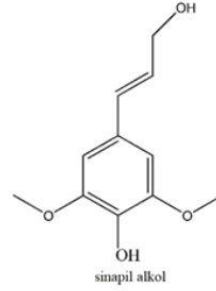
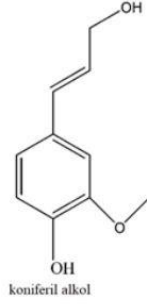
Ligninin kimyasal yapısı çok karmaşıktır ve esas olarak üç farklı metoksilenmiş fenilpropan biriminden oluşur. Bu monomerik birimler veya ana öncüler aromatik alkollerdir ve koniferil alkol (guayasil (G) birimi), p-kumaril alkol (p-hidroksifenil (H) birimi) ve sinapil alkol (şiringil (S) birimi) olarak adlandırılır (Şekil 1.4).

Lignin Yapıtaşları

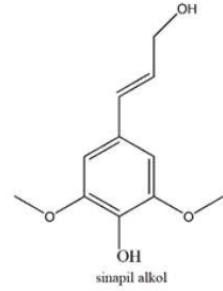
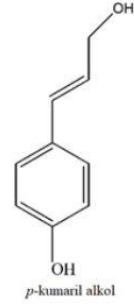
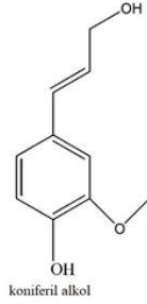
İğne Yapraklı Ağaç



Yapraklı Ağaç



Otsu bitkiler



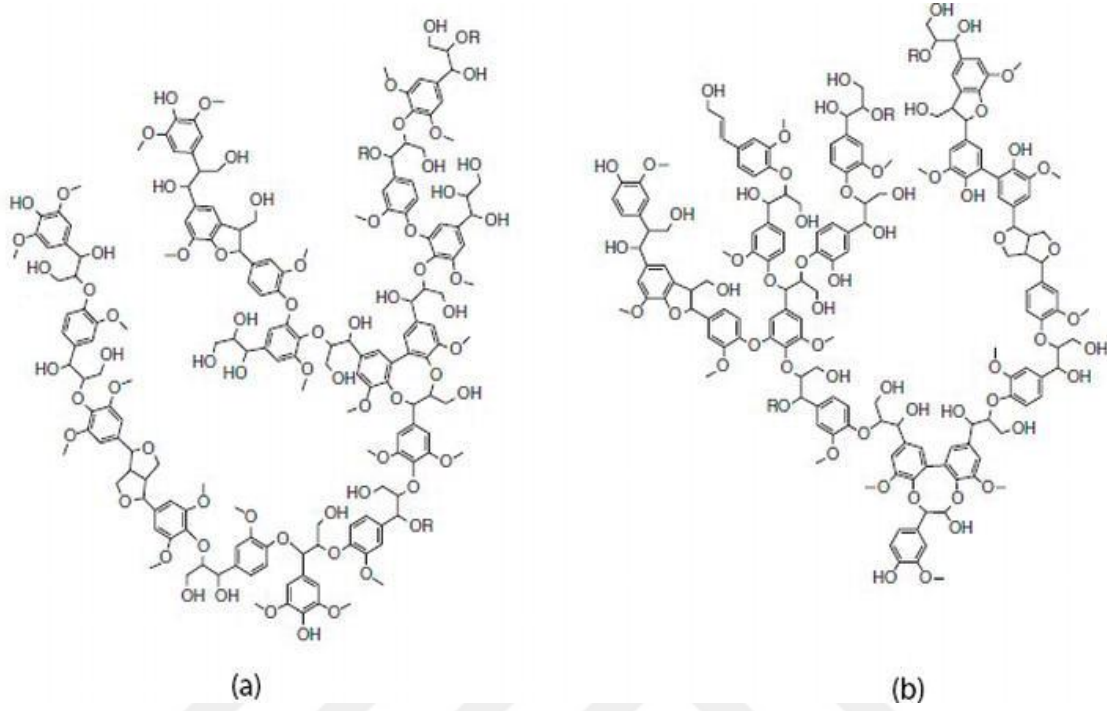
Şekil 1.4: Ligninin yapı taşları

Fenilpropan birimleri, dehidrojenatif enzimin başlattığı serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu yoluyla birbirleriyle rastgele polimerize olur ve üç boyutlu, çapraz bağlı amorf bir yapı oluşturur (Amit vd., 2021).

1.1.1 Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaç Lignini Farkı

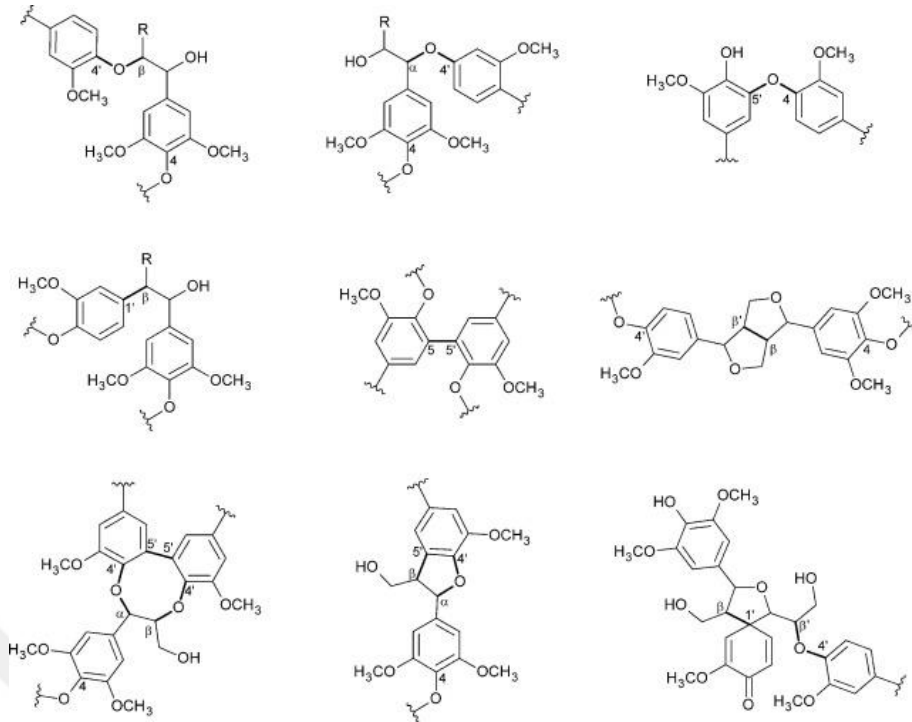
Lignini oluşturan koniferil alkol, p-kumaril alkol ve sinapil alkol oranları farklı bitki türlerine göre önemli oranda değişiklik göstermektedir. Örneğin koniferil alkol İYA odununun yaklaşık %90'ını oluştururken YA odunu yaklaşık olarak eşit oranlarda sinapil ve koniferil alkolden oluşmaktadır (Karagoz vd., 2023). Bununla birlikte otsu bitkilerin lignini

bu üç monolignolü de içermektedir (Duval ve Lawoko, 2014; Agarwal vd., 2018). Bu nedenle iğne yapraklı ve yapraklı ağaç ligninlerinin yapıları birbirinden farklıdır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5: (a) Yapraklı ağaç lignini; (b) İğne yapraklı ağaç lignini (Ndibewu ve Tchieta, 2018)

Lignin yapısal ünite bağlantıları karmaşık ve çeşitlidir. β -O-4 eter bağı, tüm bağların %50 sini oluşturan en yaygın bağıdır (Gregorio vd., 2016; Li vd. 2022). C-O bağları esas olarak α -O-4, β -O-4, 4-O-5'i içerir ve C-C bağları esas olarak β - β , β -1, β -4, β -5, 5-5, vb.'dir (Evstigneyev ve Shevcienko, 2019). Şu ana kadar doğrulanan ve Lupoi vd. (2015) tarafından kapsamlı bir şekilde incelenen en yaygın lignin bağları Şekil 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6: Lignin yapısındaki bağların şekilsel gösterimi (Rumpf vd., 2021)

β -O-4 eter bağı hem İYA'da hem de YA'da en yüksek miktarda bulunan bağ çeşididir ve YA'larda daha fazla oranda bulunmaktadır. İYA'da β -5 bağları YA'a göre daha fazla oranda bulunur. Yapraklı ve iğne yapraklı ligninlerinde yaygın olarak bulunan bağlar Tablo 1.3'te verilmiştir.

Tablo 1.3: Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç ligninlerinde en yaygın bulunan bağ oluşumları (%) (Santos vd., 2013)

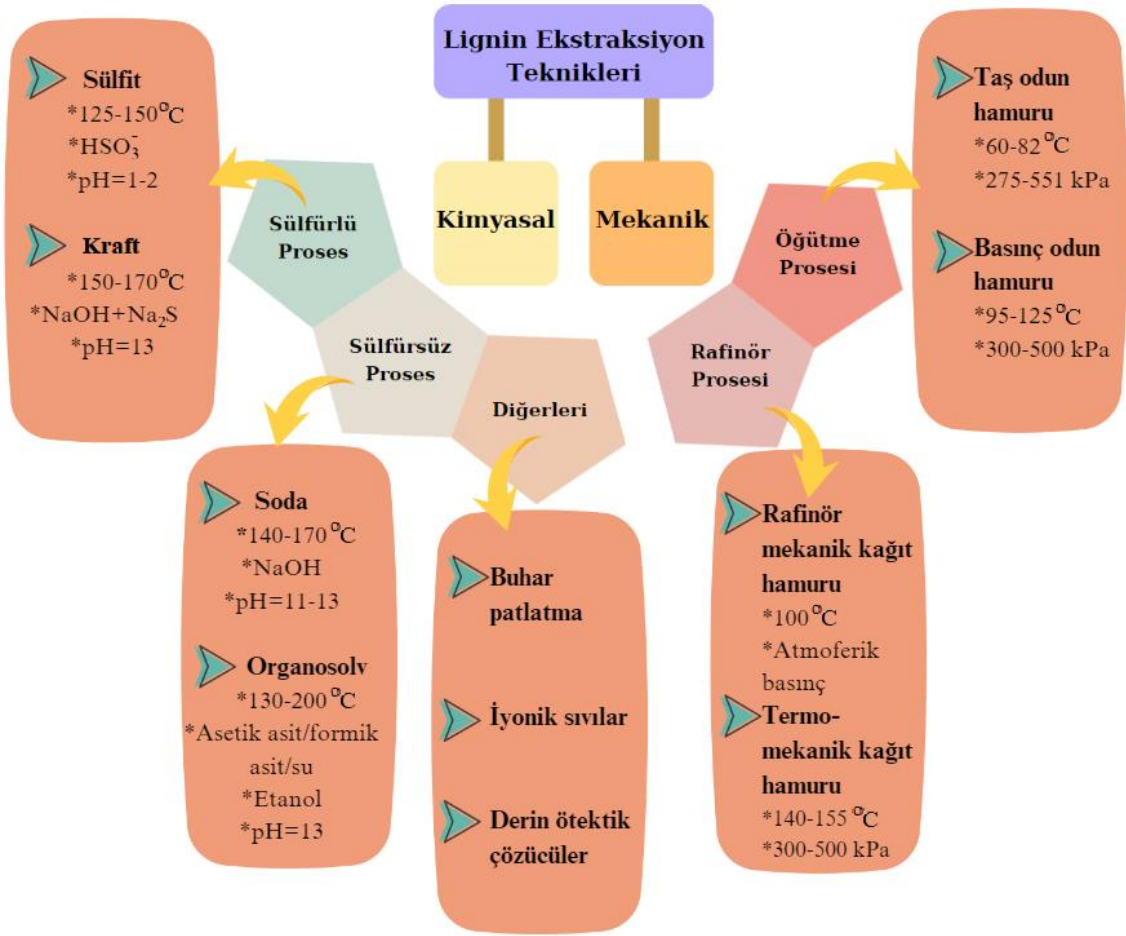
Bağ tipi	Dimer yapısı	İğne yapraklılardaki bağlar	Yapraklılardaki bağlar
β -O-4'	Aril gliseril β -aril eter	45-50	60
5-5'	Bifenil ve dibenzodioksin	18-25	20-25
β -5'	Fenil kumaran	9-12	6
β -1'	1,2-Diaril propan	7-10	7
α -O-4'	Fenilpropan α -aril eter	6-8	7
4-O-5'	Diaril eter	4-8	7
β - β'	β - β' - bağlanmış yapılar	3	3

β -O-4 aril eter bağı hem YA'da hem de İYA'da baskın olarak bulunduğundan, ligninin parçalanmasında bu bağı bozulması önemli bir adımdır (Karagoz vd., 2023).

1.1.2 Ligninin Sınıflandırılması

Ekstraksiyon işlemleri ve yapılan modifikasyonlara bağlı olarak lignin, doğal veya modifiye edilmiş lignin olarak sınıflandırılabilir. Doğal lignin, yapısında değişiklik yapılmadan ekstrakte edilirken, modifikasyona uğratarak ekstrakte edilen lignine modifiye veya teknik lignin adı verilir. Modifiye ligninin moleküler ağırlığı ve bileşimi, ekstraksiyon yöntemine ve kaynağa göre değişir. Modifiye ligninin birincil kaynağı endüstriyel yan ürünlerdir. Kullanılan ekstraksiyon işlemine bağlı olarak, modifiye ligninler kraft lignini (KL), hidroliz lignini, organosolv lignini veya pirolitik lignin olarak tanımlanabilir (Constant vd., 2016). Teknik ligninler, hamurlaştırma/delignifikasyon işlemlerine dayalı olarak sülfürlü lignin ve sülfürsüz (veya düşük sülfür içerikli) lignin olmak üzere iki ana türe ayrılabilir (Laurichesse ve Averous, 2014). Kraft ligninleri ve lignosülfonatlar ticari kağıt hamuru üretimi ürünleridir ve birinci kategoriye girerler. Sülfürsüz veya düşük sülfür içeriğine sahip olan soda, alkali veya organosolv ligninleri ise biyoetanol üretim proseslerinin ürünleridir (Sen vd., 2015).

Ligninin biyokütleden ekstraksiyonu delignifikasyon olarak bilinir. Sülfür içeren veya sülfür içermeyen işlemler uygulanarak kraft lignini, lignosülfonatlar, organosolv lignini ve soda lignini olmak üzere dört çeşit teknik lignin elde edilmektedir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7: Ligninin ekstraksiyon teknikleri (Verdini vd., 2022)

Dünya çapında tahmin edilen teknik lignin üretimi yılda yaklaşık 100 milyon tondur (Bajwa vd., 2019; Amit vd., 2021). Üretim şekline göre farklı yapılarda elde edilen ligninlerin (lignosülfonat, alkali lignin ve diğer ligninler) kullanım alanları da değişiklik göstermektedir (antioksidant, antibakteriyel, pestisitler, seramik katkı maddeleri, seyreltici, gibi) (Espinoza-Acosta vd., 2018). Çünkü farklı metotlarla elde edilen ligninlerin yapıları da farklı olmaktadır.

1.1.3 Lignin Kullanım Alanları

Ligninin potansiyel uygulamaları: 1) güç, yeşil yakıtlar ve sentez gazı malzemeleri; 2) makromoleküller; 3) fenolikler ve aromatik bileşikler olmak üzere üç kategoriye ayrılabilir (Holladay vd., 2007; Vin-Nnajiiofor, 2021). Son yıllarda ligninden faydalanma üzerine yapılan çalışmaların artması ile ligninin kullanım alanlarının ne kadar geniş olduğu da ortaya

çıkıştır. Enerji, katkı maddeleri, polimerler, absorbanlar ve çeşitli kimyasalların üretiminde önemli rol oynamaktadır (Tablo 1.4).

Tablo 1.4: Ligninin farklı alanlarda uygulanma potansiyelleri (Chio vd., 2019)

Uygulama Alanları	Açıklama
Enerji	-Kraft kağıt hamuru üretimi sırasında yakılarak enerji üretiminde kullanılabilir. -Biyo-yakıt, süper kapasitör veya aktif karbon üretiminde kullanılabilir.
Dispersant (Dağıtıcı ajan)	Sentetik boyalar gibi çeşitli çözünmez maddelerin dispersiyonunu artırır.
Biyobozunur polimer	Toz halindeki lignin polimer üretimi sırasında eklenmesi ile polimer biyobozunurluğu artırılabilir.
Koruyucu UV-absorbanlar	Kumaş ipliklerine lignin katılması ile UV bariyer özellikleri artırılabilir.
Nanopartiküller	Solüsyon içerisinden çöktürülerek ligninin ayrılması ile zehirli olmayan ve çevre dostu nanopartiküller elde edilir. Daha ileri aşamada ilaç taşıyıcı olarak veya ağır metallerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılabilir.
Fenolik reçineler	Organosolv lignin, fenol formaldehit reçinesi üretiminde fenolün yerine kullanılabilir ve lignin içermeyen formaldehit reçinelerine kıyasla daha iyi bir sertleştirme özelliği gösterir.
Değerli kimyasallar	Vanilin, şiringaldehit, kateşol vb. lignin türevleri üretiminde kullanılabilir.

Yüksek katma değerli kimyasalların ve enerji materyallerinin üretiminde kullanılabilse de ligninin kompleks yapısı nedeniyle değerli ürünlere dönüşümü üzerine tam anlamıyla bir metot geliştirilememiştir (Vin-Nnajiiofor, 2021).

1.1.4 Lignin Depolimerizasyon Mekanizmaları

Bozunma, bir maddenin fiziksel etkenler ya da kimyasal reaksiyonların etkisi ile parçalanarak yapısında meydana gelen değişimdir. Depolimerizasyon ise, bir polimerin monomere ya da monomer karışımlarına dönüşmesidir. Bozunma genel bir terim olup, herhangi bir malzemenin yapısındaki değişimi ifade ederken, depolimerizasyon daha spesifik olarak polimerlerin parçalanma sürecini belirtir. Yani, depolimerizasyon bir

bozunma çeşitidir.

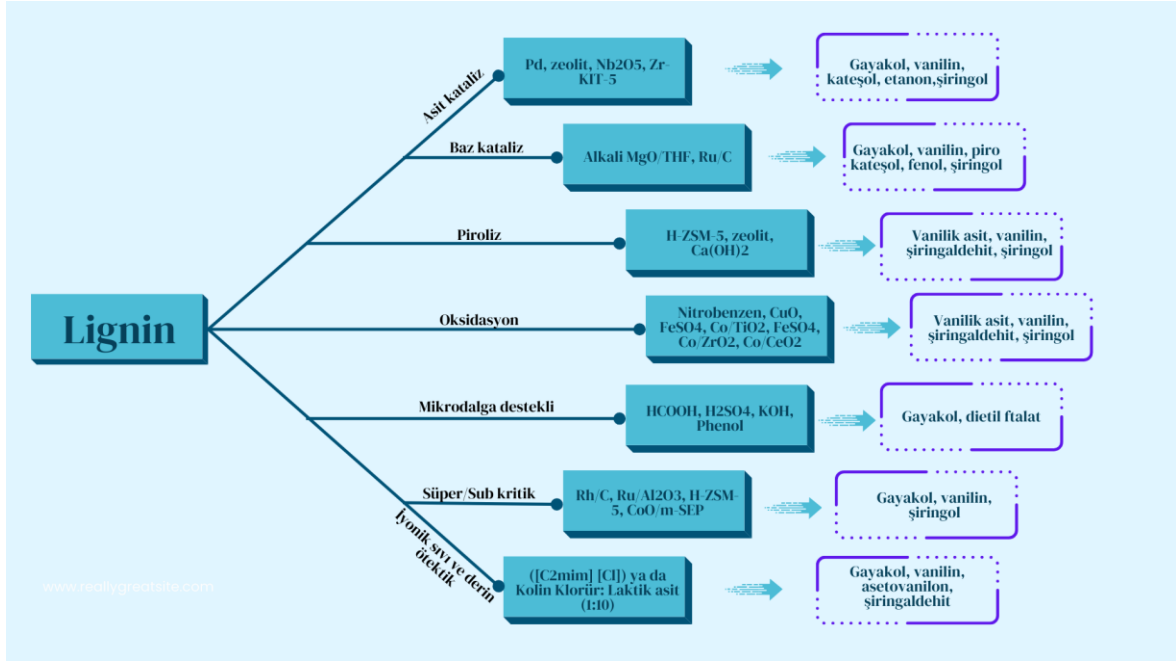
Ligninin bozunma yöntemleri temel olarak reduksiyon (indirgenme) ve oksidasyon (yükseltgenme) reaksiyonlarını içerir. Oksidasyon yöntemleri, metal katalitik oksidasyon (Jeon vd, 2020), hidrotermal oksidasyon (Ouyang vd., 2016), elektrokimyasal oksidasyon (Singh ve Ghatak, 2017), biyolojik oksidasyon (Hilgers vd., 2018) ve fotokatalitik oksidasyon (Crites vd., 2021) olarak sıralanabilir. Ligninin depolimerizasyonu, makromoleküllerini daha küçük moleküllere (monomerler veya oligomerler) dönüştürerek başka uygulamalar için kullanılmasına imkan sağlar.

Kompleks yapılı bir polimer olması, düzensiz monomerik dizilimleri ve düşük reaktifliği ligninin depolimerizasyona karşı direnç göstermesine neden olur. Bu nedenle, ligninin depolimerizasyonu öncesinde kimyasal yapısı, hammaddesi ve kristalitesi gibi noktaların ortaya konması gerekmektedir. Lignin depolimerizasyonunda kritik basamak, sahip olduğu β -aril eter (β -O-4) bağıdır. Ligninin depolimerizasyonu, termal, fizikokimyasal, kimyasal, biyolojik, elektrokimyasal ve enzimatik depolimerizasyon yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir (Roy vd., 2022) (Tablo 1.5).

Tablo 1.5: Lignine uygulanan bazı depolimerizasyon yöntemleri (Chio vd., 2019; Chettri vd., 2023)

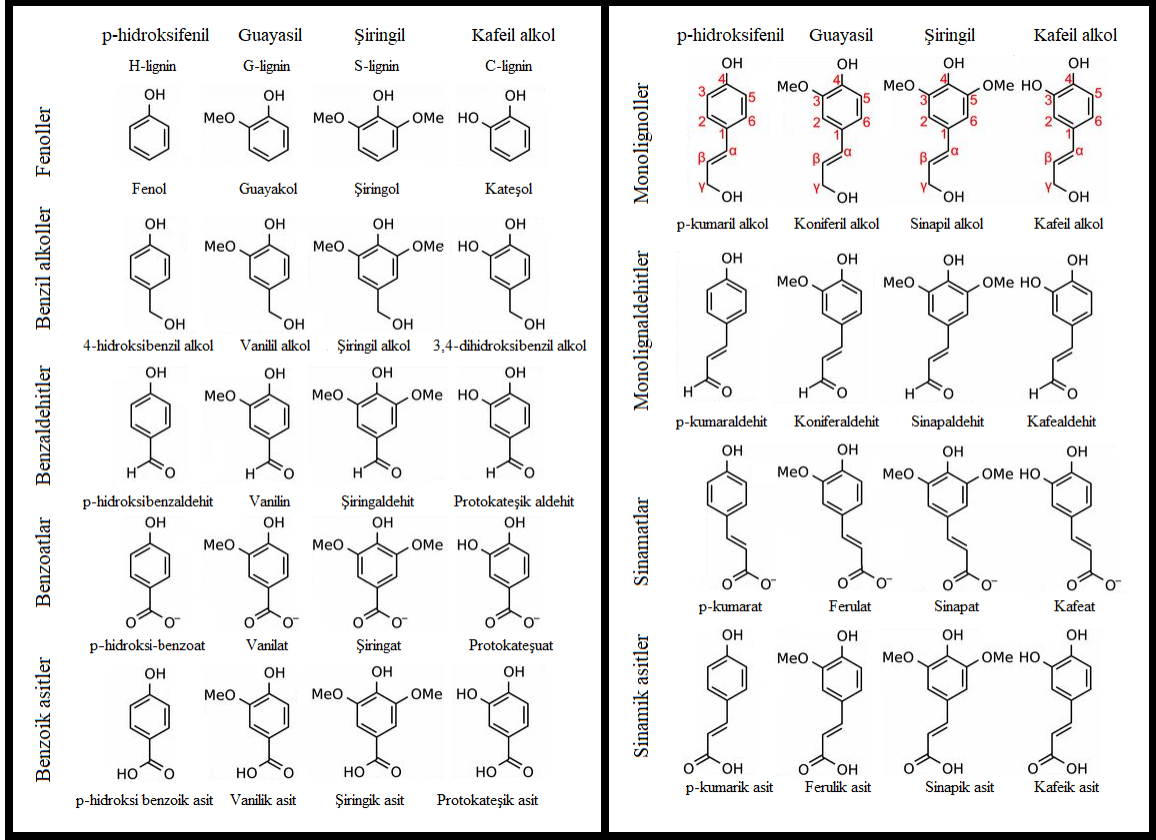
	Yöntem	Avantajları	Dezavantajları
Termal Depolimerizasyon	Piroliz	Hızlı ve kullanımı kolay.	Üretimde düşük seçicilik, sert reaksiyon şartları ve kömür oluşumu.
	Mikrodalga destekli	Operasyon hassas bir şekilde kontrol edilebilir ve yüzey ısınmasına olanak vermez.	Yüksek enerji tüketimi.
Fizikokimyasal	Buhar Patlatma	Hızlı bir işlemdir.	Ligninin ayrılması için alkali kimyasallar ya da organik solventlerle ek bir işlem yapılması gerekir. Elde edilen lignin düşük molekül ağırlığına sahip olsa da karbonhidratlar ve diğer odun ekstraktifleri içerir.
	Kraft Pişirme	Etkilidir.	Lignine hemiselülozlar ve diğer bileşenler karışır. Hemiselülozları uzaklaştırmak için ek işlemler gerekir. Uzun sürelidir ve çok su harcanır.
	Sülfite pişirme		
	Organosolv ekstraksiyonu	Organik çözücüler ve asit katalizör kullanılarak düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir.	Çözücü maliyeti fazla.
	Hidro-deoksijenasyon	Yüksek basınç altında lignin indirgenir.	Yüksek sıcaklık ve basınç ve katı katalizöre ihtiyaç vardır.
	Bergius-Rheinau Prosesi	HCl ile lignin ayrılır.	Yalnızca kısmi degradasyon meydana gelmektedir.
	Oksidatif depolimerizasyon	H ₂ O ₂ ile birlikte metal oksitler, alkali ya da mineral asitler kullanılır.	Maliyeti yüksek. Endüstriyel olarak çok tercih edilmez.
Kimyasal Kataliz	Asit-kataliz	Etkili ve düşük maliyetli	Çevreye zararlı ve asit katalizörler repolimerizasyona neden olabilir.
	Baz-kataliz		
	Metalik-kataliz	Yüksek seçicilik	Pahalı ve düşük dönüşüm oranı
	İyonik sıvı-kataliz	Çok iyi ayarlanabilir reaksiyon.	Ürünü karışımından ayırması zor.
	Süperkritik sıvı-kataliz	Etkilidir	Sert reaksiyon şartları.
	Hidrojen peroksit-kataliz	Düşük maliyetli ve kolay üretim	Aşırı oksidasyon meydana gelmesi ve düşük seçicilik.
Biyolojik ve Enzimatik Depolimerizasyon	Bakteri ile dönüşüm Mantar ile dönüşüm	Çevre dostu ve belirli bir kimyasal üretimi için genetik olarak tasarlanabilir.	Düşük seçicilik ve uzun süren kültüre alma işlemi.
	In vitro enzim depolimerizasyon	Çevre dostu ve farklı teknik ligninlerin saflaştırılmasında kullanılabilir.	Düşük verim ve gerçek lignin yerine model moleküllerle yapılan az sayıda deneme
	In vivo enzim depolimerizasyon	Çevre dostu ve özel kimyasal üretimine uygun	
Yeni Gelişmekte Olan Teknikler	Kombine sistemler	Depolimerizasyon yöntemleri amaca göre kombine edilerek daha yüksek verim ve spesifik kullanım alanları elde edilebilir.	Yeni geliştirilmekte olan tekniklerdir. Daha çok deneme yapılması ve yöntem optimizasyonu gereklidir.
	Elektrokimyasal Depolimerizasyon	İyonik sıvılar ya da DÖC'ler kullanılarak sürdürülebilir ve doğa dostu yöntemler geliştirilebilir.	

Tablo 1.5’te avantaj ve dezavantajları ele alınan depolimerizasyon yöntemleri uygulanarak ligninden elde edilen bazı monomerler Şekil 1.8’de verilmiştir. Ligninin, aromatik yapı taşları için tek başına en büyük kaynak olarak kabul edilmesi ligninin değerlendirilmesi üzerine yapılan araştırmaları artırmıştır (Aboagye vd., 2023). Lignin vanilin, vanilik asit, sentetik tanenler ve polimer filtreler gibi birçok değerli ürünü üretmek için kullanılabilir çok yönlü bir hammaddedir (Humpert vd., 2016).



Şekil 1.8: Ligninin farklı depolimerizasyon şekilleri (Roy vd., 2022)

Ligninin depolimerizasyonu ile polimerik yapıdan koparak oluşan lignin türevi monomerik (tek aromatik halkalı) bileşikler monolignoller, monoaldehitler, sinamatlar, sinamik asitler, fenoller, benzaldehitler, benzoik asitler, benzil alkoller ve benzoatlar şeklinde sınıflandırılır (Vermaas vd., 2019) (Şekil 1.9).



Şekil 1.9:Lignin monolignolleri ve lignin türevi monomerik bileşikler (Vermaas vd., 2019)

Monomerik yapıli bileşiklerin yanı sıra fenolik glikozidler ve flavanoidler gibi dimerik yapıli depolimerizasyon ürünleri de ligninin parçalanması sonucu elde edilir.

1.1.5 Lignin Türevi Bileşikler

Lignin türevi bileşikler, ligninin yapısından meydana gelen bozunmalar sonucunda oluşan bileşiklerdir. Ligninin depolimerizasyonu sonucunda oluşan başlıca monomer bileşiklerli sırasıyla p-hidroksifenil, guayasil ve şiringil gruplarını temsil eden 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve şiringaldehittir (Putra vd., 2023). %90'ı yakılarak boşa harcanan lignin türevi bileşikler, karbon-nötr olmaları ve fenolik hidroksil gruplarının çok olması gibi avantajları ile antioksidanlar, antibakteriyeller veya nanomalzemeler gibi katma değeri yüksek ürünlerin sentezinde kullanılabilmektedir (Zhang vd., 2024).

Vanilin, hem yapraklı hem de iğne yapraklı ağaç lignininde bulunması nedeniyle ligninin depolimerizasyonu üzerine yapılan çalışmaların çoğunda ana ürünler arasında yer alır. Bu nedenle de literatürde en çok adı geçen lignin türevlerinden biridir. Vanilinin, *Vanilla*

planifolia bitkisinden elde edilmesi için en az 6 aylık bir süreç gereklidir (Dignum vd., 2001; Gonzalez vd., 2018). Bu şekilde elde edilen vanilin yıllık piyasa talebinin yalnızca %1’lik kısmını karşılayabilmektedir (Chattopadhyay vd., 2018). Bu yüzden vanilya-aroması pazarına, Amerika’daki vanilya pazarının %90’ından fazlasını ve Fransa’daki vanilya pazarının %50’den fazlasını temsil eden kimyasal vanilin hakimdir (De Guzman ve Zara, 2012). Kimyasal vanilinin pazar payının bu denli büyük olmasının iki temel sebebi vardır: (1) aroma direnci dikkate alındığında 100 g sentetik vanilin 13 litre doğal vanilya özü ile yaklaşık olarak aynı aroma gücüne sahiptir, (2) sentetik vanilin doğal vanilya çekirdeğinden üretilenden 100 kat daha ucuzdur (Walton vd., 2003). Günümüzde sentetik vanilinin %20’lik kısmı ligninden üretilirken geri kalan %80’lik kısım ham petrolden üretilmektedir (Ponnusamy vd., 2019).

Vanilin, günümüzde lignosülfonatlardan endüstriyel ölçekte üretilen tek moleküler fenolik bileşiktir. Öte yandan, lignosülfonatlerden ekstrakte edilen lignin, küresel ligninin sadece %10’undan azını oluştururken, kraft lignini %90’ından fazlasını oluşturur (Zhang vd., 2020). Vanilini lignin açısından zengin çözeltilerden izole etmek için kullanılan ana işlem, halen kükürt dioksit ile reaksiyon adımlarını veya toksik çözücülerin (toluen ve benzen) kullanımını içerir. Bu süreçlerde güvenli çözücülerin kullanımı çevre sağlığı açısından eksik kalan bir gereksinimdir (Gomes ve Rodrigues, 2020).

1.2 Lif ve Kağıt Üretimi

Odunsu ve otsu bitkilerin esas bileşenleri selüloz, hemiselülozlar ve lignindir. Bu temel bileşenleri bünyesinde bulunduran ve orman endüstrisinde faydalanan, ağaç, çalı ve diğer bitkilerinin hepsine ortak bir ad verilecek olursa bunların tamamı “lignoselülozik hammaddeler” olarak adlandırılmaktadır. Lignoselülozik hammaddelerden faydalanmak, farklı amaçlarla da olsa, insanoğlunun varlığından bu yana süregelen bir süreçtir. Faydalanmanın en başında beslenme ve barınma gelmekle beraber tarihi süreçte çağın ihtiyaçlarına göre değişiklik göstermiştir.

Kağıdın icadında liften kağıt eldesi, yani kağıt hamuru üretimi fikri henüz oluşmamıştı. Bu nedenle ilk olarak pamuk ve keten paçavralarından kağıt eldesi denenmiş ve başarılı olmuştur. Daha sonraları, buğday sapı, değişik saz ve kamış gibi ince gövdeli bitki saplarını ezme, taş veya tokmaklarla dövme ile yazı yazılabilecek özelliklerde düzgün yüzey elde

edilmiştir. Hatta, daha düzgün yüzey elde etmek amacıyla kağıt yüzeyini kil veya kireç gibi örtücü maddelerle sıvanarak ve üzerinin pürüzsüz taşlarla da düzgünleştirildiği bilinmektedir. Bu işlemler modern kağıt üretiminde sıvama ve kalenderleme işlemlerinin ilk halidir.

Odundan kağıt üretimi fikri Avrupa’da sanayileşme devrimi ile başlamıştır. O yıllarda dünya nüfusuna oranla orman varlığı ve odun hammaddesinde sorun olmadığından kağıt üretiminde sürekliliği olan güçlü bir hammadde olarak odunu kullanma denemeleri başlamıştır. Bu amaçla, Voelter’in tasarladığı ve odunun dönen taşlarla inceltilerek kağıt hamuru üretimi yapılması (Kırcı, 2006) ile ilk denemelere başlanmıştır. Aslında, bu gün bile geçerli bir yöntem olan taş mekanik kağıt hamuru üretiminin temelleri atılmıştır. Mekanik kağıt hamuru üretim yöntemi herhangi bir kimyasal muamele gerektirmediğinden elde edilen hamurların içeriği odunun içeriğine yakın olup, hemen hemen odun esas bileşenlerini olduğu gibi bünyesinde bulundurmaktadır. Bu nedenle hamur verimleri oldukça yüksek, elde edilecek kağıdın mukavemet özellikleri ise düşüktür (Bostancı, 1987). Mekanik hamurların mukavemetlerinin düşük olmasının esas sebebi liflendirme sırasında oluşan deformasyondan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, hamurda kalan lignin de kağıt üretimi sırasında hidrojen bağlarını engelleyerek lif bağlanmasına olumsuz etki yapmaktadır. Lignin, bitkilerde lifleri birbirlerine bağlayıcı etki göstermesine karşılık kağıt hamurunda kalan ligninin oranı arttıkça kağıt sağlamlığının azaldığı bilinmektedir. Doğal olarak odun hücrelerini birbirine sıkıca bağlayan ve yapıştırıcı gibi davranan lignin kağıt hamurunda bu özelliğini kaybetmiş gibi görülmektedir. Aslında bu durum ligninin tekrar yapışma özelliğini kaybetmesinden değil, yapıştırıcı özelliği gösterecek şartların oluşmamasından kaynaklanmaktadır. Yaş yöntemle lif levha üretiminde ligninin sıcaklık ve basınç etkisi ile yeniden plastikleşerek yapıştırıcı rol oynadığı bilinmektedir. Pamuk saplarından yaş yöntemle sert lif levha üretiminde hiçbir tutkal kullanılmadan elde edilen levhaların standartlarda istenen mukavemeti sağladığı bildirilmiştir (Gençer vd., 2000). Aslında ligninin bu özelliğini kaybetmediği ancak, yeterli sıcaklık ve basıncın sağlanamadığı şartlarda yapıştırıcı etkisinin aktifleşmediği görülmektedir. Kağıt üretiminde ise tam tersine lignin oranı arttıkça mukavemetin azaldığı bilinir. Mekanik hamurlardan elde edilen kağıtların mukavemetinin düşük olması da lignin içeriklerinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır, Springer ve ark. (1986) yaptıkları bir çalışmada Kraft ligninini kattıkları geri dönüşüm kağıtlarından elde ettikleri kağıtlarda kopma direnci, yırtılma direnci ve patlama dirençlerinde % olarak

sırasıyla 9,1, 6,9 ve 12,4 oranlarında azalma olduğu bildirilmiştir. Bu durumda, bitkisel yapılarda esas görevi hücreleri birbirine bağlamak olan lignin, şartlar sağlanamadığında tam tersine yapışmaya olumsuz etki yaptığı görülmektedir. Lignin oranı yüksek olan hamurların ağartılmaları zor ve masraflıdır. Ayrıca, hamurda kalan lignin oksitlenme ve güneş ışığı etkisi ile renk değişimine uğradığından lignini yüksek olan hamurlardan üretilen kağıtlarda renk stabilitesi sağlamak zordur. Bu olumsuz etkilerinden dolayı lignin, kağıt hamurlarında yüksek oranda olması istenmez.

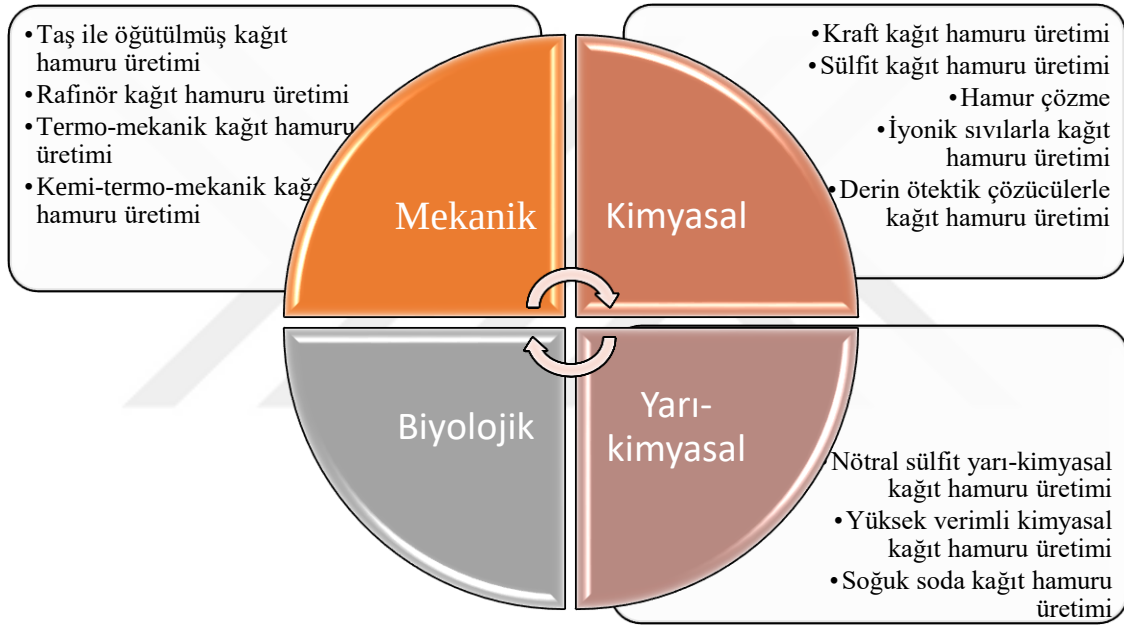
Lignoselülozik hammaddelerden kağıt hamuru üretimi genel anlamda, mekanik etki, sıcaklık, basınç, kimyasal işlem ve işlem süresinin optimizasyonudur. Herhangi bir kağıt hamuru üretiminden önce, hamurun ne amaçla kullanılacağı hakkında bilgi sahibi olunursa, doğru hammaddenin ve yöntemin seçilmesi ve hamur üretim şartları belirlenmesi ile en kârlı sonuç elde edilir. Kağıt hamuru endüstrisinde yaygın olarak kullanılan lignoselülozik hammaddeler otsu, odunsu ve çalılar olmak üzere sınıflara ayrılmaktadır. Otsu bitkiler genellikle tek yıllık olup, bazıları yetiştirme ortamına da bağlı olarak birkaç yıllık olabilir. Bu bitkilerin yapılarında selüloz, hemiselülozlar ve ligninler farklı miktarlarda bulunur (Tablo 1.6). Ayrıca, aynı bitkinin farklı kısımlarında da bu oranlar değişebilir.

Tablo 1.6 Kağıt hamuru hammaddelerinin ana bileşen kompozisyonları (%) (Koch, 2008)

Lif kaynağı	Selüloz	Hemiselülozlar	Lignin
Yapraklı ağaçlar	43-47	25-35	16-24
İğne yapraklı ağaçlar	40-44	25-29	25-31
Şeker kamışı küspesi	40	30	30
Mısır koçanı	45	35	20
Mısır sapı	35	25	40
Pamuk	95	2	3
Keten	63	12	16
Kenevir	70	22	8
Jüt	71	14	15
Sisal	73	14	13
Buğday samanı	30	50	20

Daha sağlam kağıtlara olan ihtiyacın artması ile ilerleyen yıllarda odunun liflendirilmesi hedeflenmiş ve kimyasal hamur elde edilmiştir. Kimyasal hamur üretiminde kimyasal bir madde ile lignoselülozik hammaddeyi liflerine ayırmak esastır. Liflendirme işleminde esas, orta lamelde bulunan ve hücreleri bir arda tutan lignini çözündürerek uzaklaştırmak ve lifleri bireysel hale getirmektir. Bu işleme “delignifikasyon” adı verilmektedir. Bu işlemde orta lamelde bulunan ligninin tamamı çözünerek siyah çözeltiye geçmiş olur.

Kağıt üretim yöntemleri mekanik, kimyasal, yarı-kimyasal ve biyolojik olmak üzere 4 ana gruba ayrılmaktadır (Şekil 1.10).



Şekil 1.10: Lif ve kağıt üretim yöntemleri (Mboowa, 2024)

Kimyasal yöntemle kâğıt hamuru üretimi dünya genelinde kaliteli kağıt üretimi için yaygın olarak kullanılan kağıt hamuru üretim yöntemidir (Das ve Houtman, 2004). Bu yöntemin temel amacı, odun yongalarını yüksek sıcaklık ve basınçta sulu bir kimyasal çözelti ile muamele ederek hemiselülozlar ve lignini uzaklaştırırken selüloz liflerini bozulmadan bırakmaktır (Gullichsen vd., 1999). Lignin ve hemiselülozların ayrılması, lifleri esnek hale getirir ve selüloz lifleri arasındaki teması artırarak daha yüksek mukavemetli kağıt üretimi sağlar. Mekanik kağıt hamuru üretimi yöntemlerinin neredeyse yarısı (%40-55) (Wallmo vd., 2009; Gupta vd., 2020) kadar kağıt hamuru verimine sahip olsa da, daha iyi kağıt mukavemeti ve dayanıklılığı sağladığından bu yöntem tercih edilmektedir.

Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde asit ve alkali yöntemlerin bir çok modifikasyonu ile kağıt hamuru elde edilebilmektedir. Hangi yöntem kullanılırsa kullanılsın kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde esas olan lifleri bir arada tutan orta lameli çözerek uzaklaştırmaktır. Orta lamelde hücreleri bir birine bağlayan lignini kimyasal metotlarla zayıflatmanın veya uzaklaştırmak için aşağıdaki iki yöntem mevcuttur:

- 1) Kimyasal reaksiyonlar: Lignini kimyasal olarak çözme veya alkali çözeltilerle hücre çeperini şişirip lignin-hücre çeperi bağını gevşetme.
- 2) Isı enerjisi: Sıcaklıkla lignini yumuşatma ve plastikleştirme (Kırcı, 2006).

Kimyasal yöntemle kağıt hamuru üretiminde yukarıda belirtilen iki yöntemin biri veya ikisi aynı anda uygulanabilmektedir. Bunlardan biri daha ılımlı kullanılacaksa şartlar daha keskin kullanılır. Örneğin, sadece alkali muamelesi tek başına yeterli olması için alkalinin yüksek oranda kullanılması gereklidir ve uzun sürer. Sadece sıcaklık ve basınç kullanılacaksa da çok yüksek sıcaklık gerekli olur.

Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde bugüne kadar yapılan çalışmalarda temel olarak asit ve alkali yöntem başta olmak üzere her birinin kendi içinde modifikasyonları ile birçok metot geliştirilmiştir. Günümüzde en çok kullanılan üretim şekli alkali yöntemlerdir. Kağıt hamuru üretiminde kullanılacak hammaddenin lignin oranının önceden bilinmesi pişirme çözeltileri hazırlamada bir kılavuz olarak kullanılır. Hammaddeden uzaklaştırılacak lignin oranı ne kadar yüksekse kullanılacak kimyasal madde oranı da o kadar yüksek alınmalıdır. Bu nedenle, bir hammaddeden kağıt hamuru üretilmeden önce selüloz, holoselüloz ve lignin içeriğinin belirlenmesi araştırmacılar tarafından gelenek haline gelmiştir.

Kağıt hamuru üretiminde mevcut asit yöntemlere kıyasla alkali yöntemle elde edilen kağıtlar uzun yıllar dayanıklılığını korumaktadır (Crouse ve Douglas, 1991). Tarihi belgeler ve kutsal kitaplar incelendiğinde sağlamlılığını yüzlerce yıl kaybetmeyen kağıtların alkali yöntemlerle üretilmiş olduğu tespit edilmiştir. Bu kağıtların çok dayanıklı gruba girdiği, buna karşılık asit yöntemle üretilmiş kağıtların 50 yıldan az ömrü olduğu ve az dayanıklı kağıt grubuna girdiği bildirilmiştir (Eroğlu, 1990). Bu nedenle kağıt hamuru üretiminde alkali yöntemler daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca, alkali yöntemlerle kağıt hamuru

retiminde atık suyu çevreye daha az zarar vermektedir.

Alkali yöntemlerle kağıt hamuru retimi Soda ve Sülfat yöntemleri ve bunların modifikasyonlarıdır. Soda yönteminde kullanılan aktif kimyasal madde sodyum hidroksittir (NaOH). Sülfat yönteminde NaOH ve sodyum sülfür (Na₂S) ile elde edilen alkali çözelti kullanılmaktadır (Bostancı, 1987). Alman kağıtı F. Dahl tarafından İsveç’te iğne yapraklı ağaç odunu yongalarından ilk sülfat kağıt hamuru fabrikası kurulmuştur. Bu yöntemle elde edilen hamurlar öncekilerden çok mukavemetli olduğundan bu yönteme Almanca ve İsveççe’de kelime anlamı ‘sağlam’ olan ‘Kraft’ ismi verilmiştir (Kırcı, 2006). Özellikle, Kraft hamurları sağlam oldukları için bunlardan elde edilen kağıtlar ambalaj ve torba kağıtları gibi mekanik sağlamlık gerektiren alanlarda kullanılırlar.

1.2.1 Kraft Kağıt Hamuru retimi

Kimyasal bir kağıt hamuru üretim yöntemi olan kraft yöntemi, diğer yöntemlerle elde edilenlerden daha yüksek mukavemetli kağıt üretme avantajları, kullanılan kimyasalların geri kazanılabilmesi ve hammadde olarak hem sert hem de yumuşak ağaçların kullanılabilmesi nedeniyle dünya çapında en çok kullanılan kağıt hamuru üretim yöntemidir (Mboowa, 2024).

Kraft pişirme, 12'nin üzerinde bir pH'ta, 155–180 °C sıcaklıkta ve 800 kPa buhar basıncında NaOH ve Na₂S kullanılarak yapılan kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemidir. Genellikle, NaOH ve Na₂S suda zndrlmesinden elde edilen çözelti ile 170°C’de 3-4 saatlik sürede kapalı kazanda pişirilmesi ve yongalardan kağıt hamuru elde edilmesi şeklinde yapılmaktadır.

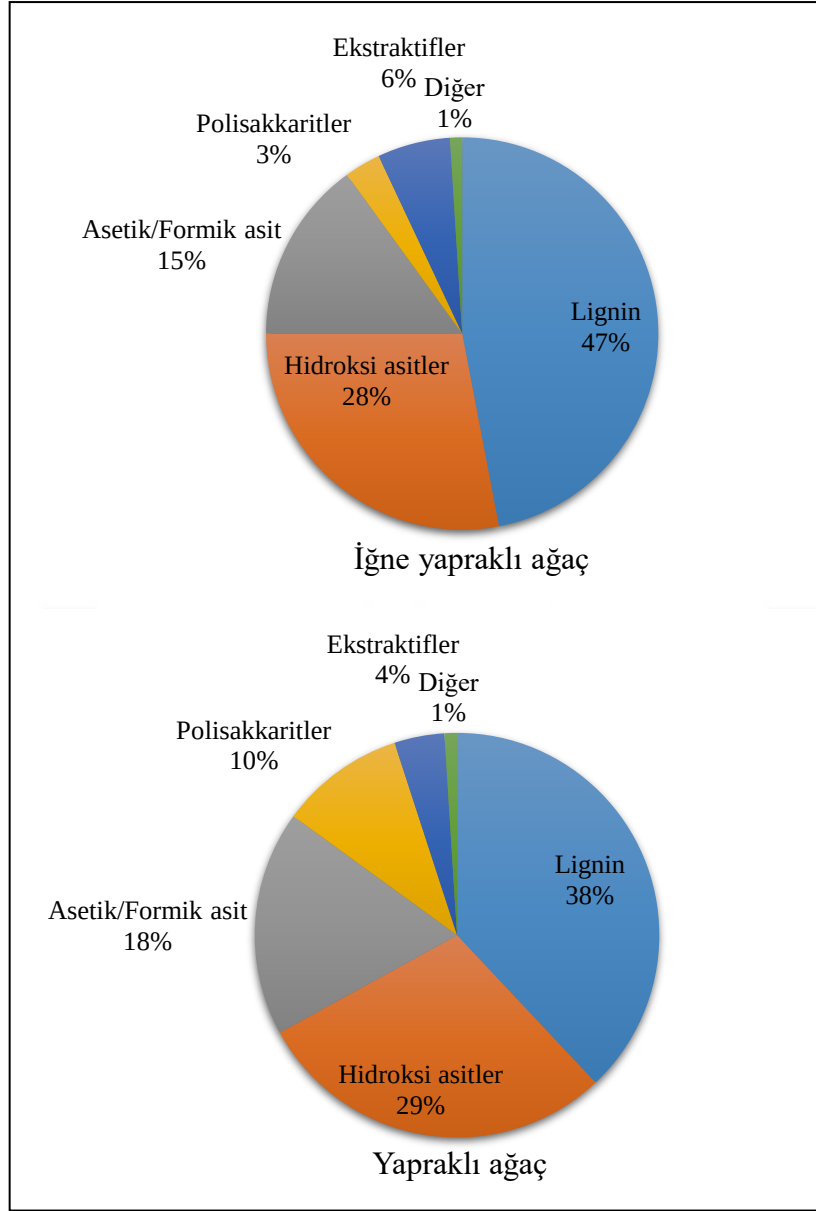
Kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminde amaç yaklaşık %50’si selüloz olan odunun hamur olarak elde edilmesidir. Bunun dışında kalan odun bileşenleri çözünerek veya kompleks bileşenler halinde siyah çözeltiye geçmektedir (Freeman, 1995). Atık sularında bulunan tanenli bileşikler ve fenolik maddeler biyolojik arıtma şansını azaltmaktadır (Fernandez vd., 2001). Kimyasal hamur üretim yöntemlerinin hiçbirinde selülozun zarar görmeden hamur haline dönüşmesi mümkün değildir. Kraft yönteminde de selüloz %5 kadar çözünerek siyah çözeltiye geçmektedir. Oysa, selülozun alkali atağına karşı en dayanıklı

polimer olduğu bilinmektedir. Daha zayıf olan hemiselülozlardan iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan galaktoglukomannan 130°C’de, yapraklı ağaç odunlarında bulunan ksilan ise 140°C’de çözünür. Sülfat pişirmesinde maksimum sıcaklığa ulaşıldığında başlangıç delignifikasyonunda çoğunluğu hemiselülozlardan kaynaklı yonga ağırlığının %20’si kadar bir verim kaybı söz konusudur. Selülozdaki kayıpların çoğunluğu ise kalıntı delignifikasyonu aşamasında meydana gelir ki buradaki sıcaklık 170°C civarındadır. Bu sıcaklıkta, yüksek alkali konsantrasyonu, sıcaklık ve basınç etkisi ile selülozda hidroliz, soyulma ve kopma reaksiyonları meydana gelmektedir. Bunun sonucunda selülozun viskozitesi düşmekte, zincir uzunluğu kısalmaktadır. Bu durum üretilecek kağıdın mukavemet özelliklerini düşürmektedir (Kırcı 2006). Pişirme sonucunda siyah çözeltide ligninin yanı sıra selüloz ve hemiselülozların kalıntıları da mevcuttur.

1.2.2 Siyah Çözelti

Kağıt üretimi sırasında lignoselülozik yapıdan selüloz bileşeni ayrılırken yan ürün olarak %65-85 (Ramesh vd., 2013) oranında katı madde içeren siyah çözelti açığa çıkmaktadır. Bu katı madde ağırlığının % 10-50’sini lignin (Ksibi, 2003) oluşturmaktadır. Lignoselülozik maddelerin %50’si siyah çözelti içerisinde çözünmektedir (Al-Kaabi vd., 2017). Ligninin yanı sıra hemiselülozların da büyük bir kısmı kağıt hamurundan ayrılarak siyah çözeltiye geçmektedir. Ayrıca, odunun alkali pişirilmesi sırasında önemli miktarlarda karbonhidrat türevi alifatik karbosiklik asitler oluşur ve siyah çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunurlar (Kumar ve Alên, 2015).

Siyah çözelti kimyasal kompozisyonu kullanılan ağaç türü, yapılan ön işlemler, kullanılan pişirme programı ve pişirme yöntemlerine bağlı olarak değişmektedir. Örneğin kraft pişirmesi siyah çözelti içerisinde sülfür bileşiklerinin varlığına neden olur (Magnin vd., 2018). Ayrıca iğne yapraklı ağaç siyah çözeltisinde lignin miktarı daha fazlayken yapraklı ağaç siyah çözeltisi polisakkaritler bakımından daha zengin bir içeriğe sahiptir. Ekstraktif maddeler reçine asitlerinin varlığına da bağlı olarak iğne yapraklı ağaçlarda daha yüksek oranda bulunurken hidroksi asitler, asetik/formik asit gibi maddeler ise yapraklı ağaç siyah çözeltisinde daha yüksek oranda bulunmaktadır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11: Siyah çözelti içeriğinde bulunan organik maddelerin dağılımı (Niemelä vd., 2010)

Piştirme yöntemi, ağaç türü ve piştirme koşullarına göre siyah çözeltinin kimyasal içeriği farklılık gösterse de genel olarak % 38-47 lignin, % 30-35 alifatik karboksilik asitler, % 5-10 organik bileşikler (ekstraktifler ve hemiselüloz türevi kalıntılar) ve % 1 inorganik madde içermektedir (Niemelä vd., 2010; Kumar ve Alen, 2015).

Siyah çözelti kesin bir kompozisyona sahip olmamakla beraber kimyasal kompozisyonunun $C_{10}H_{12,5}O_7Na_{2,4}S_{0,36}$ olduğu farz edilmektedir (Demirbaş, 2002). Siyah çözeltinin elemental kompozisyonu elde edildiği lignoselülozik materyale göre farklılık göstermekle beraber Tablo 1.7’de bazı lignoselülozik materyallerin siyah çözeltilerinin elemental kompozisyonu

verilmiştir.

Tablo 1.7: Farklı lignoselülozik materyallerden elde edilen siyah çözeltilerin elemental kompozisyonu (Vakkilainen, 2000; Morya vd., 2022)

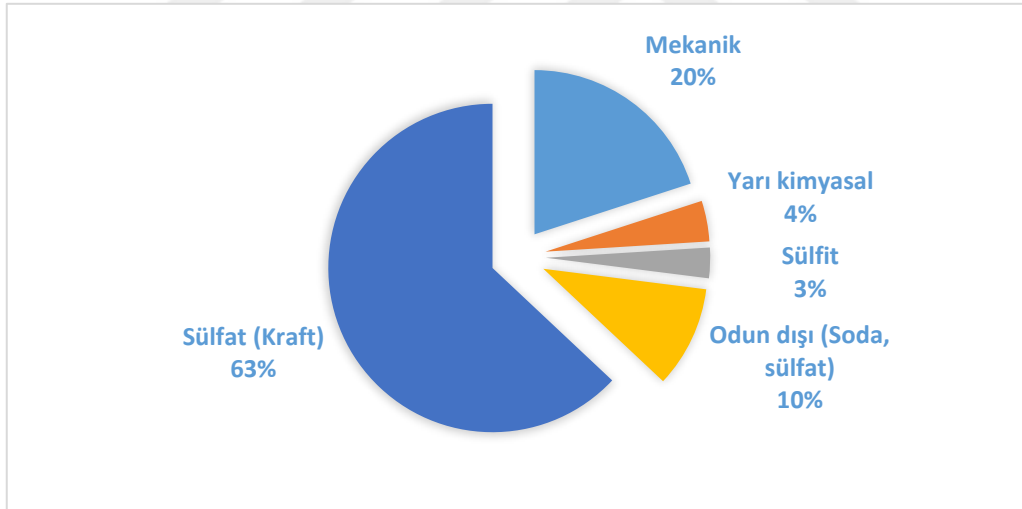
Element (%)	Yapraklı Ağaç	İğne Yapraklı Ağaç	Bambu	Şeker Kamışı Küspesi	Saman
Oksijen	32-39	32-39	33-34,1	33-36,4	32-34
Karbon	31-37	32-37,5	32-34,5	34-36,9	32-36,5
Sodyum	16-23	17-23	17,5-19	18-19	16,5-17,5
Sülfür	3-7	2,9-7	3-4	2-3	1,5-2,5
Hidrojen	2,9-3,9	3,2-4,5	2,5-3,5	3-4	3,5-4,5
Potasyum	1-9	1,5-3,7	3-4,5	0,5-1,2	1,5-3
Klor	0,1-3,5	0,1-3,3	1-3	0,2-1	1-3
Azot	0,14-0,6	0,05-0,015	0,2-0,8	0,2-0,6	0,2-1,2
İnert	0,1-3	0,1-2	0,1-1	0,1-1	0,1-1

Atık sularda bulunan organik maddeler deniz, dere göl gibi su kaynaklarına karıştıklarında suların biyolojik oksijen isteğini arttırmaktadırlar. Biyolojik oksijen isteğinin yüksek olması suların arıtılmasının zor ve masraflı olmasının yanı sıra içerisinde yaşayan her türlü canlı için yaşamsal risk demektir. Siyah çözelti, yüksek alkali (pH 13-14) pH değerine sahip, kıvamlı likit bir formdadır (Wallberg vd., 2003; Humpert vd., 2016). Yüksek pH derecesi ve içeriğindeki çeşitli aromatik bileşikler çözeltiyi toksik hale getirir (Bajpai, 2018; Morya vd., 2022). İlk zamanlarda Kraft fabrikalarında siyah çözelti yakılması, atığın azaltılması konusunda çözüm olarak görülse de bu yöntem ile ancak atığın kütlesi azaltılabilir. Yakma ile atmosfere karışan gaz emisyonu ve geriye kalan kül yine yoğun bir atıktır (Stavropoulas, 1988). Kraft lignininin bir biyoyakıt tesisinde enerji amaçlı kullanılmadan önce kurutulup katı madde oranı %63'e kadar düşürülür ve yakılması sonrasında geriye ortalama %0,8 kül kalır. Bu kül Na, K, Ca ve Al elementlerinden oluşmaktadır (Tomani, 2010). Üstelik, atmosfere geçen gaz emisyonu kontrol edilemeyen bir atığa dönüşür. Dünyada her alanda atık azaltmak için yasal düzenlemeler yapılmaktadır. Bu amaçla Environmental Protection Agency (EPA) tarafından atıkların değerlendirilmesi ve pazarlamaları konusunda 20. yüzyılın sonlarında teşvikler de verilmeye başlanmıştır (Bentley, 1990). Gordobil vd. (2016) yaptıkları çalışmada okaliptüs Kraft ligninde %0,78, ladin Kraft ligninde % 1,45 sülfür

bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle, Kraft siyah çözeltilisinin yakılması durumunda havaya salınan sülfür emisyonunun da dikkate alınması gereklidir.

1.2.3 Siyah Çözeltiliden Faydalanma

En çok üretilen biyokütle atıklarından biri olarak yıllık zayıf siyah çözeltili üretimi, dünya çapında 130 milyon tondan fazladır. Her bir ton kağıt hamuru üretimi sırasında yaklaşık 7-10 ton siyah çözeltili ya da 1,5 ton siyah çözeltili kuru maddesi açığa çıkmaktadır (Tran ve Vakkilainen, 2012; Bajpai, 2018; Morya vd., 2022). Siyah çözeltili %65-85 oranında katı madde içermektedir ve bu katı madde ağırlığının % 10-50'sini lignin oluşturmaktadır (Ksibi, 2003; Ramesh vd., 2013). Global kağıt endüstrisi, çeşitli kağıt hamuru üretim teknolojileri (Şekil 1.12) ile her yıl 50 milyon tondan fazla modifiye lignin üretmektedir (Humpert vd., 2016) ve bunun yaklaşık %98'i düşük değerli yakıt olarak yakılmakta ve tonlarca sera gazı açığa çıkartmaktadır (Joffres vd., 2014; Agarwal vd., 2018).



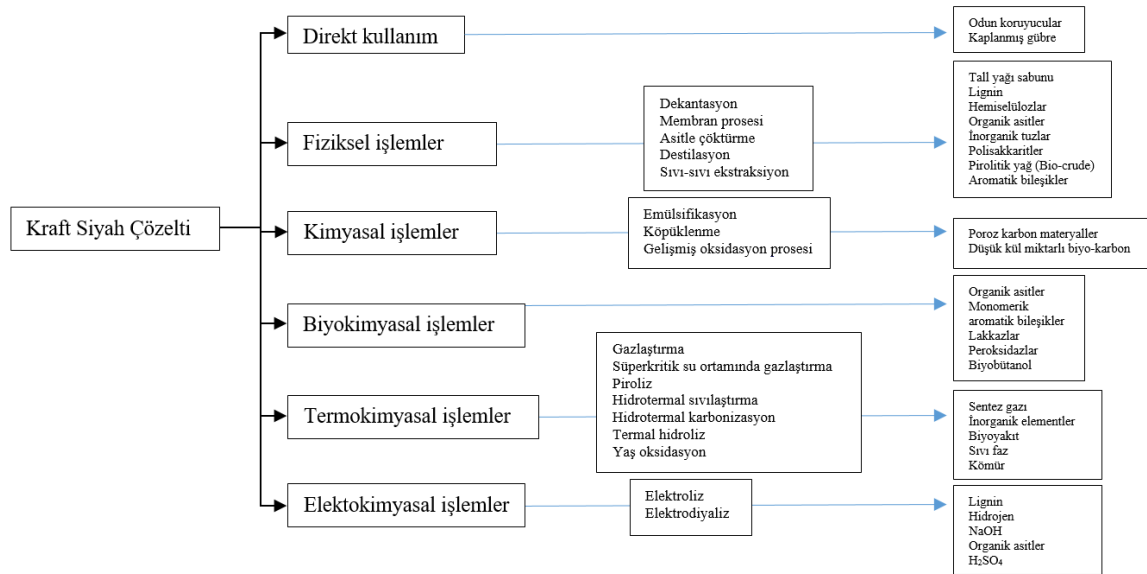
Şekil 1.12: Global kağıt hamuru üretimi (Niemelä vd.,2010)

Günümüzde siyah çözeltili, ön susuzlaştırma işleminden sonra yakılarak ya da gazlaştırılarak kağıt fabrikalarının enerji ihtiyacını karşılamaktadır. Ama siyah çözeltili içerisinde bulunan polisakkaritler, polifenoller ve organik asitler için daha değerli bir son olabilir (Magnin vd., 2018).

Son yıllarda atık biyokütlelerden geri kazanılan biyomateryallerin değeri üzerine yapılan çalışmalarda artış görülmektedir. Yapılan çalışmalarda lignoselülozik biyokütle ön işlemleri

(Moiser vd., 2005), hidroliz (Sun ve Cheng, 2002), enzimatik ve mikrobiyal dönüşüm (Lynd vd., 2002; Zhang ve Lynd, 2004), biyokütle işleme (Dodds ve Gross, 2007) ve bio-arıtma (Ragauskas vd., 2006) gibi konulara yer verilmektedir (FitzPatrick vd., 2010). Bunların yanında siyah çözeltiden lignin eldesi üzerine yapılan araştırmalara da ilgi her geçen gün daha da artmaktadır.

Siyah çözelti direkt olarak veya fiziksel, kimyasal, biyokimyasal, termokimyasal ve elektrokimyasal işlemlerden geçirilerek katma değeri yüksek ürünlerin üretiminde kullanılabilir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13: Kraft siyah çözeltiden alternatif faydalanma alanları (Pola vd., 2022)

Şimdiye kadar siyah çözeltinin sadece tall oil fraksiyonu ticari olarak bir değer bulmuş, lignin ve karbonhidrat degradasyon ürünleri ise sadece enerji amacıyla yakılmıştır. Son yıllarda, bu iki fraksiyonun değerlendirilmesi ve içeriğindeki katma değeri yüksek kimyasalların eldesine yönelik çalışmalar artmıştır (Vigneault vd., 2007, Wang vd., 2010, Pinto vd., 2010, Lourençon vd., 2015, Zhu ve Theliander, 2015, Mota vd., 2016, Kumar vd., 2018, da Silva vd., 2020, Ponnuchamy vd., 2021). Siyah çözeltiden aktif karbon (Fu vd., 2013), biyoyakıt (Dieste vd., 2016), biyo köpük (Ceylan vd., 2021), hidrogel (Liu vd., 2021), beton katkı maddesi (El-Mekawi vd., 2011), absorban olarak kullanılabilir gözenekli karbon malzemelerin (Zhao vd., 2023) üretimi gibi birçok değerli uygulama alanı üzerine

araştırmalar mevcuttur. Tüm bu çalışmalarda ürün verimini etkileyen en önemli etmen siyah çözeltinin kompleks yapısıdır.

1.2.4 Siyah zeltiden Lignin Eldesi

1942 yılında Charleston, SC, ABD'de bir kraft hamuru fabrikası, kraft siyah çözeltisinin asidifikasyonu ile yan ürün olarak lignin üretmeye başlamış (Kouisni vd., 2016; Durruty vd., 2017) ve günümüze kadar faaliyetini srdrmştir. Yılda 20.000 ton lignin elde edilen (Gellerstedt vd., 2013) bu örnek, yalnızca pH'ın lignin çözünürlüğü üzerinde büyük bir etkiye sahip olabileceğini değil, aynı zamanda prosesin endüstriyel ölçekte başarılı bir şekilde yürütülebileceğini de açıkça göstermiştir (Hubbe vd., 2019).

Biyokütle içerisindeki diğer polimerlerden ligninin ayrıştırılması üzerine bir çok farklı metot araştırılmıştır (Kumar ve Sharma, 2017; Espinoza-Acosta vd., 2018). Endüstriyel lignin sülfür içeren lignin ve sülfür içermeyen lignin olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir. Sülfür içeren ligninler Kraft lignini, lignosülfonatlar ve enzimatik hidroliz ligninidir ve sırası ile %1-3, %3,5-8 ve %0-1 oranında sülfür içermektedirler (Hamzeh vd., 2023). Sülfat ve slfıt prosesleri, endüstriyel ligninin %90'ından fazlasının üretiminde yaygın kullanılan izolasyon yöntemleridir. Sülfat işleminde kuvvetli alkali koşullar altında lignini daha küçük zincirlere bölerek kraft ligninini geri kalan bileşiklerden ayrıştırır, bu da kraft lignini suda ve alkali çözeltisinde çözünür hale getirir. Sodyum slfıt gibi kükürt bileşiklerinin kullanımı hidrofobik alifatik tiyol gruplarıyla lignin üretir (Espinoza-Acosta vd., 2018).

Kraft pişirme sırasında odun lifleri şişer ve lignin, siyah çözelti içerisinde fenolat ve karboksilat iyonları olarak çözünen hidroksil (OH⁻) ve hidroslfıt (SH⁻) iyonlarına ayrılır (Mboowa, 2024). Siyah çözeltinin pH'ı genel olarak yüksektir (pH 13-14 arası) ve lignin molekülündeki fenolik gruplar iyonize haldedir. Bu durum ligninin suda çözünür olmasına neden olur.

Ligninin siyah çözeltiden ayrılabilceği üç ana süreç vardır: asitle çöktürme, ultrafiltrasyon ve elektroliz (Kihlman, 2016). Bunlardan asitle çöktürme bugüne kadar en çok uygulanan ve aynı zamanda ligninin çözünürlüğünden ve faz davranışından en doğrudan etkilenen süreçtir (Hubbe vd., 2019).

Siyah çözeltideki ligninin asidifikasyon yoluyla çöktürülmesi, lignin moleküllerindeki iyonize fenolik grupların protonasyonu ile gerçekleşir. Fenolik grupların protonasyonu, lignin molekülleri arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerini azaltır, böylece lignin moleküllerinin daha az hidrofilik olmalarına neden olur ve çökelmeye yol açar (Zhu ve Theliander, 2015). Asit çökeltme işlemi sırasında bir hidrojen donör reaktifi olarak kullanılan asit, yalnızca siyah çözeltideki organik maddeleri çökeltmekle kalmaz, aynı zamanda çökelen bu organik maddelerin hidrojen içeriğini ve kalorifik değerini de artırır (Jia vd., 2024).

Asitle çöktürme yöntemiyle elde edilen kraft ligninin özellikleri ve bileşimi kullanılan aside bağlıdır. Sülfürik asitle çökelttilmiş lignin Na_2SO_4 tuzları içerirken, hidroklorik asit ile elde edilen lignin NaCl tuzları içerir (Pola vd., 2022). Fosforik asit ile elde edilen de fosforik asitle sodyum hidroksit reaksiyonundan ortaya çıkan NaH_2PO_4 tuzlarını içerir. Farklı asitlerin meydana getirdiği oksidasyon reaksiyonlarının yanında bir de bu tuzların reaksiyonlara katılması ile de siyah çözeltilerin kimyasal kompozisyonlarında farklılıklar meydana gelmektedir.

pH derecesi, asitle çöktürme işleminde ligninin geri kazanım miktarını, saflığını ve molekül ağırlığını etkileyen en önemli faktördür. pH ne kadar düşerse, ligninin geri kazanım verimi o kadar artar. Bununla birlikte, pH azaldıkça kraft ligniniyle birlikte karbonhidratlar da çöktüğü için safsızlık artar ve elde edilen ligninin kalitesi düşer (Pola vd., 2022).

Tüm dünyadaki toplam lignin üretiminin yaklaşık %85'ini kraft lignini oluşturmaktadır (Tejado vd., 2007) ve her sene yaklaşık olarak 190 milyon ton kraft kağıt hamuru üretilmektedir (Ferro vd., 2021).

1.3 Elektrokimyasal Depolimerizasyon

Organik bileşiklerin elektrokimyasal sentezi, indirgenme ve yükseltgenme reaktifi olarak elektronlardan yararlanır ve çok fazla atık açığa çıkmasına neden olan reaktiflere ihtiyacı ortadan kaldırdığı için yeşil metodoloji olarak kabul edilir. Ayrıca, elektrokimya katalizli reaksiyonlar, geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında daha düşük enerji kullanımı ve daha kısa reaksiyon süresi avantajı sunar (Osman vd., 2022). Elektrokimyasal depolimerizasyon,

kontrollü bir şekilde polimerin parçalanmasına izin verdiği için belirli moleküler ağırlıklara sahip polimerlerin belirli uygulamalarda kullanımına yönelik özel gereksinimleri karşılamak için tasarlanabilir. Reaktif israfını önleyebilen ve ılımlı reaksiyon koşulları sağlayan, yeşil ve sürdürülebilir bir yöntemdir. Ayrıca zehirli kimyasallara ya da pahalı katalizörlere gerek duymadan reaksiyon için gereken elektron kaynağı ihtiyacını karşılayarak redoks tepkimelerini basitleştirir (Yang vd., 2021; Li vd., 2022).

1.3.1 Elektrokimyasal Analiz Yöntemleri

Elektrokimya, maddenin elektrik enerjisiyle etkileşerek fiziksel ve kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü inceleyen bir bilim dalıdır. Elektroanalitik kimya ise, çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesi ve bu özelliklerden yararlanılarak maddenin kimyasal bileşimini veya konsantrasyonunu belirleme amacıyla kullanılan bir analitik kimya dalıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar yükseltgenme ve indirgenme türü reaksiyonlardır. İyon ya da molekül halindeki madde katotta elektron alarak indirgenir, anotta ise bu indirgenme ile birlikte yürüyen bir de yükseltgenme tepkimesi vardır. Yükseltgenme sırasında iyon ya da molekül halindeki madde ya da elektrot malzemesinin kendisinden elektron kopar. Elektrik akımı elektrik yükünün akışıyla oluşur ve birimi amperdir (A). Bir devredeki iki nokta arasında elektrik akımının iletimi için bu iki nokta arasında bir elektriksel potansiyelin olması gerekir. Elektriksel potansiyelin birimi ise voltur (V). Elektrik akımı, potansiyelin yüksek olduğu noktadan düşük olduğu noktaya doğru akar (Yıldız vd., 1997; Gürler, 2011).

En yaygın olarak kullanılan elektroanalitik yöntemler voltametri ve potansiyometridir. Potansiyometri, hücredeki potansiyel değişimini temel alırken voltametri ise uygulanan anodik veya katodik potansiyelle, akım değişimini inceler. Voltametrizde deneyler üçlü elektrot sisteminde gerçekleştirilmektedir. Voltametrizde akım, çalışma elektrodu üzerinde, elektroaktif türlerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur ve çalışma elektrodu olarak, civa, platin, altın, paladyum, karbon elektrot (grafit, karbon pasta elektrot, camısı karbon, karbon cloth elektrot) gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. İndirgenmeden kaynaklanan akıma katodik akım, yükseltgenmeden kaynaklanan akıma ise anodik akım denir. Referans elektrodu genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur.

Elektrot sistemindeki üçüncü elektrot ise karşıt elektrottur. Karşıt elektrot olarak ise genellikle platin (Pt) tel kullanılır (Eskiköy Bayraktepe, 2017).

Voltametrizde dört farklı uyarıcı potansiyel türü kullanılır. Bunlar: doğrusal-taramalı voltametri, dönüşümlü voltametri, puls voltametrisi ve kare dalga voltametrisi olarak sıralanabilir. Dönüşümlü voltametri yönteminde ileri ve geri yönde yapılan taramalar ile elde edilen potansiyel-akım eğrisi ile elde edilen dönüşümlü voltamogramlar sayesinde analitin yükseltgenme ve indirgenme özellikleri aynı anda incelenebilmektedir (Gürler, 2011).

1.3.1.1 Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltammetry)

Dönüşümlü voltametri (CV) sayesinde, adsorpsiyon özellikleri, redoks reaksiyonlarının termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği gibi bilgilere hızlı bir şekilde ulaşılabilmektedir. CV, durgun çözelti ortamında, çalışma elektroduna uygulanan üçgen dalga şeklindeki potansiyelin doğrusal olarak değiştirilmesi neticesinde oluşan akım-potansiyel eğrisinin incelenmesine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir (Eskiköy Bayraktepe, 2017). Sistem üç elektrot içerir ve zamanla doğrusal olarak değişen bir ileri potansiyel taraması gerçekleştirdikten sonra, potansiyel doğrusal olarak azalır ve başlangıç noktasına geri döner. CV yöntemi ile elektrokimyasal reaksiyonun tersinirliği, yarı-tersinirliği ya da tersinmez olup olmadığı kolayca anlaşılabilir (İslamoğlu, 2024).

1.3.2 Ligninin Elektrokimyasal Depolimerizasyonu

Ligninin depolimerizasyonu yoluyla değerli kimyasallar elde edilebilirken, asit hidrolizi, hidrojenoliz ve piroliz gibi geleneksel yöntemler çevresel zorluklara neden olur (Liang vd., 2024). Ligninin elektrokimyasal oksidatif depolimerizasyonu, lignin parçalanması sürecinde daha çevre dostu ve etkili yöntemlerden biridir. Elektrokimyasal oksidasyon teknolojisi, ligninin oda sıcaklığında ve basıncında depolimerizasyonu ile yeşil ve sürdürülebilir üretimi gerçekleştirir. Bunun yanında, ligninin elektrokimyasal oksidasyonu karmaşıktır ve birbiriyle rekabet eden birçok homojen ve heterojen elektrokimyasal reaksiyon meydana gelebilir (Movil-Cabrera vd. 2016).

Elektrot malzemeleri, reaksiyon çözücü sistemi ve elektrolitik parametreler, ligninin elektrokimyasal oksidasyonunu etkileyen faktörlerdir. Lignin depolimerizasyon prosesinin verimliliği üzerindeki etkilerin daha ileri düzeyde araştırılması, geniş ölçüde önem taşır. Farklı reaksiyon solventlerinin kullanımı, reaksiyonun farklı hızlarda ilerlemesini sağlar. Reaksiyon solventi seçiminde HSE (sağlık, güvenlik ve çevre) gibi solvent parametreleri dikkate alınmalıdır (Huxoll vd., 2021). Reaksiyon çözücü sistemine ve elektrot materyaline ek olarak, elektroliz parametreleri katalitik reaksiyonda önemli bir rol oynar. Uygulanan potansiyelin boyutu, ürünün bileşimi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Potansiyelin artmasıyla ürünün moleküler ağırlığı azalır (Reichert vd., 2012).

1.3.3 Derin Ötektik Çözücü Destekli Depolimerizasyon

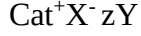
Modern yeşil çözücülerden biri olan derin ötektik çözücüler (DÖÇ), sentezi kolay, kararlı, biyobozunur ve düşük toksisiteye sahip olduklarından gelecek vaat eden çözücülerdir (Kutlu vd., 2021). İlk olarak 2003 yılında Abbott tarafından ortaya konulmuştur. İki ya da daha fazla maddenin belirli oranlarda homojen olarak karıştırılması ile oluşan, kendini oluşturan maddelerden daha düşük erime/kaynama noktasına sahip çözücüler olarak tanımlanmıştır (Abbott vd., 2003; Tan vd., 2020; Gülsoy ve Kılıç Pekgözlü, 2021).

DÖÇ'ler İyonik sıvılarla (İS) fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından karşılaştırılabilir olsalar da, daha kolay sentezlenmeleri, daha kararlı yapıda olmaları, maliyet açısından daha uygun olmaları ve çevre dostu olmalarından dolayı iyonik sıvılardan daha avantajlıdır (Sattlewal vd., 2018; Zhang vd., 2012). DÖÇ'ler yeni gelişmekte olan yeşil ekstraksiyon teknolojilerinde büyük bir potansiyel göstermektedir ve gelecek yıllarda endüstriye geniş çapta aktarılması beklenmektedir (Alonso vd., 2016).

DÖÇ'ler, çeşitli anyonik ve/veya katyonik türleri içerebilen Lewis veya Brønsted asitleri ve bazlarının ötektik karışımlardır. Genellikle bir dörtlü amonyum tuzunun bir metal tuzu veya hidrojen bağı donörü (HBD) ile kompleks oluşturmaları ile meydana gelirler. Hidrojen bağı yoluyla yük delokalizasyonu, karışımın erime noktasının düşmesine neden olur. Bunun nedeni, DÖÇ'lerin düşük kafes enerjisine sahip, büyük, simetrik olmayan iyonlardan oluşması ve bundan dolayı da düşük erime noktasına sahip olmalarındandır (Smith vd.,

2014; Torres-Valenzuela vd., 2020).

DÖÇ'lerin genel formülü Smith vd. (2014) tarafından aşağıdaki şekilde verilmiştir;



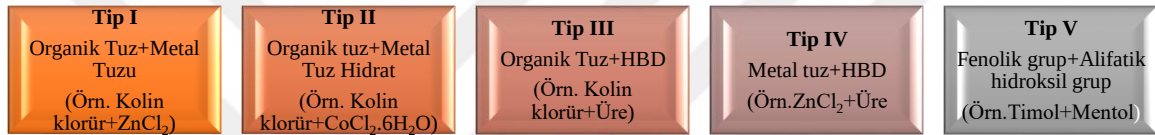
Cat^+ : amonyum, fosfonyum veya sülfonyum katyonu

X: Lewis bazı (halid anyonu)

Y: Lewis yada Brønsted asidi

z: Anyonla etkileşen Y molekülü sayısı.

DÖÇ'ler bileşenlerin basitçe karıştırılmasıyla hazırlanabilir ve kompleks yapıcı ajanın doğasına bağlı olarak 5 kategoriye ayrılır (Şekil 1.14).

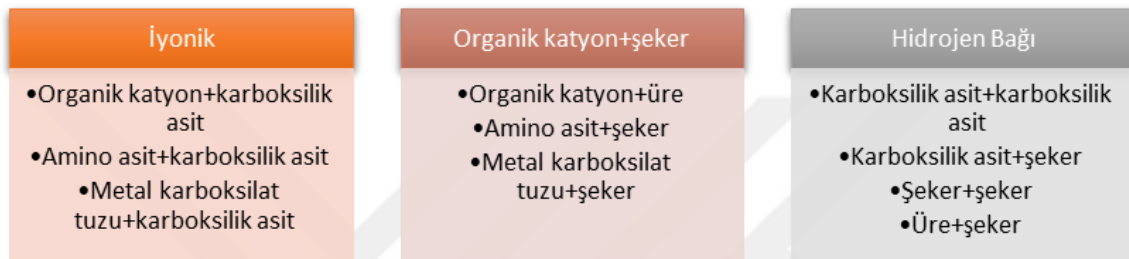


Şekil 1.14: DÖÇ'lere ait genel sınıflandırma (Smith vd., 2014, Zhou vd., 2022)

Düşük erime noktasına sahip susuz metal halidlerin sayısının az olması nedeniyle Tip I yerine Tip II DÖÇ'ler geliştirilmiştir. Tip II DÖÇ'ler hidrat metal halidlerin tuzlarla birleşmesinden oluşmaktadır. Bu kimyasallar, maliyeti düşük ve doğal olarak havaya, neme karşı duyarsız oldukları için endüstriyel işlemler için daha uygundur (Zhou vd., 2022). Tip III ise kolin klorür (ChCl) ve HBD'lerinin (örn.alkoller, amidler ve karboksilik asitler) birleşmesinden oluşmaktadır. Bu grup kolayca hazırlanmaları, su ile nispeten tepkimeye girmemeleri, biyobozunur olmaları, düşük maliyetli olmaları, HBD'lerinin yaygın olması ve birçok geçiş metalini çözme gücüne sahip olmaları nedeniyle öne çıkmaktadır (Gülsoy ve Kılıç Pekgözlü, 2021). Tip IV ise uygun HBD'lerin uygun metal halidlerle karışımlarından oluşur (Smith vd., 2014). Tip V DÖÇ'ler yalnızca iyonik olmayan moleküler maddelerden oluşur, nispeten daha yüksek uçuculuk sunar ve genel olarak hidrofobiktir (Abranches vd., 2019).

DÖÇ'ler farklı bileşenlerden oluşabildiğinden, fizikokimyasal yönden türe göre farklılık gösterir. Bu nedenle, bileşenleri ve molar oranını değiştirerek fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilir (Ünlü ve Takaç, 2020). Böylece DÖÇ'lerin özellikleri, ekstraksiyon edilmek istenen madde gruplarına göre seçilebilir. DÖÇ'leri sentezlemek için amino asitler, organik asitler, şekerler, üre ve kolin türevleri gibi doğal bileşikler kullanıldığında elde edilen

çözücüler genellikle doğal derin ötektik çözücüler (DDÖÇ'ler) olarak adlandırılırlar (Soto-Salcido vd., 2020). DDÖÇ'lerle DÖÇ'lerin arasındaki en büyük fark DDÖÇ'lerde yalnızca doğal bileşenlerin kullanılmasıdır. Ancak etkileşimlerinin doğası benzerdir (Gómez vd., 2019). Toksik ve yüksek uçuculuğa sahip olan ve yaygın olarak kullanılan organik çözücülerle kıyaslandığında doğal kökenli DDÖÇ'ler daha üstün özelliklere sahiptir (Faggian vd., 2016). DDÖÇ'ler şeker bazlı, polyol bazlı, asit bazlı vb. olarak sınıflandırılabilir. Genel olarak DDÖÇ'ler, bileşenleri arasındaki etkileşimlere bağlı olarak 3 grupta incelenebilir: (i) iyonik, (ii) polar ve (iii) hidrojen bağı (Şekil 1.15).



Şekil 1.8: Bileşenleri arasındaki etkileşime göre DÖÇ'lerin sınıflandırılması (Gómez vd., 2019)

Lignin üzerine yapılan çalışmalarda asitler, karbonhidratlar, poli-alkoller, amidler ve fenolik bileşikler dahil olmak üzere bir dizi kimyasal, HBD'ler olarak kullanılır. HBD'lerin fonksiyonel grubuna göre, DÖÇ'ler dört sınıfa ayrılabilir:

- (1) Karboksil asit bazlı DÖÇ'ler: Monokarboksilik asitler (Formik asit, asetik asit ve laktik asit), dikarboksilik asitler (Oksalik asit, malonik asit ve glutarik asit) ve trikarboksilik asitler (Sitrik asit).
- (2) Amin/amid bazlı DÖÇ'ler: Bu tür DÖÇ'ler amin bazlı (Mono-etanolamin), amid bazlı (Üre) veya imidazol bazlı (1,5-diazabisiklo [5.4.0]-5-undekenden) bileşenlerden oluşur ve genellikle alkali davranış sergilerler.
- (3) Polialkol/karbonhidrat bazlı DÖÇ'ler: Hidroksil grupları içeren polialkol (Etilen glikol ve polietilen glikol) ve karbonhidrat bazlı (Glikoz) DÖÇ'ler HBD'leri gibi davranabilir ve genellikle nötr veya nötre yakın pH koşulları sergiler.
- (4) Lignin türevi DÖÇ'ler: Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, vanilin, p-kumarik asit, kateşol, p-hidroksibenzil alkol, p-hidroksibenzoik asit veya p-hidroksibenzaldehit gibi bir dizi fenolik bileşiğin kolin klorür ile DÖÇ oluşturduğu rapor edilmiştir (Zhou vd., 2022).

Asidik DÖÇ'lerle depolimerizasyon sırasında ilk olarak protonlar, lignin alkil yan zincirlerindeki hidroksi gruplarının α -pozisyonuna saldırır ve bu dehidrasyon karbokasyonları oluşturur. Kararsız karbokasyonlar daha sonra enol eterleri oluşturmak üzere protondan arındırılabilir, asidik koşullar altında enol eterlerin daha ileri bozunması ile küçük moleküller oluşur. Öte yandan, karbokasyonlar lignin türevi küçük moleküllerle reaksiyona girerek aromatik halkaların C5 pozisyonunda yeni C-C bağları oluşturur. Yani depolimerizasyon sırasında bir yandan da repolimerizasyon gerçekleşir (Li vd., 2021).

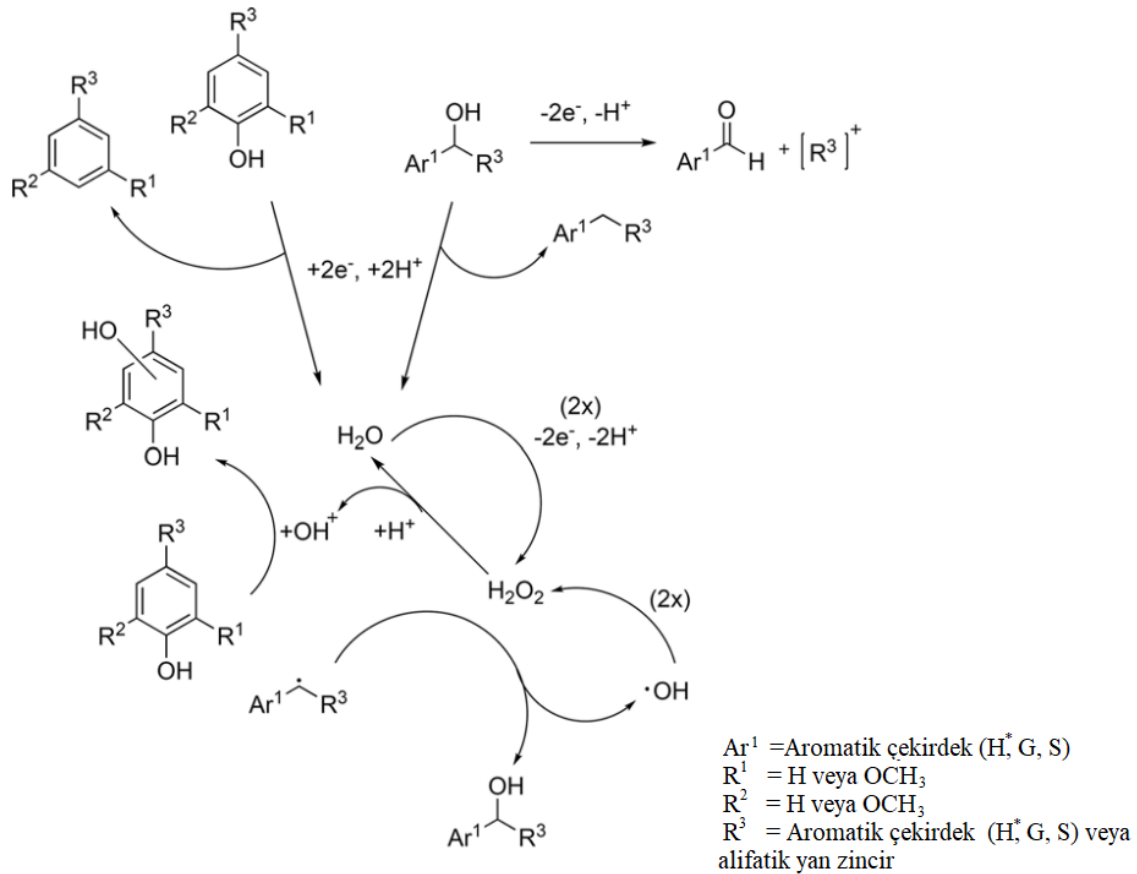
1.3.3.1 Derin Ötektik Çözücü Destekli Elektrokimyasal Depolimerizasyon

Elektrokimya uzun yıllardır çeşitli amaçlarla kullanılıyor olsa da (atık su arıtma, modifiye alaşımlar, indirgenme yükseltgenme reaksiyonları vb.) DÖÇ'lerle birlikte kullanımı üzerine yapılan çalışmalar, son yıllarda artış göstermiştir (Di Marino vd., 2016; Sun vd., 2021; Wang vd., 2021; Villemejeanne vd., 2022; Osman vd., 2022) (Şekil 1.16).



Şekil 1.9: DÖÇ'lerin elektrokimyasal uygulamalarda kullanımı üzerine zaman çizelgesi (Sharma vd., 2023)

Lignin elektrokimyasal bozunma sürecinde, çözücünün viskozitesi, yoğunluğu, yüzey gerilimi ve moleküllerin yüzey yük yoğunluğu önemli olduğu kadar çözünürlüğü de çok önemlidir. İlk etapta ligninin elektrooksidlenebilir olması için ön koşul, reaksiyon çözücüsünde iyi çözünmesidir ki böylece elektrot ile tam temas halinde olabilir. Reaksiyon ortamında çözünürlük olmazsa elektrodun stabilitesi ve aktivitesi azalır (Li vd., 2022). İdeal bir elektrolit, geniş bir voltaj penceresi, yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık, düşük uçuculuk ve yanıcılık ile iyi bir iyonik iletkenlik sunar. Alkali çözeltide elektrokataliz, gramini lignindeki C-C tek bağını ve eter bağını etkili bir şekilde parçalayabilir ve ürün olarak aromatik esterler, aromatik asitler, aromatik hidrokarbonlar, aromatik ketonlar, aromatik aldehytler ve fenoller ortaya çıkar (Jia, vd., 2018). Elektrokimyasal analizlerde yaygın olarak kullanılan NaOH çözeltisi, elektrooksidasyon uygulamaları için iyi bir çözücü olsa da, NaOH konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, Pb/PbO₂ elektrotları gibi elektrotlar için elektro-birikimli yüzeye verilen hasar o kadar şiddetli olur. Son yıllarda aşındırıcılığı azaltabilen, uygun maliyetli ve çevreye zarar vermeyen elektrolitler geliştirmeye odaklanan muazzam bir çaba ortaya konmaktadır. Alkali çözeltilerin dezavantajları nedeni ile ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonu üzerine yapılan çalışmalarda elektrolit olarak İS'ler ve DÖÇ'ler kullanılmaya başlanmıştır (Dier vd., 2017; Di Marino vd., 2016) (Şekil 1.17).



Şekil 1.17: Ligninin iyonik sıvı destekli elektrokimyasal depolimerizasyonunun kısa şematik gösterimi (H*: 4-hidroksibenzil, G: 3-metoksi-4-hidroksibenzil, S: 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzil) (Dier vd., 2017)

İyonik sıvılar, çok iyi fizikokimyasal özelliklere sahip olduklarından ötürü mükemmel reaksiyon çözücüleridir ancak genel olarak daha maliyetli oldukları için, homojen lignin çözünürlüğü amacıyla kullanılabilecek DÖÇ'ler keşfedilmiştir. DÖÇ sınıfı elektrolitler İS'lerle aynı elektrokimyasal avantajlara sahiptir. Bu avantajlar; 1) Geniş bir kararlı voltaj aralığı, 2) Düşük uçuculuk özelliği, 3) Hem organik hem de inorganik bileşikler çözme yeteneği olarak sıralanabilir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Son yıllarda, kimyasal yöntemlerle kağıt hamuru üretiminden geriye kalan siyah çözeltiden lignini kazanmak ve değerli kimyasallara dönüştürmek amacıyla yapılan çalışmaların sayısı artmaktadır.

2.1 Siyah Çözeltiden Değerli Kimyasalların Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Çözünme, birden fazla maddenin moleküller halinde homojen bir faza geçişidir. Lignin gibi polimerlerin çözünme davranışı, küçük moleküllerle karşılaştırıldığında daha karmaşıktır. Ekstraksiyon veriminde kullanılan çözücünün büyük etkisi vardır. Fenolik bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu üzerine yapılan daha önceki çalışmalarda %70 etanol (%0,01 HCl eklenmiş) (Tsouko vd., 2018), etil asetat (Hamzeh vd., 2023), dietil eter, kloroform, trikloroetilen, benzen, hegzan (Llano vd., 2015) gibi çözücüler kullanılmıştır. Ligninin fraksiyonlanmasında ise hegzan, aseton, eter, diklormetan, etil asetat, metanol, etanol, dioksan, n-bütanol, 1,4-bütanediol sıkça kullanılan organik çözücülerdir (Ma vd., 2024).

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile fenolik bileşiklerin sıvı faza geçişi, asidik iyonlaşma sabiti (pKa), çözünürlük gibi fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır. Bu özellikler, farklı fenolik bileşiklerin farklı pH derecelerinde optimal ekstraksiyonuna ve saflaştırılmasına imkan verir. Protonlanan bileşikler, protonlanmayanlara göre sulu faza karşı daha az eğilim gösterir (Llano vd., 2015). Reaksiyon ortamının pH derecesinin azalması, fenolik bileşiklerin protonasyonu ile organik faza geçişlerini artırır (Llano vd, 2015; Hamzeh vd., 2023). Bu durum da ekstraksiyon veriminin artmasını sağlar. Düşük iyonlaşma sabitine sahip fenolik bileşikler düşük pH derecelerinde daha iyi ekstraksiyon verimi gösterir. Örneğin kafeik asidin ekstraksiyonu için düşük pH derecelerinde daha yüksek ekstraksiyon verimi alınmaktadır (Yan-Ying vd., 2007). Buna benzer olarak gayakolün ekstraksiyon verimi pH derecesinin 12,5'tan 11,5'a düşürülmesi ile artırılabilir ve çoğu metoksifenoller pH 8 ve üzerinde ekstrakte edilebilir (Mante vd., 2019).

2.2 Ligninin Asitle Çöktürülmesi

Siyah çözeltiden ligninin ayrılması için asitle çöktürme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha önce yapılan çalışmalarda (Sun vd., 1999; Santos vd., 2014; Zhu ve Theliander, 2015; Do vd., 2020) HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ asit kullanılarak siyah çözeltinin pH derecesi 2-11 aralığına ayarlanarak ligninin çöktürülmesi üzerine denemeler yapılmıştır.

Siyah çözeltiden lignin eldesi üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde;

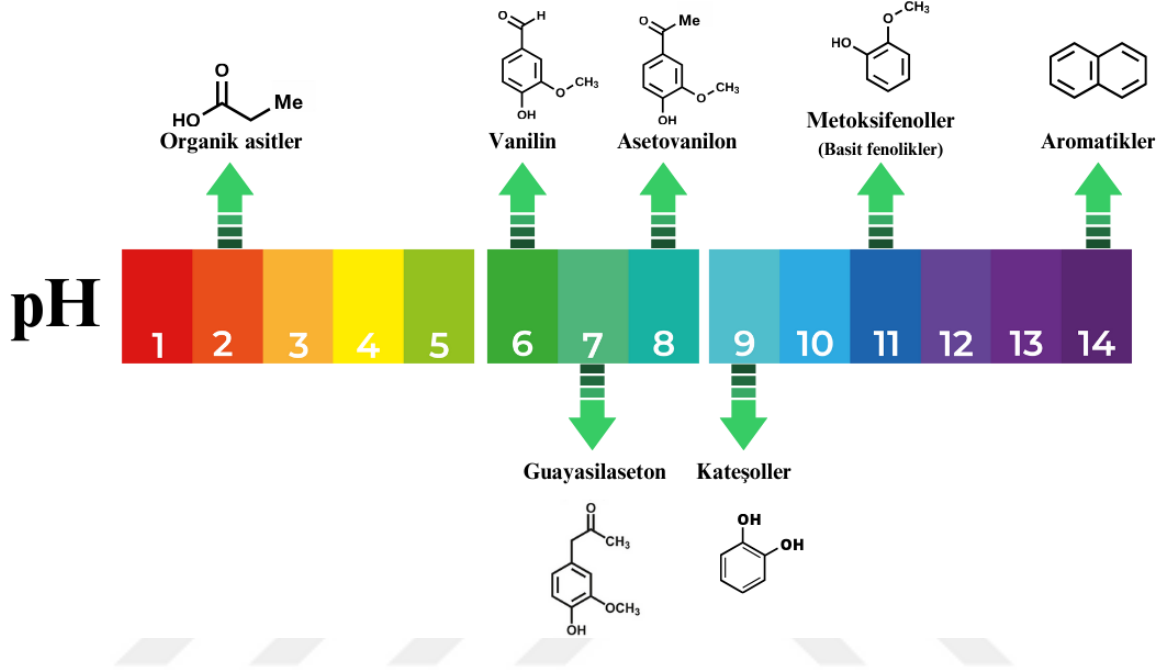
- İğne yapraklı ağaç lignininin yapraklı ağaç ligninine göre daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu ve daha az miktarlarda karbonhidrat ve fenolik madde grubu içerdiği (Zhu ve Theliander, 2015),
- Asitle çöktürme sırasında CO₂, H₂S gibi zararlı gazların açığa çıktığı (Namane vd., 2016; Da Silva vd., 2020),
- Çözeltideki OH⁻ konsantrasyonunun arttırılması ile çözünmüş lignin miktarının arttığı (Melro vd., 2020) bilgilerine ulaşılmıştır.

Siyah çözeltiden lignin ve lignin türevi değerli bileşiklerin ayrılması sırasında kullanılan asitlerin ve farklı pH ortamlarının lignin yapısına ve elde edilecek değerli bileşiklerin içeriğine etkisi yüksektir. Daha önce yapılan çalışmalarda;

- H₂SO₄ ile HCl'e kıyasla daha yüksek miktarda lignin çöktürüldüğü (Santos vd., 2014),
- Toplam fenolik madde miktarının pH 6'da pH 2 ve pH 4'e kıyasla daha yüksek olduğu ve HCl'in H₂SO₄'ten daha iyi verime sahip olduğu (Santos vd., 2014),
- En yüksek saflığa sahip olan ligninin pH 3 ortamında tespit edildiği (Do vd., 2020),
- Çökelen lignin miktarının pH derecesi 3 olduğunda maksimuma ulaştığı ve pH değeri 3'ün altına düştüğünde lignin ekstraksiyon veriminin çok az değiştiği (Jia vd., 2024),
- Asidik iyonlaşma sabiti (pK_a) düşük olan fenolik bileşiklerin düşük pH derecelerinde daha yüksek ekstraksiyon verimine sahip olduğu (Mante vd., 2019),
- Metil-tert-bütül-eter ile vanilinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için en uygun pH ortamının pH 6 olduğu (Mante vd., 2019) bildirilmiştir.

Mante vd. (2019) metil-tert-bütül-eter ile piroliz sıvısından sıvı-sıvı ekstraksiyon ile elde

edilen değerli bileşiklerin seçici fraksiyonlanması üzerine yaptıkları çalışmada, organik asitlerin pH 2’de, vanilinin pH 6’da, guayasilasetonun pH 7’de, asetovanilonun pH 8’de, kateşollerin pH 9’da, metoksifenollerin pH 11’de ve aromatik bileşiklerin ise pH 14 derecesinde en iyi verimle elde edildiği tespit edilmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Fenolik bileşiklerin seçici ekstraksiyonunda pH derecesinin etkisi (Mante vd., 2019)

Ayrıca inorganik ve organik madde miktarı üzerine yapılan bir çalışmada alkali-oksijen pişirmesi ile pirinç samanlarından elde edilen siyah çözeltinin pH derecesi NaOH ile 11, 12 ve 13 olacak şekilde ayarlanmış ve inorganik madde içeriğinin yüksek miktarda pH 13'te, organik madde içeriğinin yüksek miktarda kontrol örneğinde, SiO₂ miktarının ise en yüksek miktarda pH 12'de elde edildiği tespit edilmiştir (Zhang ve Chen, 2016).

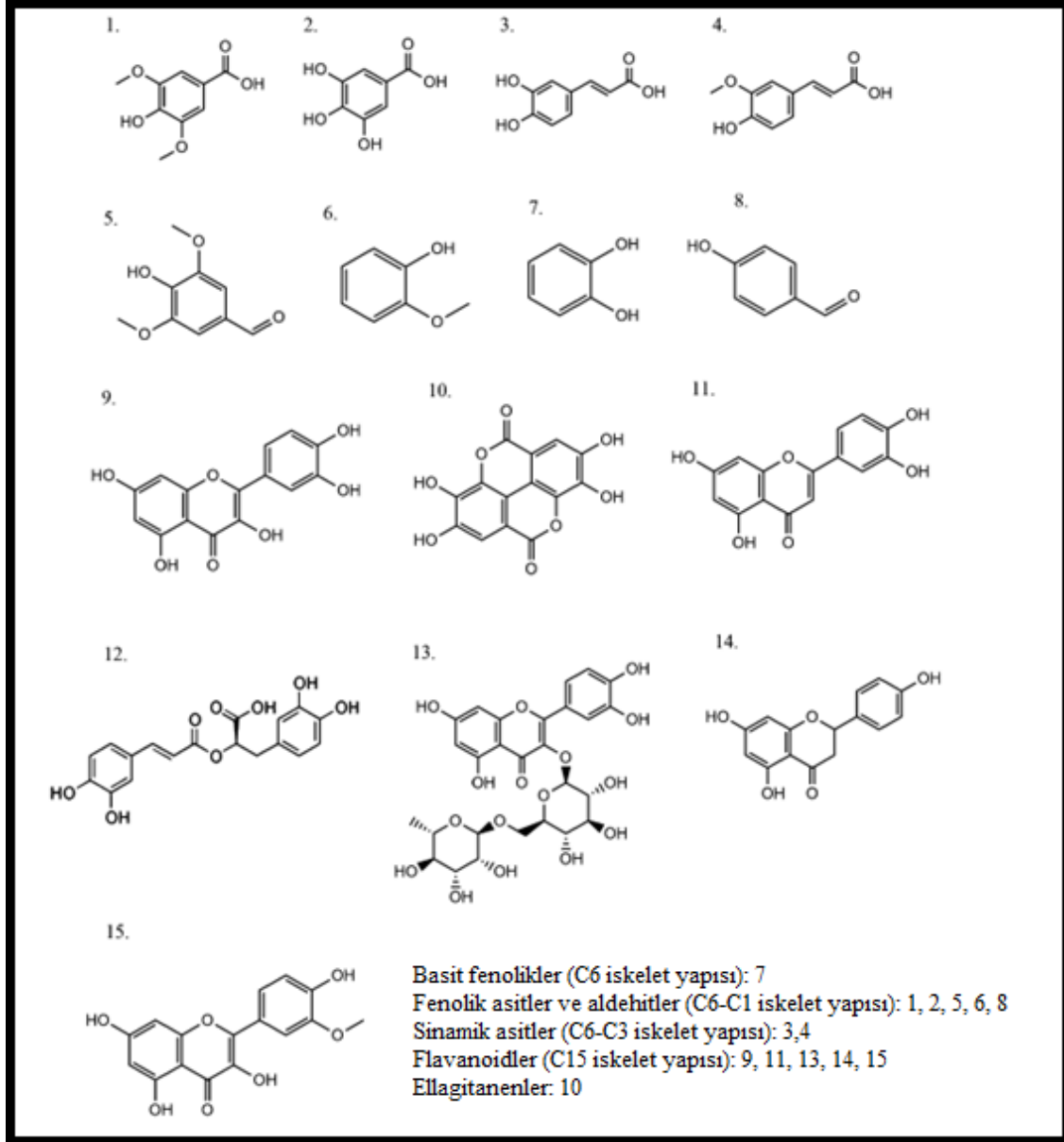
2.3 Ligninin Depolimerizasyonu

Ligninin oksidatif depolimerizasyonu sırasında OH ve C₁-C_α yükseltgenmesi ile benzokinin tipi bileşikler (p-benzokinin, 2,6-dimetoksi-1,4-benzokinin), yan-zincir yükseltgenmesi ile fenolik aldehytlar (p-hidroksibenzaldehit, vanilin, şiringaldehit), fenolik ketonlar (p-hidroksiasetofenon, asetovanilon, asetoşiringon) ve fenolik asitler (p-hidroksibenzoik asit, vanilik asit, şiringik asit), halka-açılma yükseltgenme reaksiyonları ile ise alifatik

karboksilik asitler (formik asit, asetik asit) ortaya çıkar (Gao vd., 2022).

Zhou vd. (2024) β -O-4 lignin model bileşiklerin bağ kırılma seçiciliğinde metoksi ve C_{α} -OH bağlanmalarının etkisini inceledikleri çalışmalarında, metoksi ikame pozisyonlarının ve C_{α} -grup ikame tiplerinin etkili olduğunu, ama metoksi gruplarının sayısının bir etkisinin olmadığını belirtmişlerdir. Beste ve Buchanan (2009) ise benzen halka yapısında metoksi grubu olmasının β -O-4 bağının kırılma enerjisini düşürebildiğini bildirmişlerdir. Bunun yanında β -O-4'e bitişik aril halkasına orto-metoksinin eklenmesi dimerlerin bağ kopma mekanizmalarını etkilemez, dönüşüm verimliliğini artırır. Bu durumda C_{α} ikamesi oksidasyon ürünlerinin dağılımını etkiler (Gao vd., 2022). C-OH ve para-metoksinin kombine etkisi ile dimerlerin oksidasyon mekanizması C_{α} - C_{β} bağlarının kopmasında daha yüksek seçicilik gösterir (Zhou vd., 2024).

Ligninin depolimerizasyonu sonucu oluşan fenolik bileşikler bir veya daha fazla hidroksil ikame edicisi taşıyan aromatik bir halka içerirler ve basit moleküllerden yüksek polimerize bileşiklere kadar çeşitlilik gösterirler (Llano vd., 2015). Llano vd. (2015) yaptıkları çalışmada fenolik bileşikleri sınıflandırırken kriter olarak Vermerris ve Nicholson'ın (2008) çalışmasına göre moleküldeki karbon sayısını baz alarak *Eucalyptus globulus* sülfat atık suyundan elde edilen lignin depolimerizasyon ürünü olan fenolik bileşikleri şu şekilde sınıflandırmıştır: (a) kateşol gibi basit fenolikler, (b) gallik asit, p-hidroksibenzoik asit ya da vanilik asit gibi fenolik asitler ve p-hidroksi benzaldehit ve şiringaldehit gibi fenolik aldehitler, (c) kafeik asit ve ferulik asit gibi sinamik asitler, (d) elagalik asit gibi hidrolize tanenler, (e) kuersetin, luteolin, naringenin, rutin ya da izorhametin gibi üç karbon grubu ile iki benzen halkasının bağlandığı flavonoidler (Şekil 2.2).



1)şiringik asit, 2) gallik asit, 3) kafeik asit, 4) ferulik asit, 5) şirigaldehit, 6) guayakol, 7) kateşol, 8) p-hidroksibenaldehit, 9) kuersetin, 10) elagalik asit, 11) luteolin, 12) rozmarinik asit, 13) rutin, 14) naringenin, 15) izorhamnetin.

Şekil 2.2: Fenolik bileşik yapılarının sınıflandırılması (Llano vd., 2015)

2.4 Ligninin Elektrokimyasal Depolimerizasyonu

Shao vd. (2014) yaptıkları çalışmada ligninin elektrokimyasal bozunmasının dört kısımdan meydana geldiğini bildirmişlerdir: 1) Demetilasyon yoluyla fenolik hidroksil gruplarının indirgenmesi; 2) Kınon tipi monomerlerin oluşumu ve halka yapının bozulması; 3) Alkil aril eter bağının kopması; 4) Alkil zincirlerinin kırılması. Çalışma sonucunda, ligninin vaniline ayrıştığı, daha sonra vanilinin kınon'a oksitlendiği ve son olarak kınonun kısa zincirli bir aside indirgendiği veya CO₂ ve H₂O'ya mineralize olduğu rapor edilmiştir.

Ligninin elektrokimyasal dönüşümlerinde referans elektrodu olarak Ag/AgCl (Pan, 2012; Di Marino vd., 2016; Da Cruz vd., 2022), karşıt elektrot olarak Pt tel (Pan, 2012, Dimarino vd., 2016, Da Cruz vd., 2022), Pt plaka (Reichert vd., 2012) ve Ni köpük (Dimarino vd., 2019), çalışma elektrodu olarak ise Cu/Ni-Mo-Co (Cai vd., 2018), $Ru_{0,25}V_{0,05}Ti_{0,7}O_x$ (Reichert vd., 2012), $Ru_{0,4}Ir_{0,6}O_xNi$ (Dimarino vd., 2016), Ni köpük (Di Marino vd., 2019), Ti/Ta₂O₅, Ti/SnO₂, Ti/RuO₂, Ti/TiO₂ (IrO₂ eklenmiş) (Tolba vd., 2010), Cu folyo (Da Cruz vd., 2022) elektrotları kullanılmıştır. Tablo 2.1. incelendiğinde ligninin elektrokimyasal analizi üzerine yapılan bu çalışmalarda ağırlıklı olarak elde edilen ürünün vanilin olduğu görülmektedir. Vanilinin yanı sıra 2-metoksi-fenol, fenol, asetovanilon, trans-ferulik asit, şiringaldehit, asetoşiringon, vanilik asit, 4-hidroksibenzaldehit, p-kumarik asit ve guayakol gibi bir çok farklı değerli maddenin de ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonu ile elde edildiği görülmektedir.

Tablo 2.1: Ligninin elektrokimyasal analizi üzerine yapılan çalışmalar

Materyal	Elektrolit	Kullanılan Elektrotlar	Akım/ Potansiyel	Ürün	Kaynak
Veratril alkol ve sülfonat lignin	Britton–Robinson buffer	Ag/AgCl Pt Camsı karbon	5 mV/s −0,05V +1,2 V	Şiringik asit Şiringaldehit Ferulik asit Sinapil aldehit Koniferaldehit Sinapik asit Vb.	Aracri vd., 2013.
Soda lignin 10 g/L	1 M NaOH	Paslanmaz çelik monopolar SS-304	50 mA/cm ²	Vanilin	Singh ve Ghatak, 2017
Siyah çözelti lignini 10-70 g/L	1 M NaOH	Anot: Pb/PbO ₂ Katot: Cu/Ni-Mo-Co	10-45 mA/cm ²	Vanilin Şiringaldehit Asetoşiringon t-ferulik asit Vb.	Cai vd., 2018
Alkali lignin % 5 (wt)	Trietilamonyum metansulfonat	Ag-quasi Pt plaka Ru _{0,25} V _{0,05} Ti _{0,7} O _x	0 - 1,7 V	Vanilin Şiringol	Reichert vd 2012
Siyah çözelti lignini 80 g/L	0,5 M NaOH	Anot: Pb/PbO ₂ Katot: Cu	25 mA/ cm ²	2,6-Bis(1,1- dimetiletil)-4- metilfenol	Zhang vd., 2014
Bambu lignini 40 g/L	1 M NaOH	Anot: Pb/PbO ₂ Katot:Cu	20 mA/cm ²	Vanilin Şiringaldehit p-kumarik asit	Liu vd., 2017a
Kraft lignin 5 g/L	NaOH KK:Üre, KK:Egl	Ag/AgCl Pt Ru _{0,4} Ir _{0,6} O _x Ni	0,5 – 1,0 V 24 saat	Gayakol Vanilin Asetilvanilon Şiringaldehit, vb.	Dimarino vd., 2016
Lignin 100 ppm	0,5 M NaOH	Doymus kalomel elektrot Pt tel Ti/TiO ₂ - IrO ₂ Ti/Ta ₂ O ₅ - IrO ₂ Ti/SnO ₂ - IrO ₂ Ti/RuO ₂ - IrO ₂	−0.8 - +1.0 V arası 50 mV/s tarama hızı	Vanilin Vanilik asit	Tolba vd., 2010
2-fenoksiasetofenon (lignin model bileşik) 3 g/L	KK:EG (1:2)	Ag/AgCl Pt tel Cu folyo	-1,7 V	Asetovanilon Koniferil alkol p- hidroksibenzaldeh it Parakumaril alkol Fusitol, vb.	Da Cruz vd., 2022
Kraftlignin 5 g/L	1 M NaOH	Ni köpük elektrot	0,8 V, 2,5 V ve 3,5 V.	Vanilin Oksalik asit Malonik asit Sükkinik asit Malik asit Formik asit Asetik asit	Dimarino vd., 2019
Lignin 10 g/L	1 M KOH	Hg/HgO Pt halka Co çekirdek/Pt kısmi kabuk alaşımli elektrokatalizör	0.05 V/s-0.5 V/s arası	Vanilin Gayakol Heptan Apokinin 4-metil benzaldehit Fenol, vb.	Movil- Cabrera vd., 2016
Lignin 100 ppm	0,1 M NaOH	Ag/AgCl Pt TiO ₂	CV Sabit potansiyel voltametri Empedans spektroskopisi	%70 toplam organik karbon ayrılması gerçekleştirilmiş.	Chang vd., 2020

2.5 Ligninin Derin Ötektik Çözücüler ile Elektrokimyasal Depolimerizasyonu

Daha önce yapılan çalışmalar, DÖÇ'lere yüksek miktarda katılacak suyun iki bileşen arasındaki hidrojen bağının kopmasına kolayca yol açabileceğini ve hazırlanan DÖÇ'lerin çözünme kapasitesini etkileyebilecek olan polaritenin değişmesine neden olabileceğini göstermiştir (El Achkar vd., 2021, Gutiérrez vd., 2021, Palmelund vd., 2020). Ek olarak Dai vd. (2013) organik asit bazlı DÖÇ'lerin en yüksek polariteye ($44,81 \text{ kcal mol}^{-1}$) sahip olduğunu, hem şeker hem de polialkol bazlı DÖÇ'lerin metanole yakın bir değerle ($51,89 \text{ kcal mol}^{-1}$) en düşük polariteye sahip olduklarını tespit etmişlerdir.

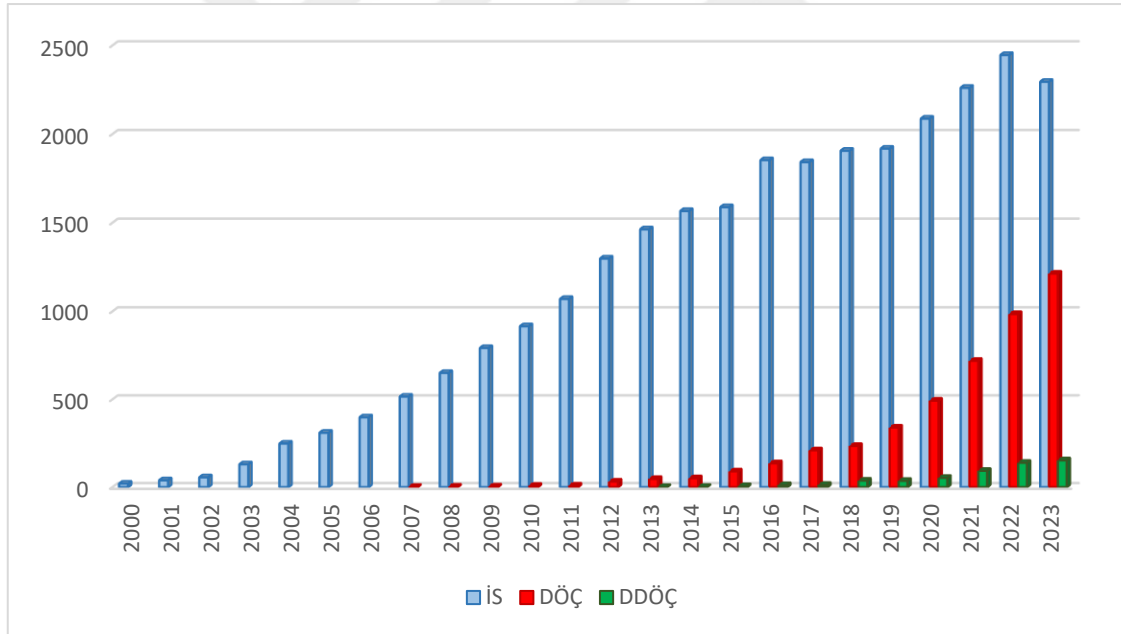
Moleküller ve DÖÇ'ler arasındaki etkileşimlerin yanı sıra, bir maddenin çözünürlüğü, hem çözücünün hem de çözünen maddenin polaritesi ile ilgili olabilir. Dai vd. (2015), polar olmayan bir bileşiğin (kuersetin) saf DÖÇ'lerde (susuz) yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu, orta polariteye sahip bir bileşiğin (kartamin) ise %5-10 su içeren DÖÇ'lerde en yüksek çözünürlüğe sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bunun nedeni, suyun yüksek polaritesi nedeniyle hem hidrojen bağı verici hem de hidrojen bağı alıcı olarak hareket edebilen birkaç doğal maddeden biri olmasıdır (Rozas vd., 2021; Hammond vd., 2017; Liu vd., 2022). Sonuç olarak, DÖÇ'leri hazırlarken su katılması polariteyi ve dolayısıyla çözünürlüğü güçlü bir şekilde etkileyebilir. Derin ötektik özelliği %70 mol'e kadar su ilavesiyle korunabilmektedir. Bu özellik, solvent viskozitesini ve polaritesini verimli bir şekilde değiştirebilme imkânı sağlar. Rozas vd. (2021) kolin klorür-etilen glikol bazlı DÖÇ'lerin, ağırlıkça %30'a kadar su içerdikleri sürece özellikleri ve nano yapılarını muhafaza ettiklerini belirtmişlerdir (Liu vd., 2022).

Literatür taramalarında, DÖÇ'lerle delignifikasyon/lignin ekstraksiyonu üzerine (Gülsoy vd. 2023; Gülsoy vd., 2022a; Gülsoy vd., 2022b; Di Marino vd., 2016; Chen vd., 2020; Chen ve Wan, 2018; Alvarez-Vasco vd., 2016; Kumar vd., 2016; Li vd., 2018; Zhang vd., 2016; Liu vd., 2017b), fenolik bileşiklerin eldesinde DÖÇ'lerin kullanımı üzerine (Gu vd., 2014; Zhou vd., 2018, Ruesgas-Ramon, 2017, Redha, 2021), DÖÇ'lerle enzimatik, biyokatalitik vanilin eldesi üzerine (Liu vd., 2019, Yang vd., 2017) yapılan çalışmalara ulaşılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda, Kolin Klorür (KK):Etilen Glikol (EG), KK:çinko klorür (ZnCl_2), KK:Üre gibi KK bazlı DÖÇ sistemleri, elektrokimyasal işlemlerde elektrolit olarak

kullanılmıştır (Ghareh Bagh vd., 2015, Zhong vd., 2020, Azmi vd., 2022, Li vd., 2022). Bir reaksiyon çözücüsü olarak DÖÇ'lerin kullanımı, elektrodpozisyonu etkili bir şekilde önleyebilir, parazitik oksijen üretmez ve akım kullanımını iyileştirir (Di Marino vd., 2016).

Benvenuti vd. (2019) yaptıkları çalışmada, 1999-2018 yılları arasında yapılan makaleler incelenmiş ve ağırlıklı olarak İS'ler ile çalışıldığı ve DÖÇ'ler ile yapılan çalışmaların son yıllarda artmaya başladığı bildirilmiştir. 2000 yılından günümüze İS'ler, DÖÇ'ler ve DDÖÇ'ler üzerine yapılmış olan çalışma sayıları incelendiğinde ise toplam makale sayılarının sırasıyla 27670, 4578 ve 545 olduğu görülmüştür. DÖÇ'ler 2003 yılında bulunmuş olsa da DÖÇ isminin kullanıldığı akademik çalışmaların 2007 yılından itibaren olduğu görülmüştür. DDÖÇ'ler ise ilk olarak 2013'te akademik çalışmalarda anılmaya başlanmıştır. 2000-2023 yılları arasında yapılan çalışma sayıları incelendiğinde DÖÇ'ler üzerine yapılan çalışmalar hala çok az sayıdadır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: 2000-2023 yılları arasında İS, DÖÇ ve DDÖÇ'ler üzerine yapılmış çalışmaların sayıları (07.12.2023 tarihinde ScienceDirect üzerinden yapılan tarama sonuçları baz alınmıştır)

Tüm bu veriler göstermektedir ki DÖÇ'ler ve DDÖÇ'ler üzerine yapılan çalışmalar çok az sayıda olmakla beraber ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonunda DÖÇ'lerin kullanımı hala aydınlatılmamış bir çalışma alanıdır.

2.6 Çalışmanın Özgün Değeri ve Amacı

Kağıt endüstrisi her yıl 100 milyon ton (Bajwa vd., 2019; Suota vd., 2021) lignin üretmektedir ve bunun yaklaşık %98'i düşük değerli yakıt olarak yakılmakta ve tonlarca sera gazı açığa çıkartmaktadır (Joffres vd., 2014; Agarwal ve Park, 2018). Bu karbon açısından zengin atığın etkin kullanımı, çevre korumayı önemli ölçüde iyileştirebilir ve enerji tüketimini azaltabilir (Qi vd., 2023). Holladay vd.'nin (2007) yaptığı çalışmaya göre, ligninin potansiyel uygulamaları üç kategoriye ayrılabilir: 1) güç, yeşil yakıtlar ve sentez gazı malzemeleri; 2) makromoleküller; 3) fenolikler ve aromatik bileşikler (Vin-Nnajiiofor, 2021).

Ligninin değerlendirilmesindeki zorlukla yüzleşebilmek, ekonomik olarak uygulanabilir ve sürdürülebilir bir yöntem geliştirmedeki kilit noktalardan biridir. Ligninden katma değeri yüksek kimyasallar üretmek amacıyla termal, enzimatik ve katalitik işlemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak pahalı katalizörler veya enzimlerin kullanımı ve zorlu reaksiyon koşulları bu metodolojilerin endüstriyel ölçekte uygulanmasının önünde engeldir (Di marino vd., 2019).

Bu çalışmada KK:EG, KK:LA ve LA:PR olmak üzere üç farklı DÖÇ elektrokimyasal analizler sırasında elektrolit olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonunda elektrolit olarak KK:LA ve LA:PR DÖÇ'leri daha önceki çalışmalarda bilginimiz dahilinde kullanılmamıştır. KK:EG ise farklı elektrotların kullanıldığı farklı elektrokimyasal analiz koşullarında kullanılmıştır (Dimarino vd., 2016; Da Cruz vd., 2022).

Bu tez ile;

- Laboratuvar koşullarında, iki farklı ağaç türünden kraft pişirme yöntemi ile elde edilen siyah çözeltilerin üç farklı asitle (hidroklorik asit, sülfürik asit, fosforik asit) dört farklı pH derecesine ayarlanarak elde edilen 24 örneğin HPLC ve GC-MS ile detaylı karakterizasyonu yapılarak literatüre katkı sunulması,
- Ligninin elektrodepolimerizasyonu sırasında elektrolit olarak doğa dostu DÖÇ'lerin kullanımı ile vanilin başta olmak üzere daha değerli kimyasalların eldesinde DÖÇ'lerin kullanılabilirliğinin ortaya konulması,

- Elektrokimyasal analizlerde DÖÇ'lerin elektrolit olarak kullanımının uygunluğu test edilirken farklı tarama sayıları, DÖÇ'lere katılan farklı su oranları, DÖÇ'lerin pH dereceleri ve uzun süreli CV taramalarının etkisinin ortaya konulması amaçlanmıştır.



3. MATERİYAL VE METOT

Sürdürülebilir entegre biyorafineri konseptinin ortaya çıkmasıyla, biyokütleden organik bileşiklerin elde edilmesine yönelik ilgi artmıştır. Kağıt hamuru fabrikalarının bir yan ürünü olan siyah çözelti de karmaşık çok bileşenli yapısı nedeniyle ilgi çekmektedir. Lignin başta olmak üzere bir çok kimyasalın üretiminde kullanılmaktadır. Bu çalışmada, materyal olarak kağıt üretim atık suyu olan siyah çözelti seçilmiştir. Böylece atık bir materyalin katma değeri yüksek ürünlere dönüşümü hedeflenmiştir.

3.1. Materyal

Çalışmada Bartın bölgesi ve çevresinde yaygın olarak bulunan iğne yapraklı (*Pinus brutia* Ten.) ve yapraklı ağaç (*Populus tremula* L.) türleri seçilmiştir. İki farklı tür seçilmesinin sebebi, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların kimyasal kompozisyonları farklı olmasıdır. *Pinus brutia* Ten. (PB) Karabük'ün Safranbolu ilçesinden, *Populus tremula* L. (PT) ise Bartın'ın Amasra ilçesinden temin edilmiştir.

HPLC analizleri sırasında referans olarak kullanılan epigallokateşin-3-galat (EG) Dr.Ehrenstorfer'den, benzoik asit (BA) AccuStandard'tan, luteolin (L) Fluka'dan ve fumarik asit (FA), şiringik asit (SA), kafeik asit (KA), (+)-kateşin hidrat (KH), şiringaldehit (S), t-ferulik asit (TA), t-resveratrol (TR), vanilin (V), kraft lignin (KL), protokateşik asit (PA), p-hidroksibenzoik asit (PHBA) standartları Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır.

Kraft pişirmesinde NaOH ve Na₂S (Sigma-Aldrich), asitle çökeltme işleminde HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ (Sigma-Aldrich), sıvı-sıvı ekstraksiyon için çözücü olarak, farklı polaritelere sahip kloroform (K), toluen (T), diklormetan (DM) (Merck Millipore) çözücüleri ve HPLC analizlerinde kullanılmak üzere asetronitril (Sigma-Aldrich), asetik asit (Merck Millipore) kimyasalları kullanılmıştır. Kolon kromatografisinde ise SP700 (Resindion, Mitsubishi Chemical) kolon dolgu maddesi kullanılmıştır.

DÖÇ'lerin hazırlanmasında kullanılmak üzere kolin klorür (KK), etilen glikol (EG), laktik asit (LA), 1,2-propanediol (PR) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Elektrolit olarak kullanılacak derin ötektik çözücüler: LA:PR (1:1), KK:EG (1:2), KK:LA (1:2) mol

oranlarında 80 °C’de manyetik karıştırıcı üzerinde berrak bir çözelti elde edilene kadar karıştırılarak hazırlanmıştır.

3.2 Metot

Dünya genelinde en yüksek oranda üretilen lignin, Kraft lignini olduğundan bu çalışmada materyal olarak Kraft lignini kullanılmıştır. Laboratuvar koşullarında Kraft kağıt hamuru pişirmesi yapılarak hazırlanan siyah çözeltilerin farklı pH ayarlamaları ve farklı çözücülerle sıvı-sıvı ekstraksiyonları sonrası elde edilen örneklerin kalitatif ve kantitatif analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal işlemlerin ligninden elde edilen değerli bileşiklere etkisi incelenmiştir.

3.2.1 Siyah Çözeltinin Hazırlanması

Siyah çözelti eldesi için 15 lt kapasiteli, elektrikle ısıtılan 35 kg/cm² basınca dayanıklı, dakikada 2 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosuyla sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi döner pişirme kazanı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Laboratuvar tipi pişirme kazanı (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2018)
700 gr tam kuru yonga ile Tablo 3.1’de belirtilen deney planına bağlı kalınarak kraft pişirme

yapılmıştır.

Tablo 3.1: Kraft pişirme şartları

Ağaç türü	Aktif alkali	Sülfidite	Max. Sıcaklığa Ulaşma (dk)	Max. Sıcaklıkta Pişirme (dk)	Sıcaklık (°C)	Çözelti/Yonga Oranı	Örnek isimlendirme
PB	18	25	90	75	170	4/1	SÇ-PB-Kontrol
PT	18	25	90	75	170	4/1	SÇ-PT-Kontrol

(PB: *Pinus brutia* Ten., PT: *Populus tremula*, SÇ: Siyah çözelti)

Laboratuvar koşullarında elde edilen siyah çözeltilerin pH dereceleri ayarlamadan önce pH dereceleri Hanna pH metre ile, yoğunlukları piknometre ile, vizkoziteleri And Company-SV10 cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.2 Siyah Çözelti Ön Muamelesi

Siyah çözeltinin detaylı kimyasal içerik analizlerinin yapılması amacıyla pH ayarlamaları, vizkozite ölçümleri ve sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemleri yapılmıştır. Bu analizlerin yapılması ile siyah çözelti içeriğindeki değerli kimyasalların geri kazanımında farklı pH derecelerinin, katı madde içeriğinin ve ekstraksiyon işleminin geri kazanım verimine etkisi ortaya konmuştur.

3.2.2.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon İşlemleri

Siyah çözelti içerisindeki fenolik yapıdaki bileşiklerin karışımdan ayrıştırılması için sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyonda farklı polaritelere sahip ve siyah çözelti ile karışmayan kloroform (K), toluen (T) ve diklormetan (DM) seçilmiştir (Tablo 3.2). PB ve PT siyah çözelti örneklerinin öncelikle 1 M H₃PO₄ ile pH dereceleri 5.5, 7 ve 8.5 olacak şekilde pH ayarlamaları yapılmıştır. Daha sonra cam tüpler içerisine alınan 1'er ml siyah çözelti örneklerine 2'şer ml çözücü eklenerek ultrason banyosunda 5 dk bekletilmiştir. Süre sonunda 2500 rpm'de 20 dk santrifüjlenerek faz ayrımı sağlanmıştır. Çözücü fazları 45 µm membran filtre yardımı ile süzülerek cam viallere alınmış, HPLC'de içerikleri analiz

edilmiştir.

Tablo 3.2: Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kullanılan çözücüler ve özellikleri

Çözücü	Yoğunluk (g/mL)	Kaynama noktası (°C)	Polarite	Polarite (P)
Kloroform (CHCl ₃)	1,49	61,2	Apolar	4,1 (Tanış vd., 2010)
Toluen (C ₆ H ₅ CH ₃)	0,86	110,6	Apolar	2,4 (Haidekker vd., 2005)
Diklormetan (CH ₂ Cl ₂)	1,33	39,6	Polar aprotik	3,1 (Razali vd., 2017)

3.2.2.2 pH Ayarlamaları

Siyah çözeltinin kimyasal içeriği pH derecesine bağlı olarak değişmektedir. Çözeltiye katılan asidin etkisi ile indirgenme ve/veya yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir. Bu sebeple siyah çözeltilerin kimyasal içeriğindeki değişimleri aydınlatmak amacıyla pH ayarlamaları yapılmıştır. Siyah çözeltinin pH ayarlamaları üzerine daha önce yapılan çalışmalarda genellikle H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ asitleri ve 1-6 aralığında pH derecelerinin kullanıldığı görülmüştür (Sun vd., 1999; Santos vd., 2014; Lourençon vd., 2015). Bu çalışmada da literatürde kullanılan H₂SO₄, HCl ve H₃PO₄ asitleri ve pH 2-9 aralığı seçilmiştir. Kullanılan asitlerin özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.3: Kullanılan asitlerin özellikleri

Asit Türü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	pKa
HCl	36,46	110	-7 (Trygg vd., 2016)
H ₃ PO ₄	98	158	2,16 (Trygg vd., 2016)
H ₂ SO ₄	98,08	337	-2 (Trygg vd., 2016)

Siyah çözelti örneklerinin pH dereceleri, her bir asitle ayrı ayrı 2, 5.5, 7 ve 9'a ayarlanmıştır. pH derecesi ayarlanan çözeltiler filtre kağıdı ile süzildükten sonra filtre kağıdı üzerinde kalan kısım etüvde 25 °C'de 48 saat boyunca kurutularak lignin elde edilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Ligninin asitle çöktürme yöntemiyle siyah çözeltilerden ayrılması

Farklı şartlarda elde edilen siyah çözelti ve lignin örneklerinin adlandırmaları Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.4: Siyah çözelti örnek adlandırmaları

Ağaç türü	pH	Asit Türü	Siyah çözeltiye ait kısaltmalar	Siyah çözeltiden elde edilen ligninlere ait kısaltmalar
PB	2	HCl	SÇ-PB-HCl-pH2	L-PB-HCl-pH2
		H ₂ SO ₄	SÇ-PB-H ₂ SO ₄ -pH2	L-PB-H ₂ SO ₄ -pH2
		H ₃ PO ₄	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH2	L-PB-H ₃ PO ₄ -pH2
	5.5	HCl	SÇ-PB-HCl-pH5.5	L-PB-HCl-pH5.5
		H ₂ SO ₄	SÇ-PB-H ₂ SO ₄ -pH5.5	L-PB-H ₂ SO ₄ -pH5.5
		H ₃ PO ₄	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH5.5	L-PB-H ₃ PO ₄ -pH5.5
	7	HCl	SÇ-PB-HCl-pH7	L-PB-HCl-pH7
		H ₂ SO ₄	SÇ-PB-H ₂ SO ₄ -pH7	L-PB-H ₂ SO ₄ -pH7
		H ₃ PO ₄	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH7	L-PB-H ₃ PO ₄ -pH7
	9	HCl	SÇ-PB-HCl-pH9	L-PB-HCl-pH9
		H ₂ SO ₄	SÇ-PB-H ₂ SO ₄ -pH9	L-PB-H ₂ SO ₄ -pH9
		H ₃ PO ₄	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH9	L-PB-H ₃ PO ₄ -pH9
PT	2	HCl	SÇ-PT-HCl-pH2	L-PT-HCl-pH2
		H ₂ SO ₄	SÇ-PT-H ₂ SO ₄ -pH2	L-PT-H ₂ SO ₄ -pH2
		H ₃ PO ₄	SÇ-PT-H ₃ PO ₄ -pH2	L-PT-H ₃ PO ₄ -pH2
	5.5	HCl	SÇ-PT-HCl-pH5.5	L-PT-HCl-pH5.5
		H ₂ SO ₄	SÇ-PT-H ₂ SO ₄ -pH5.5	L-PT-H ₂ SO ₄ -pH5.5
		H ₃ PO ₄	SÇ-PT-H ₃ PO ₄ -pH5.5	L-PT-H ₃ PO ₄ -pH5.5
	7	HCl	SÇ-PT-HCl-pH7	L-PT-HCl-pH7
		H ₂ SO ₄	SÇ-PT-H ₂ SO ₄ -pH7	L-PT-H ₂ SO ₄ -pH7
		H ₃ PO ₄	SÇ-PT-H ₃ PO ₄ -pH7	L-PT-H ₃ PO ₄ -pH7
	9	HCl	SÇ-PT-HCl-pH9	L-PT-HCl-pH9
		H ₂ SO ₄	SÇ-PT-H ₂ SO ₄ -pH9	L-PT-H ₂ SO ₄ -pH9
		H ₃ PO ₄	SÇ-PT-H ₃ PO ₄ -pH9	L-PT-H ₃ PO ₄ -pH9

3.2.2.3 Viskozite Ölçümleri

Siyah çözelti viskozitesi esas olarak içeriğindeki lignin konsantrasyonundan ve ligninin molekül ağırlığından etkilenmektedir (Zaman ve Fricke, 1996). Bu yüzden viskozite ölçümleri siyah çözelti ligninlerinin karakterizasyonu için önemlidir. Siyah çözeltinin pH derecesi ve viskozitesinin azalması, çözeltinin işlenebilirliğini artırmaktadır. Bu nedenle, siyah çözeltinin viskozitesi ve pH derecesi önemli birer faktördür. Siyah çözelti viskozitesi pH derecesine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Bu durum, çökelen madde miktarının pH'a bağlı olarak değişken olmasından kaynaklanmaktadır. Siyah çözelti örneklerinin viskoziteleri oda sıcaklığında And Company-SV10 cihazı ile ölçülmüştür.

3.2.3 Kalitatif ve Kantitatif Analizler

Farklı pH derecelerine ayarlanan siyah çözeltilerin kimyasal kompozisyonlarını aydınlatmak amacıyla siyah çözelti örneklerinin ve sıvı-sıvı ekstraksiyon ile elde edilen çözücü fazlarının HPLC ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal analiz uygulanan örnekler ise sadece HPLC ile analiz edilmiştir.

3.2.3.1 HPLC Analizleri

HPLC analizlerinde Zeng vd.'nin (2016) yaptığı çalışma esas alınmıştır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu uygulanan siyah çözelti örnekleri membran filtrelerden süzülerek cihaza verilmiştir.

Analizler sırasında Shimadzu marka, LC-20AD model Yüksek-Performanslı Sıvı Kromatografi cihazı (HPLC) SPD-M20A DAD dedektör ile birlikte kullanılmıştır. Kolon olarak ODS4 kolon (5 µm, 250 mm x 4,6 mm i.d) seçilmiş ve klon sıcaklığı 30°C'ye ayarlanmıştır. %1,3 sulu asetik asit (solvent A) ve %100 asetronitril (solvent B) mobil fazlar olarak seçilmiştir. Kolon programı: 0–2 dk, %10 B; 2–20 dk, %10–13 B; 20–35 dk, %13–20 B; 35–45 dk, %20–35 B; 45–80 dk, %35–45 B; 80–93 dk, %45–100 B; 93–98 dk, %100–10 B; 98–105 dk, %10 B. Akış hızı 0,8 mL/dk'ya ayarlanmıştır. Lignin türevi maddelerin analizinde madde tespiti için epigallokateşin-3-galat (EG), benzoik asit (BA), luteolin (L) fumarik asit (FA), (+)-kateşin hidrat (KH), t-ferulik asit (TA), t-resveratrol (TR), vanilin (V), şiringaldehit (S), şiringik asit (SA), protokateşik asit (PA), kafeik asit (KA) ve p-hidroksibenzoik asit (PHBA) standartları kullanılmıştır. Örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde bu standartlardan elde edilen alı konulma süreleri ve kalibrasyon eğrileri kullanılmıştır.

3.2.3.2 GC-MS Analizleri

HPLC analizi sonuçlarını desteklemek amacıyla, pH ayarlamaları yapılan siyah çözelti örneklerinin GC-MS ile detaylı kimyasal içerik analizleri yapılmıştır. Siyah çözeltiler GC-MS' e direkt olarak verilemeyeceği için 1'er ml örnek alınarak üzerine 2 ml diklormetan eklenmiş ve ultrasonik su banyosunda 5 dk boyunca sıvı-sıvı ekstraksiyon yapılmıştır. Diklormetan fazı pastör pipet yardımı ile ayrılarak GC-MS cihazına verilmeden önce 200 µl dimetilformamid (DMF) ve 50 µl N,O-Bis(trimetilsilyl)trifluoroasetamit (BSTFA) ile silillendirilmiştir. Lignin türevi fenolik bileşiklerin (vanilin, şiringaldehit, benzoik asit, şiringik asit, şikimik asit, p-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit) analitik standartları ile hazırlanan standart madde karışımı, silillendirilmeden ve silillendirildikten sonra GC-MS cihazına enjekte edilerek sililasyonun etkisi incelenmiştir.

GC-MS analizlerinde Shimadzu marka, GCMS-QP2010 model gaz kromatografi cihazı, RTX-5MS (Mak. sic. 330 °C, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) kolon ile birlikte kullanılmıştır. GC/MS ile yapılan kalitatif analizler sırasında Zhao vd. 'nin (2020) kullandığı metot modifiye edilerek kullanılmıştır. Kolon programı 60 °C 'den başlayarak 13°C/dakika artışla 150 °C'ye, 5 °C/dakika artışla 200 °C'ye ve daha sonra 5 °C/dakika artışla 300 °C'de 4 dk bekleyecek şekilde ayarlanmıştır. İyon kaynağı sıcaklığı 200 °C, FID 330 °C, SPL 310 °C olarak ayarlanmış ve split ratio 1:50 olacak şekilde 1 µl enjeksiyon yapılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum seçilmiştir. GC-MS'e verilen silillendirilmiş örneklerin tanımlanması sırasında Wiley ve NIST GC-MS kütüphanelerinden faydalanılmıştır.

3.2.4 Siyah Çözeltiden Vanilinin Fraksiyonlanması

Yapılan kalitatif ve kantitatif analizler (GC-MS, HPLC) sonucunda siyah çözelti kompozisyonunda vanilin ve şiringaldehidin en yüksek miktarlarda elde edilen değerli bileşikler olduğu görülmüştür. Bu nedenle katma değeri yüksek bir madde olan vanilin, hem elde edilmesi hedeflenen ana madde olarak hem de lignin türevi değerli bileşiklerin (şikimik asit, protokateşik asit, vb.) sentezi için başlangıç materyali olarak seçilmiştir. Çalışmaların devamında kullanılmak üzere vanilin miktarı fazla olan siyah çözelti ve lignin örnekleri üzerinden analizler sürdürülmüştür. Siyah çözelti içeriğinde farklı madde gruplarını barındırdığından vanilince zengin bir fraksiyon elde edilmesi için kolon kromatografisinden

yararlanılmıştır. Fraksiyonlama için vaniline zengin SÇ-PB-H₂SO₄-pH 9 örneği kullanılmıştır. Kolon dolgu maddesi olarak silika jel ve SP700 reçineleri denenmiş ve SP700 ile istenilen saflaştırma sağlanmıştır.

Biorad marka Ecano kolona doldurulan SP700 (Mitsubishi Chemical) dolgu maddesi üzerine 50 ml etanol:su (90:10) eklenmiş ve daha sonra SÇ-PB-H₂SO₄-pH 9 örneğinden 1 ml damlatılmıştır. 100 ml etanol:su (90:10) daha sonra 20 ml destile su, Longer Pump BT100-2J Peristaltik Pompa yardımı ile 9 ml/dk akış sağlanarak kolona verilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: Peristaltik pompa destekli kolon kromatografisi (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2019)

Fraksiyonlanan maddelerin içerik analizi HPLC’de incelenmiştir. Vaniline zengin fraksiyonlar bir araya toplanarak sonraki aşamalarda kullanılmak üzere Freezedryer ile kurutulmuş ve toz haline getirilmiştir. Toz halindeki bu örnek Fr-PB-H₂SO₄-pH9 şeklinde adlandırılmıştır.

3.2.5 Elektrokimyasal Analizler

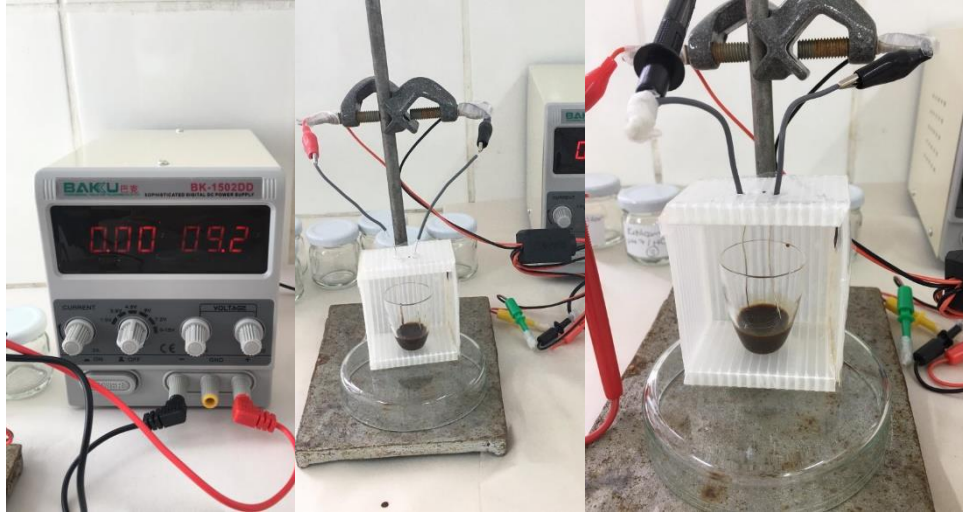
Elektrokimyasal analizlerde öncelikle ön deneme olarak siyah çözelti üzerinden adaptörle ve güç kaynağı elektroliz işlemleri yapılmıştır. Potansiyostat/Galvanostat ile yapılan elektrokimyasal işlemlerde Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi kullanılmıştır. CV taramalarında Correst marka potansiyostat/galvanostat cihazı, 3 elektrot sistemi ile kullanılmıştır. Referans elektrodu olarak Ag/AgCl, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma

elektrodu olarak ise camısı karbon elektrot kullanılmıştır. CV taramalarında ticari olarak satın alınan Kraft lignini ve vanilin (Sigma Aldrich), vanilin miktarı en yüksek olan siyah çözelti örneğinden (SÇ-PB-H₂SO₄-pH 9) asitle çöktürülerek ayrılan lignin örneği (L-PB-H₂SO₄-pH 9) ve kolon kromatografisi ile fraksiyonlanarak ayrılan vanilince zengin Fr-PB-H₂SO₄-pH9 örnekleri kullanılmıştır. Vanilin KL'den elde edilebilecek değerli bileşiklerden biri olması ve siyah çözelti içerisinde neredeyse her koşulda, yüksek miktarlarda bulunması nedeniyle hedef madde olarak seçilmiştir. Ayrıca vanilin, elektrokimyasal dönüşümlerle protokateşik aldehit gibi lignin türevli değerli bileşiklere de dönüşebilmektedir (Lee vd., 2016). Çalışma ortamı olarak, bilginiz dahilinde ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonunda elektrolit olarak daha önce hiç kullanılmamış KK:LA, LA:PR ve çok az sayıda çalışmada kullanılmış olan KK:EG (Dimarino vd., 2016; Da Cruz vd., 2022) DÖÇ'leri kullanılmıştır. Bu bölümde farklı tarama sayısının, elektrolite su ilavesinin, pH uygulamalarının ve uzun süreli taramanın potansiyostat/galvanostat ile yapılan elektrokimyasal uygulamalara olan etkileri irdelenmiştir.

3.2.5.1 Elektrokimyasal Analizlere Ait Ön Denemeler

Adaptör ile yapılan ön denemelerde H₃PO₄ ile pH'ı 4'e ayarlanan siyah çözelti örneklerine adaptörle 3V'luk yüksek bir potansiyel uygulanarak siyah çözelti kompozisyonundaki değişimler GC-MS analizleri yapılarak incelenmiştir. Örneklere 3V potansiyel uygulanması sırasında her 5 dakikada bir akım değerleri not edilmiştir.

Güç kaynağı ile yapılan ön denemelerde ise SÇ-PB-HCl-pH 2 örneği kullanılmış ve 0-15 V, 2 A ayarlı Baku marka, BK-1502DD model doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılmıştır (Şekil 3.4).

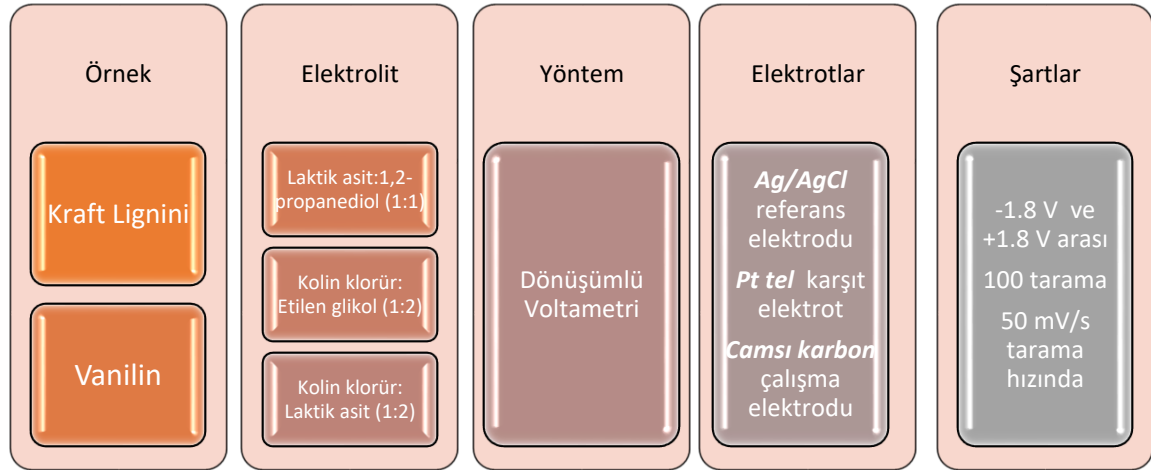


Şekil 3.4: Güç kaynağı ile kurulan elektroliz düzeneği (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2019)

Lignin ve lignin model bileşiklerin elektrolizi üzerine daha önce yapılan çalışmalarda, +0 ile +1,7 V arası (Reichert vd., 2012), +0,5 ile +1 V arası (Dimarino vd., 2016) ve -1,7 V potansiyelde (Da Cruz vd., 2022) taramalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan yola çıkılarak siyah çözelti örneğinden 2'şer ml örnek alınarak her birine ayrı ayrı +0,5, +1, +1,5, +2, -0,5, -1, -1,5 ve -2 volt potansiyel uygulanmıştır. Elektroliz işlemlerinden sonra örnekler diklormetan ile sıvı-sıvı ekstrakte edilmiş ve silillendirilerek GC-MS'e enjekte edilmiştir.

3.2.5.2 Farklı Tarama Sayısı Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi

Analiz şartları literatür taramalarından ve daha önce yapılan ön denemelerden yola çıkılarak belirlenmiş ve elektrolit olarak üç farklı DÖÇ seçilmiştir (Dimarino vd., 2016; Gonzalez vd. 2018; Da Cruz vd., 2022). Analizlerde saf Kraft lignini ve vanilin (Sigma-Aldrich) kullanılarak farklı sayıda dönüşümlü voltametri (CV) taramasının değerli kimyasalların oluşumuna etkisi incelenmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Analiz metodunun şematik olarak gösterimi

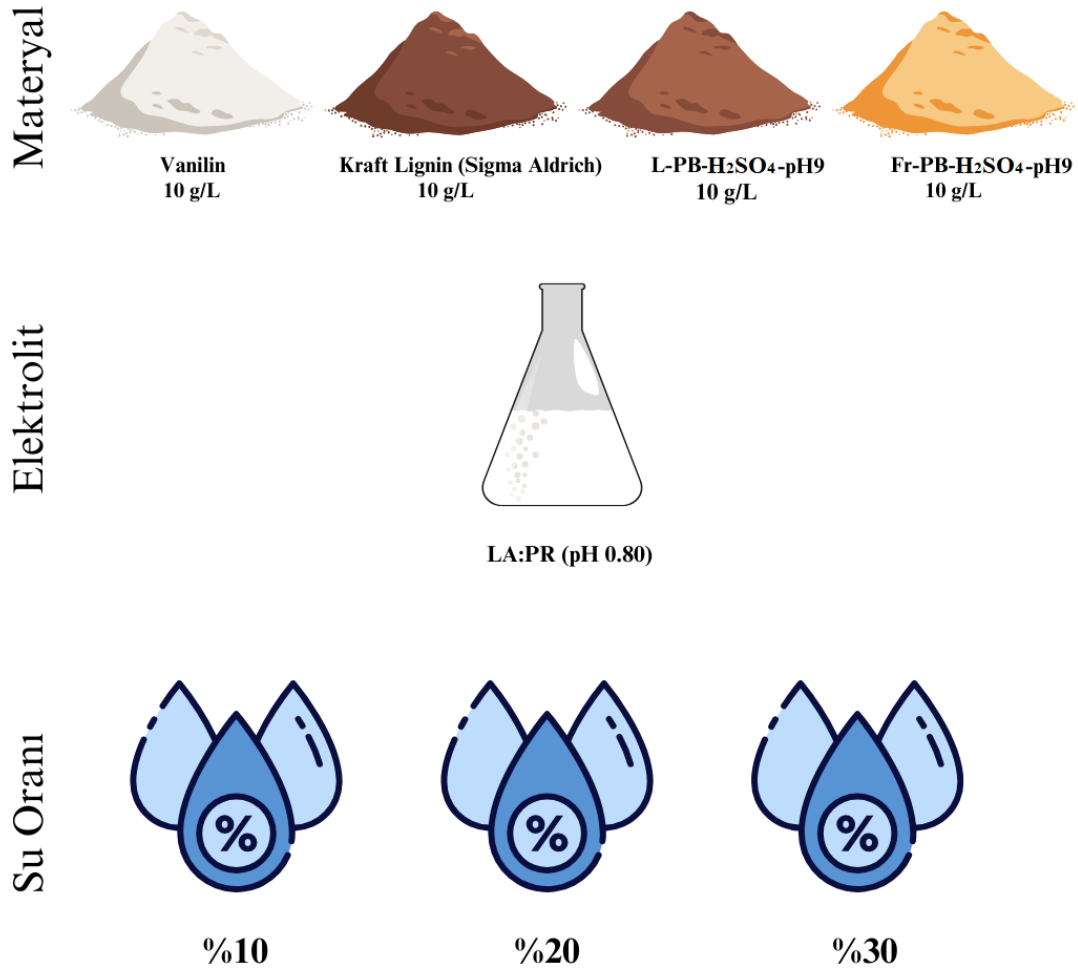
Kraft lignini ve vanilin DÖÇ ortamında, farklı konsantrasyonlarda CV taranmış ve elde edilen voltamogramlara göre en uygun konsantrasyonlar Kraft lignini için 20 g/L, vanilin için 10g/L olarak belirlenmiştir.

Kraft lignini ve vanilin örneklerine %10 su ilave edilmiş üç farklı 5 ml DÖÇ içerisinde çözündürüldükten sonra +1,8 ve -1,8 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında CV yöntemi ile 2, 5, 12, 25, 50, 80 ve 100 döngü alınacak şekilde taranmıştır.

Her tarama sonrası hücre içerisinden örnek alınıp cam viallere konarak buzdolabında saklanmıştır. Elde edilen örneklerin HPLC ile kimyasal içerik analizleri yapılmıştır.

3.2.5.3 Elektrolite Farklı Oranlarda Su İlavesinin Elektrokimyasal Analizlere Etkisi

DÖÇ'lerin genel olarak vizkoziteleri yüksek olduğundan elektrolit içerisinde ligninin daha iyi çözünmesi için DÖÇ'lere su ilave edilmesi uygun görülmüştür. Bu nedenle DÖÇ'lerin elektrolit olarak kullanımını kolaylaştırmak amacıyla %10, 20 ve 30 olmak üzere üç farklı oranda su katılmış ve en uygun su oranı belirlenmiştir. Bu denemelerde saf vanilin ve KL (Sigma-Aldrich), Fr-PB-H₂SO₄-pH9 ve L-PB-H₂SO₄-pH9 örnekleri kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6: Kullanılan materyallerin şematik gösterimi

Dört örnek ayrı ayrı üç farklı su oranı ile hazırlanan ve en iyi vanilin çözünürlüğüne sahip olan LA:PR çözeltisi içerisinde ultrasonik su banyosunda çözdürüldükten sonra 0 ile +1,5 V arasında 3 döngü olacak şekilde CV taramaları yapılmıştır.

3.2.5.4 Farklı pH Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi

Farklı pH ortamlarında CV taramaları yapılmadan önce vanilin su ortamında 18, 36, 72, 144, 288 ppm olacak şekilde 5 farklı konsantrasyonda hazırlanmış ve 0 ile +1,5 V aralığında CV taramaları yapılarak suyun vanilinin elektrokimyasal dönüşümlerine etkisi gözlemlenmiştir.

Daha önce yapılan analizlerde en iyi sonucu veren, %30 su içeren LA:PR için en uygun pH derecesinin belirlenmesi amacıyla pH ayarlamaları yapılmıştır. LA:PR'in 1 M NaOH ile pH derecesi 2, 4, 6 ve 9'a ayarlanmıştır.

Daha sonra, vanilin standartının, en yüksek vanilin içeriğine sahip olan kızılçam ve kavak siyah çözeltilerinden elde edilen lignin örneklerinin (L-PB-H₂SO₄-pH9 ve L-PT-Kontrol) farklı derişimlerde (18,36, 72, 144, 288 ppm), 0 ile +1V aralığında, 50 mV/s tarama hızında ve 3 döngü olacak şekilde CV taramaları yapılmıştır. Böylece vanilin pikinin hangi pH ortamında en düşük konsantrasyonda görülebildiği tespit edilmiştir.

3.2.5.5 Uzun Süreli Tarama Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisi

Farklı pH derecelerinin etkisi görüldükten sonra LA:PR-pH6-%30 sulu elektrolit ortamı uzun süreli CV taramaları için çalışma ortamı olarak seçilmiştir. L-PB-H₂SO₄-pH9 ve L-PT-Kontrol örnekleri LA:PR-pH6-%30 elektroliti içerisine 10 g/L olacak şekilde katılarak ve ultrasonik su banyosunda çözündürüldükten sonra 0 ile +1V aralığında, 50 mV/s tarama hızında 8 saat süreyle CV taramaları yapılmıştır. Elektrokimyasal işlem uygulanmayan kontrol örnekleri viallere alınmıştır. CV taramaları yapılan örneklerden ise her bir saatlik tarama sonunda örnek alınıp viallere toplanmıştır.

3.2.6 İstatistiksel Analizler

Gri İlişkisel Analiz yöntemi birden fazla performans özelliğinin optimizasyonunu sağlamak için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Bu çalışmada da en uygun şartların belirlenmesi için kullanılmıştır. Yöntemde uygulanan adımlar sırasıyla (Pawade ve Joshi, 2011; Khan, vd. 2012; Panda vd., 2016);

- 1) Verilerin normalizasyonu yapılarak normalleştirilmiş veriler ağırlıklandırılır. Normalize edilirken problemin ihtiyacına uygun denklem kullanır. Bu eşitlikler, Büyük-Daha İyi, Daha Küçük-Daha İyi ve Nominal Daha İyi 'dir. Çalışmada Büyük-Daha İyi (Eşitlik 1) kullanılmıştır.

$$x_i^*(k) = \frac{x_i^0(k) - \min x_i^0(k)}{\max x_i^0(k) - \min x_i^0(k)} \quad (1)$$

$i = 1, \dots, m$; $k = 1, \dots, n$, m deneysel verilerin sayısı ve n yanıtların sayısıdır. $x_i^0(k)$ orijinal diziyi belirtir, $x_i^*(k)$ veri ön işlemlerinden sonraki sırayı belirtir, $\max x_i^0(k)$ $x_i^0(k)$ 'nin en büyük değerini belirtir, $\min x_i^0(k)$ $x_i^0(k)$ 'nin en küçük değerini belirtir ve x^0 istenilen değerdir.

2) Normalize edilmiş karar matrisi oluşturulur (Eşitlik 2).

$$x_0 = (x_0(1), x_0(2) \dots, x_0(j), \dots, x_0(n)) \quad (2)$$

3) Faktörlerin veya seçeneklerin sıralama puanları eşitlik (3) hesaplanır.

$$\xi_i(k) = \frac{\Delta_{min} + \xi \Delta_{max}}{\Delta_{0i}(k) + \xi \Delta_{max}} \quad (3)$$

Burada; $0 \leq \xi \leq 1$ aralığında yer alan ξ ayırıcı katsayı veya zıtlık kontrol katsayısı olarak tanımlanır. Literatürdeki çalışmalarda yaygın olarak $\xi = 0.5$ kullanılmaktadır. Δ_{min} ve Δ_{max} , tüm karşılaştırma dizilerinin mutlak farklılıklarının (Δ_{0i}) minimum ve maksimum değerleridir (Eşitlik 4) .

$$\begin{aligned} \Delta_{0i}(k) &= |x_0(k) - x_j(k)| \\ \Delta_{min} &= \min_i \min_j \Delta_{0i}(k) \\ \Delta_{max} &= \max_i \max_j \Delta_{0i}(k) \end{aligned} \quad (4)$$

4) Gri ilişkisel derece hesaplanır. Eğer karar matrisindeki kriterlerin önem dereceleri eşit düzeyde ise Eşitlik 5 yardımıyla gri ilişkisel derece (Γ_{0i}) bulunur.

$$\Gamma_{0i} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \xi_i(k) \quad (5)$$

Bu çalışmada HPLC ve GC-MS analizleri sonucunda elde edilen verilerin Gri İlişkisel

Analiz yöntemi kullanılarak istatistik analizleri yapılmıştır. Farklı çözücülerin etkisine ait verilerin analizleri haricindeki tüm analizlerde kriterlerin ağırlıklandırma işlemi ağırlıklar toplamı (W)=1 olacak şekilde yapılmıştır. Çalışmada vanilinin öncelikli olması nedeniyle vanilin kriterinin ağırlıklandırılması diğerlerine göre yüksek tutulmuştur. Ayırıcı (distinguish) katsayısı tüm analizlerde literatürde yaygın kullanılan $\zeta=0,5$ olarak alınmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Siyah Çözelti Karakterizasyonuna Ait Bulgular

Laboratuvar koşullarında elde edilen siyah çözeltilerin pH dereceleri, yoğunlukları, vizkoziteleri belirlenmiş ve iki türe ait ölçümlerin birbirine çok yakın sonuçlar verdiği tespit edilmiştir (Tablo 4.1).

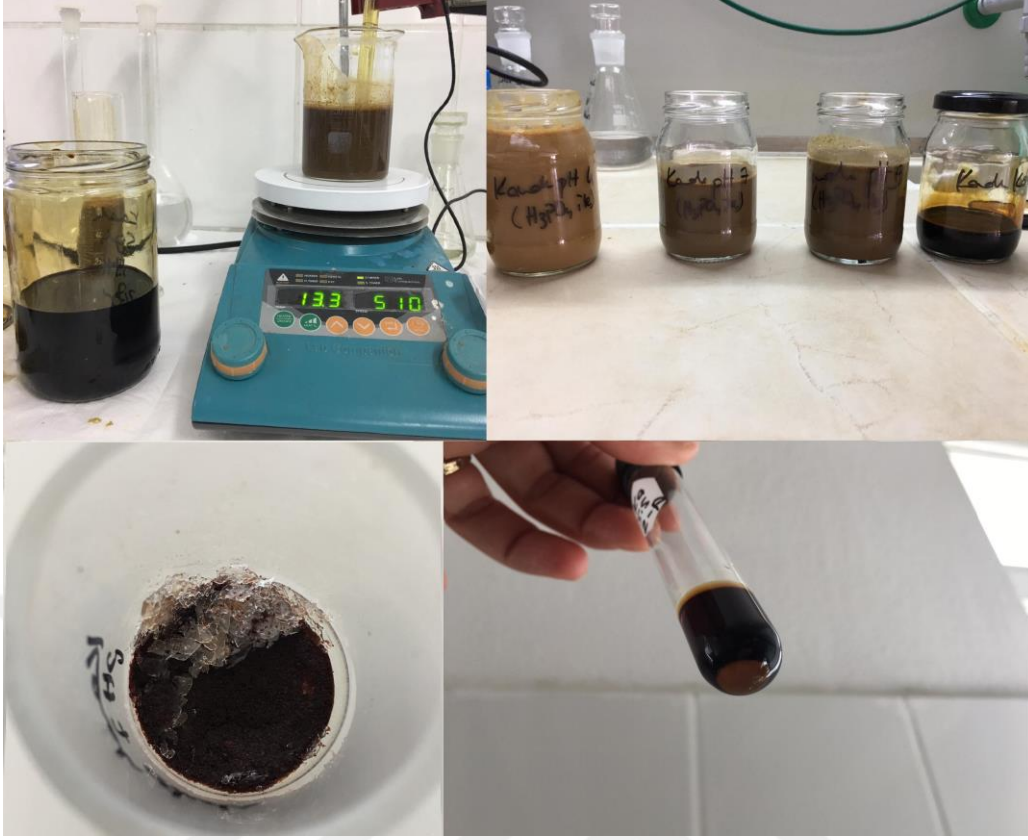
Tablo 4.1: Hazırlanan siyah çözeltilerin karakteristik özellikleri

Parametreler	<i>Pinus brutia</i> Ten. (PB)	<i>Populus tremula</i> L. (PT)
pH	14	14
Yoğunluk (g cm ⁻³)	1,11	1,10
Vizkozite (cP)	1,80	1,89

Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, siyah çözeltinin pH derecesinin 12-14, yoğunluğunun 0,94-1,10 g cm⁻³, vizkozitesinin ise 2-3,1 cP aralığında değiştiği görülmüştür (Sun vd., 1999; Cardoso vd., 2009; Andreuccetti vd., 2011; Oliveira vd., 2018; Ela vd., 2020). Elde edilen değerler literatürle uyumlu bulunmuştur.

4.1.1 pH Ayarlamalarında Kullanılan Asitlerin Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait Bulgular

Farklı asitlerle (H₃PO₄, H₂SO₄, HCl) pH dereceleri ayarlanan siyah çözelti örneklerinde renk açılması, çözelti viskozitesinin artması, H₂S salınımı ve tuzlaşma gibi değişimler gözlemlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Farklı pH derecelerinde siyah çözeltide meydana gelen değişimler.

Çözeltilerin renginde açılma meydana gelmesi çözeltide baskın olarak bulunan ligninin çözeltiliye eklenen asidin etkisi ile molekül ağırlığının azalmasından kaynaklanmaktadır (Ela vd., 2020). Ayrıca pH derecesinin azalmasıyla birlikte çözelti içerisinde çözünür halde bulunan lignin, hemiselülozlar ve tuzlar çökmeye başlar ve çözeltinin viskozitesinin artmasına neden olmuştur. Asitle çöktürme işlemi sırasında CO_2 ve H_2S gibi zararlı gazların açığa çıkması daha önce yapılan çalışmalarda da karşılaşılmış bir durumdur (Namane vd., 2016; Da Silva vd., 2020).

4.1.2 pH Ayarlamaları Yapılan Siyah Çözeltilerin Viskozite Değerlerine Ait Bulgular

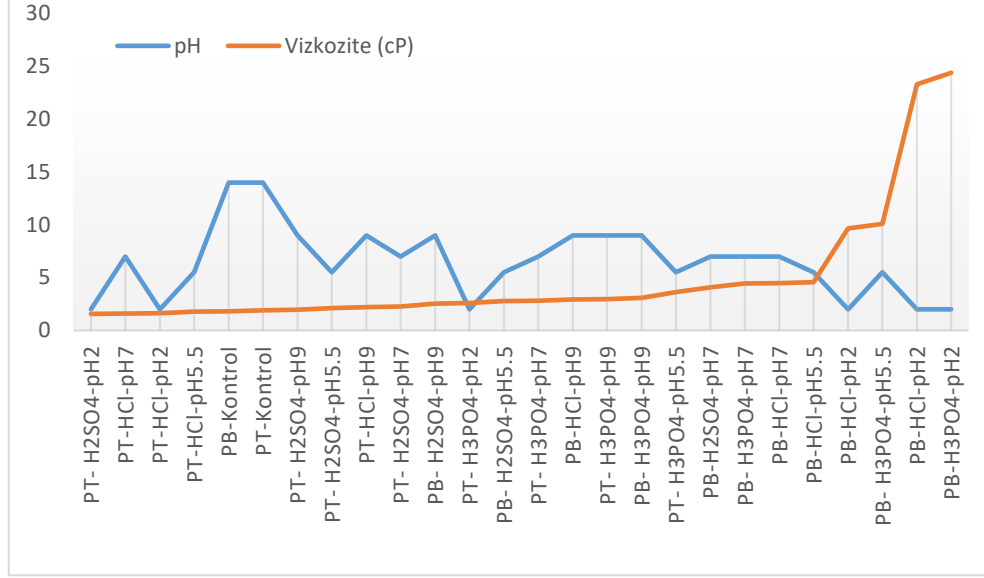
Siyah çözeltilerde genel olarak katı madde konsantrasyonu %55-70 arasında değişmektedir (Demirbaş, 2002). Derişim, molar ağırlık ve moleküler diziliş siyah çözeltinin akışkanlığı üzerine direkt etki etmektedir (Cardoso vd., 2009). Siyah çözelti içeriğinde lignin ve polisakkarit miktarının yüksek olması viskoziteyi artırır. Çünkü lignin ve polisakkaritler, yüksek molar kütleli, amorf ve hacimli moleküller halinde kümelenebilirler (Frederick,

1997). Tablo 4.2 incelendiğinde en yüksek vizkoziteye sahip örneklerin PB örnekleri olduğu görülmektedir.

Tablo 4.2: Farklı pH derecelerindeki siyah çözeltilerin vizkoziteleri

No	Örnek adı	Sıcaklık (°C)	Vizkozite (cP)
1	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH2	17	24,4
2	SÇ-PB-HCl-pH2	11,4	23,3
3	SÇ-PB- H ₃ PO ₄ -pH5.5	19,7	10,1
4	SÇ-PB-HCl-pH2	15,4	9,65
5	SÇ-PB-HCl-pH5.5	17,2	4,58
6	SÇ-PB-HCl-pH7	15,4	4,47
7	SÇ-PB- H ₃ PO ₄ -pH7	18,6	4,44
8	SÇ-PB-H ₂ SO ₄ -pH7	13,7	4,09
9	SÇ-PT- H ₃ PO ₄ -pH5.5	19,8	3,62
10	SÇ-PB- H ₃ PO ₄ -pH9	18,3	3,09
11	SÇ-PT- H ₃ PO ₄ -pH9	18,8	2,98
12	SÇ-PB-HCl-pH9	17,4	2,94
13	SÇ-PT- H ₃ PO ₄ -pH7	18,8	2,81
14	SÇ-PB- H ₂ SO ₄ -pH5.5	15,1	2,79
15	SÇ-PT- H ₃ PO ₄ -pH2	19,8	2,6
16	SÇ-PB- H ₂ SO ₄ -pH9	16,7	2,53
17	SÇ-PT- H ₂ SO ₄ -pH7	19,8	2,27
18	SÇ-PT-HCl-pH9	19,9	2,21
19	SÇ-PT- H ₂ SO ₄ -pH5.5	19,6	2,13
20	SÇ-PT- H ₂ SO ₄ -pH9	19,8	1,98
21	SÇ-PT-Kontrol	12	1,89
22	SÇ-PB-Kontrol	19,4	1,8
23	SÇ-PT-HCl-pH5.5	19,3	1,79
24	SÇ-PT-HCl-pH2	19,3	1,62
25	SÇ-PT-HCl-pH7	19,8	1,59
26	SÇ-PT- H ₂ SO ₄ -pH2	18,8	1,57

Kullanılan asidin vizkoziteye etkisine bakıldığında ise H₃PO₄ ile pH derecesi ayarlanan örneklerin diğer iki asitle ayarlananlara göre vizkozitelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. PB örneklerinde genel olarak pH derecesi azaldıkça vizkozite artarken PT örneklerinde bu durum söz konusu değildir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: Farklı pH derecelerinde elde edilen siyah çözelti örneklerinin pH-viskozite grafiği

Llamas vd. (2007) yaptıkları çalışmada, siyah çözeltinin viskozitesini düşürme özelliği olan katkı maddelerinin düşük molekül ağırlığına, yüksek kaynama noktasına sahip özellikte olduklarını belirtmişlerdir. Viskozite ölçümleri sonucuna göre en düşük molekül ağırlığına sahip olan HCl (36,46 g/mol) ve en yüksek kaynama noktasına sahip H₂SO₄ (337 °C) asitleri ile, H₃PO₄'e kıyasla daha düşük viskoziteye sahip çözeltiler elde edilemesi Llamas vd.'nin (2007) çalışma sonuçlarını desteklemektedir.

Lourençon vd. (2015) yaptıkları çalışmada, farklı pH derecelerinde elde edilen siyah çözelti ligninlerinin elemental analizini yapmışlar ve kükürt miktarının pH düştükçe arttığını gözlemlemişlerdir. Yapraklı ağaçlarda pH 9 da elde edilen kükürt miktarının (%2,5), pH 1'de 2 katına (%5) çıktığı, iğne yapraklı ağaçta ise pH 9 da elde edilen miktarın (%2,4) pH 1'de 10 katına (%24,6) çıktığı tespit edilmiştir. Bu durum pH derecesi düştükçe ligninle beraber tuzların da çöktüğünün bir göstergesidir. Yapraklı ağaç siyah çözeltisinde tuzlar çözeltide daha fazla kalırken iğne yapraklılarda pH'ın etkisiyle daha fazla çökelmektedir. Bu bilgi de PT siyah çözeltilerinin viskozitesinin daha düşük olmasının sebebinin kalıntı alkali konsantrasyonundan kaynaklandığını desteklemektedir. NaOH'ın siyah çözeltiye kazandırdığı Na⁺ katyonunun konsantrasyonu yüksek olduğunda polimer yapılarıdaki elektrostatik itici kuvvetler perdelenir, zincirler çöker ve bu durum viskoziteyi azaltır (Samanta vd., 2010; Melro vd., 2020). Buna ilave olarak siyah çözeltideki OH⁻ konsantrasyonunun artması da çözelti viskozitesinin azalmasına neden olmaktadır (Melro vd.,

2020). Buradan da PT siyah çözeltisinin OH⁻ konsantrasyonunun PB siyah çözeltisine kıyasla daha yüksek olduğu sonucuna varılmaktadır.

4.1.3 Kalitatif ve Kantitatif Analizlere Ait Bulgular

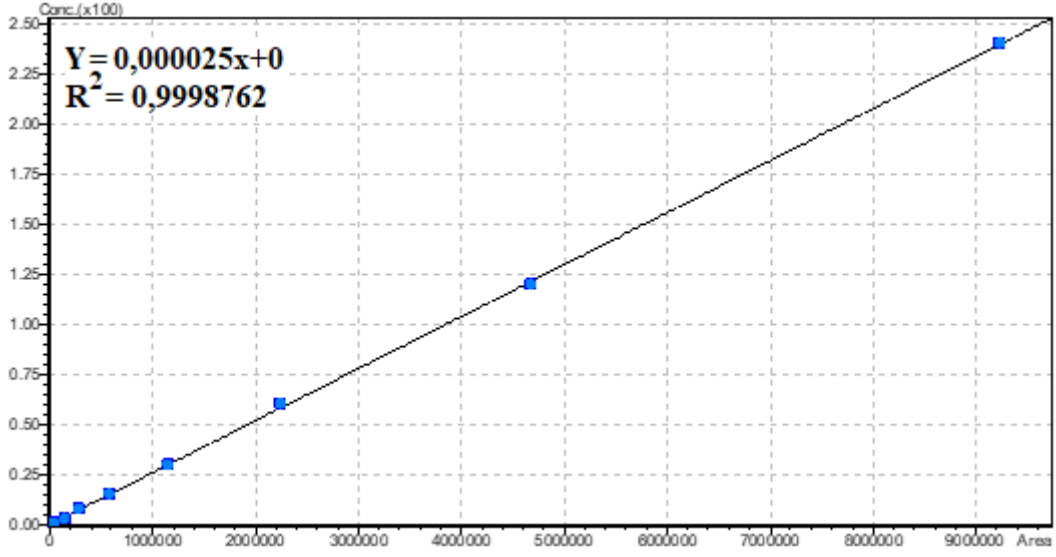
Farklı çözücü, farklı asit ve pH uygulamaları yapılan örneklerle ait kimyasal içerikler HPLC ve GC-MS ile detaylı olarak ayrı ayrı ele alınmıştır.

4.1.3.1 Sıvı-sıvı Ekstraksiyon İşlemlerinde Kullanılan Çözücülerin Etkisine Ait Bulgular

Diklormetan (DM), toluen (T) ve kloroform (C) gibi apolar yapıdaki çözücüler kullanılarak yapılan sıvı-sıvı ekstraksiyonda siyah çözelti içerisindeki fenolik yapıdaki bileşiklerin geri kazanımı için uygun çözücünün belirlenmesi amaçlanmıştır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonlarda çözücü seçimi önemli bir faktördür. Bu noktada faz oluşturabilmesi (karışmamış), hedef madde grubuna afinitesi, toksisitesi, kolay temin edilebilirliği ve maliyeti gibi kriterler çözücü seçimini etkilemektedir. Hegzan, toluen gibi hidrokarbonlar, diklormetan, kloroform gibi klorlu çözücüler ve dietil eter gibi eterler yaygın kullanılan karışmayan çözücülerdir. Dikkate alınması gereken önemli bir faktör de afinitedir. Etkili bir ekstraksiyon için hedef bileşiklere karşı çözücünün yüksek afiniteye sahip olması gerekir. Afinité çözücü moleküllerinin polarite, molekül yapısı ve fonksiyon gruplarından etkilenmektedir (Todd, 2014).

Bilindiği üzere siyah çözelti fenolik bileşikler, polisakkaritler, reçine asitleri, organik asitler, vb. gibi çok farklı kimyasal madde grupları içermektedir. Bu karmaşık yapı içindeki hedef maddeleri tespit etmek amacıyla bu bölümde farklı çözücülerin performansları ele alınmıştır. Bu doğrultuda HPLC analizlerinde hedef maddelerin miktar tayinlerinin yapılması ve alıkonulma sürelerinin belirlenmesi amacıyla epigallokateşin-3-galat (EG), benzoik asit (BA), luteolin (L) fumarik asit (FA), t-ferulik asit (TA), t-resveratrol (TR), şiringaldehit (S), şiringik asit (SA), kafeik asit (KA) standartları ile 8 farklı konsantrasyonda (0,9, 3, 7,5, 15, 30, 60, 120 240 mg/L) hazırlanan standart madde karışımları ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 4.3).



(R^2 = Korelasyon katsayısı)

Şekil 4.3: HPLC analizlerinde madde miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi

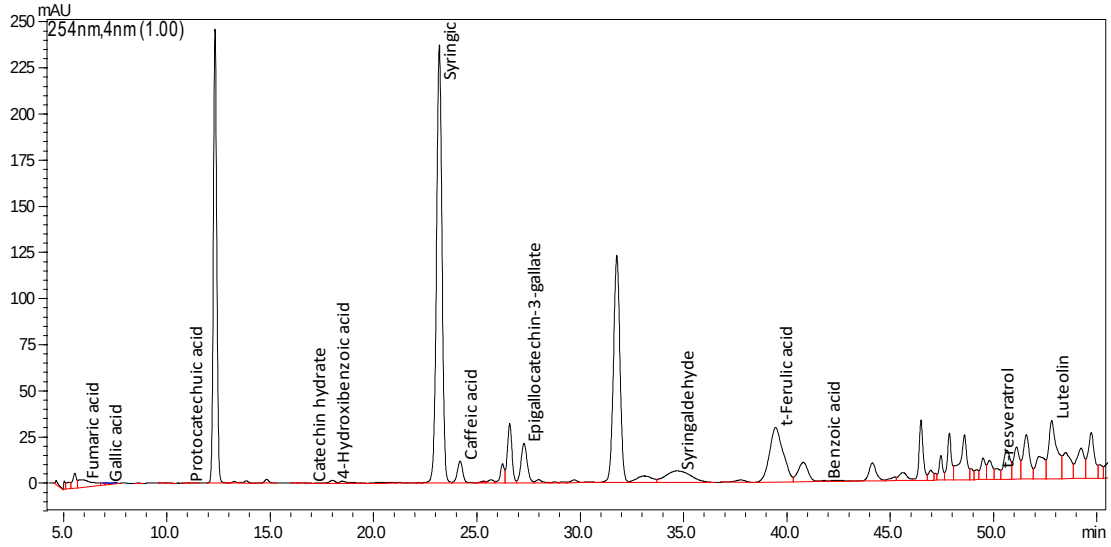
HPLC analizi sonuçları incelendiğinde, PB siyah çözeltisinde şiringaldehit (83,01-420,86 mg/L) ve şiringik asidin (45,14-90,44 mg/L), PT siyah çözeltisinde ise şiringaldehit (24,78-286,48 mg/L) ve kafeik asidin (16,09-91,45 mg/L) ana bileşenler olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3: Farklı pH’larda, farklı çözücülerle elde edilen siyah çözeltilerin HPLC analizleri (mg/L)

Ağaç türü	pH	Bileşik	FA	SA	KA	EG	S	TFA	BA	TR	LU
		Çözücü									
PB	5.5	DM	12,60	73,73	3,56	3,09	94,48	23,13	-	1,91	10,45
		C	9,43	58,57	1,88	-	420,04	-	26,50	7,03	9,57
		T	5,05	56,35	1,71	-	420,86	-	27,02	-	1,77
	7	DM	25,74	90,44	3,98	25,84	97,34	26,89	-	0,90	10,15
		C	44,44	40,63	0,19	-	279,13	-	15,49	1,27	4,97
		T	7,54	54,03	0,62	-	-	-	23,53	-	0,66
	8.5	DM	11,91	72,62	3,61	-	83,01	21,69	-	-	6,00
		C	44,95	45,14	0,68	-	344,31	-	17,86	1,17	4,30
		T	8,41	-	1,22	-	288,81	-	25,33	-	0,95
PT	5.5	DM	10,67	-	91,45	58,37	286,48	7,32	15,33	38,30	31,24
		C	-	-	32,78	-	-	5,03	20,46	18,21	13,80
		T	7,72	-	66,42	-	-	9,98	24,73	6,01	1,53
	7	DM	10,45	-	-	47,85	212,37	12,78	5,58	29,97	17,65
		C	42,02	-	18,08	-	63,68	2,39	8,06	11,97	5,67
		T	7,38	-	45,28	-	-	7,49	10,62	3,71	17,86
	8.5	DM	9,86	-	-	19,06	88,58	1,95	1,68	6,10	4,12
		C	38,80	-	16,09	-	24,78	2,04	6,16	6,10	3,23
		T	8,51	-	41,65	-	-	6,96	8,59	2,58	17,76

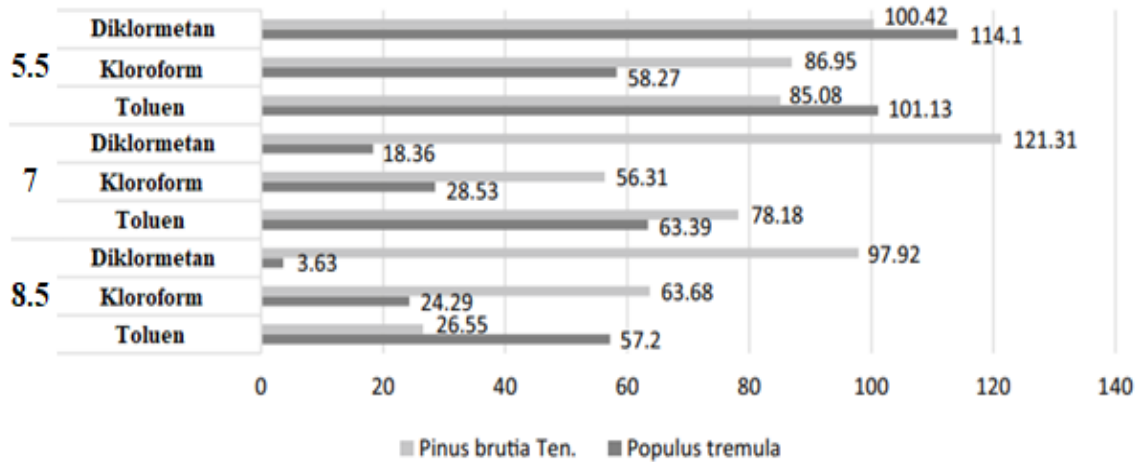
(DM: Diklormetan, C: Kloroform, T: Toluen, FA: Fumarik asit, SA: Şiringik asit, KA: Kafeik asit, EG: Epigallokateşin-3-galat, S: Şiringaldehit, TFA: t-Ferulik asit, BA: Benzoik asit, TR: t-Resveratrol, LU: Luteolin)

Toplam fenolik asit (şiringik asit, kafeik asit, t-ferulik asit ve benzoik asit) miktarları karşılaştırıldığında ise en iyi koşullara sahip örneğin PB-pH 7-diklormetan olduğu görülmüştür ve bu örneğe ait HPLC spektrumu Şekil 4.4’te verilmiştir. %27,33 lignin içeren PB’nin (Kılıç vd., 2010) %16,69 lignin içeren PT’ye (Gülsoy ve Tüfek, 2013) kıyasla fenolik asitlerce daha zengin olması beklenen bir durumdur.



Şekil 4.4: PB-pH 7 Diklormetan örneğine ait HPLC spektrumu

Kumar vd. (2018) kloroform, diklormetan ve n-bütanol kullanarak ligninin sıralı ekstraksiyonunda guayasil ünitesi miktarı, molekül ağırlığı ve termal stabilitesi yönünden incelemişler ve kloroforma kıyasla diklormetanın daha iyi sonuçlar verdiğini belirtmişlerdir. Bu çalışmada PB ve PT siyah çözeltisi örneklerinde fenolik asit verimi en yüksek verimle (121,31 mg/L ve 114,1 mg/L) DM ile elde edilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: Fenolik asit miktarları (mg/L)

Siyah çözeltide stilbenlerin oluşumu, kraft pişirmesi sırasında fenilkumaran ünitelerindeki α -aril eter bağlarının kopması sonucu β -5 tipi stilbenlerin ortaya çıkmasından

kaynaklanmaktadır (Liitia vd., 2003). Ayrıca hidroksistilbenler β -1 tipi olarak lignin biyosentezinde yer alabildikleri için orijinal lignin yapısının bir parçası olabilirler (del Río vd., 2020; Suota vd., 2021). Bu çalışmada her iki ağaç türü örneklerinde de stilben (t-resveratrol) ve flavanoidlere (Luteolin ve epigallokateşin-3-galat) rastlanmış olup PT-pH 5.5-diklormetan örneğinde bu maddeler için en yüksek verimleri (sırayla: 38,30 mg/L, 31,24 mg/L, 58,37 mg/L) sağlanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda, söğüt akasya ve kavak odunlarının ekstraktif madde içeriği incelendiğinde, yapraklı ağaçların budak kısımlarında flavonoidlerin ana bileşenler olarak tespit edildiği bildirilmiştir (Kebbi-Benkeder vd., 2015).

Daha önce yapılan çalışmalarda;

- pH değerinin siyah çözeltiden ekstrakte edilen fenolik madde miktarları üzerinde doğrusal bir etkisinin olmadığı (Faustino vd., 2010; Santos vd., 2014);
- Siyah çözeltiden monoaromatik bileşikler elde etmek için farklı organik çözücülerin (etil asetat, dietil eter, diklorometan ve aseton) etkisi test edildiğinde solvent polaritesi ne kadar yüksekse ekstraksiyon veriminin o kadar yüksek olduğu (Navas vd., 2021);
- Siyah çözeltiden manoolün geri kazanımı sırasında çözücü olarak diklorometanın kullanılmasının en iyi sonuçları verdiği (Sun vd., 2016);
- Metoksifenollerin sıvı-sıvı ekstraksiyonu için metil-*tert*-bütil-eter, metil-izo-bütil-eton, hegzan ve diklorometanın ekstraksiyon etkinliğini karşılaştırıldığında diklorometan ile en iyi verimin elde edildiği (Mante vd., 2019) bildirilmiştir.

Bu çalışmada da polaritesi yüksek olan diklorometan (3,1) ve kloroformun (4,1), toluene (2,4) göre daha iyi ekstraksiyon verimine sahip olduğu ve diklorometanın değerli kimyasalların ekstrakte edilmesi için en uygun çözücü olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.4). Çözünürlük parametreleri aynı olduğunda, küçük moleküllü solventlerin polimerleri çözme olasılığı daha büyük molekül yapıları solventlere göre daha yüksektir. Bunun nedeni küçük-molekül yapıları çözücülerin polimerlere, özellikle de sterik engelle sahip büyük molekül yapıları polimerlere yaklaşabilme olasılığının daha yüksek olmasıdır (Ma vd., 2024). Bu durum, daha düşük molekül ağırlığına sahip olan diklorometanın (84,93 g/mol) lignin türevi bileşikler çözmede, kloroform (119,38 g/mol) ve toluene (92,14 g/mol) göre daha uygun bulunmasını açıklamaktadır.

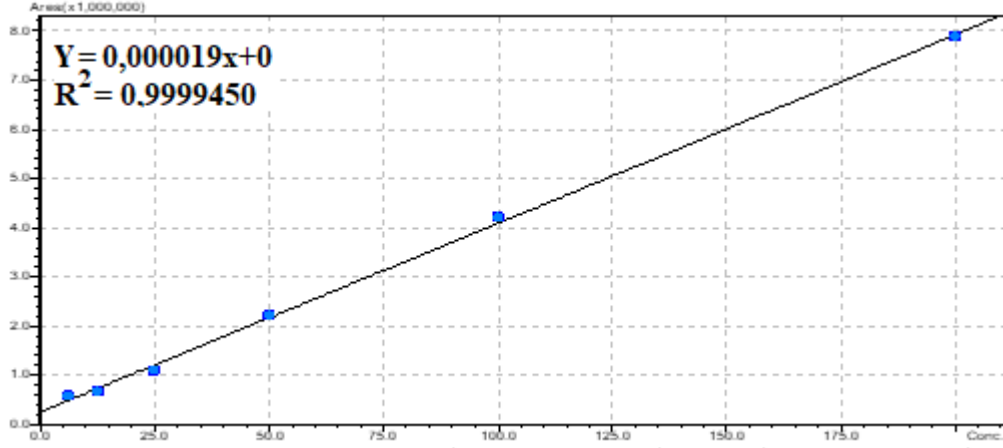
Tablo 4.4: Farklı pH derecelerinde (5.5, 7, 8.5), farklı çözücülerle (kloroform, diklormetan, toluen) elde edilen siyah çözeltilerin HPLC analizleri (mg/L)

Madde	Ağaç türü	pH	Çözücü
Fumarik asit	PB	8.5	Kloroform
Şiringik asit	PB	7	Diklormetan
Kafeik asit	PT	5.5	Diklormetan
Epigallokateşin-3-galat	PT	5.5	Diklormetan
Şiringaldehit	PB	5.5	Toluen
t-ferulik asit	PB	7	Diklormetan
Benzoik asit	PB	5.5	Toluen
t-resveratrol	PT	5.5	Diklormetan
Luteolin	PT	5.5	Diklormetan

4.1.3.2 Farklı Asitlerle Yapılan pH Ayarlamalarının Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait HPLC Analizi Bulguları

Siyah çözelti farklı amaçlar için asitlerle muamele edilir. Bu amaçlar; lignini uzaklaştırmak, kimyasalların geri kazanımını geliştirmek, atık su arıtımını optimize etmek ve çevresel etkileri yönetirken genel süreç verimliliğini artırmak şeklinde tanımlanabilir. Kullanılan asit türlerinin ortama kattığı spesifik iyonlar nedeniyle siyah çözeltinin kimyasal bileşimi değişir ve geri kazanım süreçleri etkilenir. Sülfatlar, klorürler, nitratlar ve fosfatların herbirinin çökelme, korozyon ve kimyasal geri kazanım noktasında farklı etkileri vardır (Dominguez-Robles vd., 2016; Pola vd., 2022). Bu etkileri anlamak siyah çözeltinin geri kazanılmasını optimize etmek için önemlidir. Bu bağlamda tez kapsamında üç farklı asit (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

Farklı asidik ortamlarda siyah çözelti içeriğindeki değerli maddelerin miktarlarındaki değişimleri hesaplayabilmek için, vanilin (V), şiringaldehit (S), p-hidroksibenzoik asit (PHBA), protokateşik asit (PA), kafeik asit (KA), şiringik asit (SA) standartları ile 5 farklı konsantrasyonda (0,4, 5, 50, 100, 300 mg/L) hazırlanan standart madde karışımları ile kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 4.6).



(R= Korelasyon katsayısı)

Şekil 4.6: pH ayarlamalarının etkisi üzerine yapılan HPLC analizlerinde madde miktarı hesaplamalarında kullanılan kalibrasyon eğrisi

Siyah çözelti örneklerinin kimyasal içerikleri incelendiğinde tespit edilen bileşikler büyükten küçüğe p-hidroksibenzoik asit (819,5 mg/L), vanilin (467,7 mg/L), şiringaldehit (438,08 mg/L), şiringik asit (228,5 mg/L), kafeik asit (171,6 mg/L) ve protokateşik asit (20,8 mg/L) şeklinde sıralanmaktadır. Vanilin (H_2SO_4 -pH9) ve protokateşik asit (H_3PO_4 -pH9) en yüksek verimle PB örneklerinde, p-hidroksibenzoik asit (H_3PO_4 -pH9), şiringaldehit (H_2SO_4 -pH9), şiringik asit (H_2SO_4 -pH9) ve kafeik asit (Kontrol) bileşikleri ise PT örneklerinde en yüksek verimle tespit edilmiştir.

Tian vd. (2016) yaptıkları çalışmada iğne yapraklı ağaç lignininin %90-95 guayasil, %5-10 şiringil ünitelerinden oluştuğu, yapraklı ağaç lignininin ise %50 guayasil, %50 şiringil ünitelerinden oluştuğunu bildirmişlerdir. PT siyah çözeltisinde şiringil tipi bir bileşik olan şiringaldehitin PB siyah çözeltisine oranla daha yüksek miktarlarda tespit edilmesi bu bilgileri doğrulamaktadır.

Tablo 4.5 incelendiğinde PT örneklerinde asit ilavesinin özellikle p-hidroksi benzoik asit miktarını kontrol örneğine kıyasla artırdığı görülmektedir. Ancak, bu artış H_2SO_4 ve H_3PO_4 örneklerinde pH 2 olduğunda tersine yönde ilerleyerek kontrol örneğine kıyasla %50 oranında p-hidroksi benzoik asidin azaldığını göstermektedir.

Benzer azalmaların yine PT örneğindeki diğer bileşikler (vanilin, şiringaldehit, şiringik asit, kafeik asit ve protokateşik asit) için de her iki asidin pH 2 olduğu koşullarda tespit edilmiştir.

PB örneklerinde ise bu tarz bir ilişki gözlemlenmemiştir. Bu durum, iğne yapraklı ağaçlardaki ekstraktif madde (reçine asitleri vb.) miktarının fazla olması ve lignin kompozisyonunun farklılığından kaynaklı olarak, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlara ait siyah çözeltilerin asitlerle farklı reaksiyonlar verebileceğini göstermektedir.

Farklı asitler kendi içerisinde değerlendirildiğinde özellikle pH 2 olduğu durumda PT örneği için tüm bileşiklerde verimin $HCl > H_2SO_4 > H_3PO_4$ şeklinde doğrusal bir azalma gösterdiği tespit edilmiştir. PB örneğinde ise aynı pH derecesinde anlamlı bir farklılık gözlemlenmemiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5: Siyah çözeltisi HPLC analizi sonuçları (mg/L)

	PA	KA	SA	V	S	PHBA
PT Kontrol	20,4	171,6	195,2	254,7	413,61	360,7
PT-HCl-pH9	8,9	0	192,3	144,3	159,5	665
PT-HCl-pH7	9,3	15,84	199,90	170,6	213,76	679,1
PT-HCl-pH5.5	3,4	27,1	206	162,8	225,30	668,9
PT-HCl-pH2	8	37,1	91,7	84,7	121,47	429,3
PT-H ₂ SO ₄ -pH9	19,1	45,2	228,5	251	438,08	711,4
PT-H ₂ SO ₄ -pH7	3,7	18,7	202,4	199,2	280,40	686
PT-H ₂ SO ₄ -pH5.5	7,5	44,4	173,9	152	199,9	674,9
PT-H ₂ SO ₄ -pH2	4,7	15,7	35,9	33,6	52,39	179,1
PT-H ₃ PO ₄ -pH9	10,4	17,9	209,7	167,1	179,14	819,5
PT-H ₃ PO ₄ -pH7	11,8	48,5	186,8	179,6	268,71	720,9
PT-H ₃ PO ₄ -pH5.5	15,2	48,2	145,4	125,8	153,26	642,9
PT-H ₃ PO ₄ -pH2	3,5	14,4	29,7	25,8	37,31	166,4
PB Kontrol	9,9	47,7	28,2	375,1	0	0
PB-HCl-pH9	0	49,1	17,4	287,4	46,78	2,6
PB-HCl-pH7	1,9	18,7	15,6	204,7	0	4,7
PB-HCl-pH5.5	8,3	48	12	128,6	4,02	8,4
PB-HCl-pH2	7,4	34,1	8,4	82,3	3,18	5,7
PB-H ₂ SO ₄ -pH9	20,8	36,5	24,9	467,7	14,30	8
PB-H ₂ SO ₄ -pH7	3,9	21,4	5,6	68,9	4,52	3,8
PB-H ₂ SO ₄ -pH5.5	9,8	66,5	15,5	140,1	7,67	10
PB-H ₂ SO ₄ -pH2	7,5	31,8	5,3	55,5	3,18	2,9
PB-H ₃ PO ₄ -pH9	30	67,2	23,6	418	10,03	12,8
PB-H ₃ PO ₄ -pH7	15,6	53,9	38,4	65	6,03	15
PB-H ₃ PO ₄ -pH5.5	10,3	56,2	12,1	92,2	10,13	9
PB-H ₃ PO ₄ -pH2	10,7	39,7	6,1	87,6	2,71	5,2

(PHBA: p-hidroksibenzoik asit, V: vanilin, Ş:Şiringaldehit, ŞA: şiringik asit, KA: kafeik asit, PA: protokateşik asit)

HPLC analiz sonuçlarından elde edilen verilerle oluşturulan toplam fenolik miktarları incelendiğinde ise en yüksek verime sahip örneğin PT-H₂SO₄-pH9 (1693,28 mg/L) örneği en düşük verimin PB-H₃PO₄-pH5.5 (108,12 mg/L) örneğinde olduğu görülmüştür (Tablo 4.6);

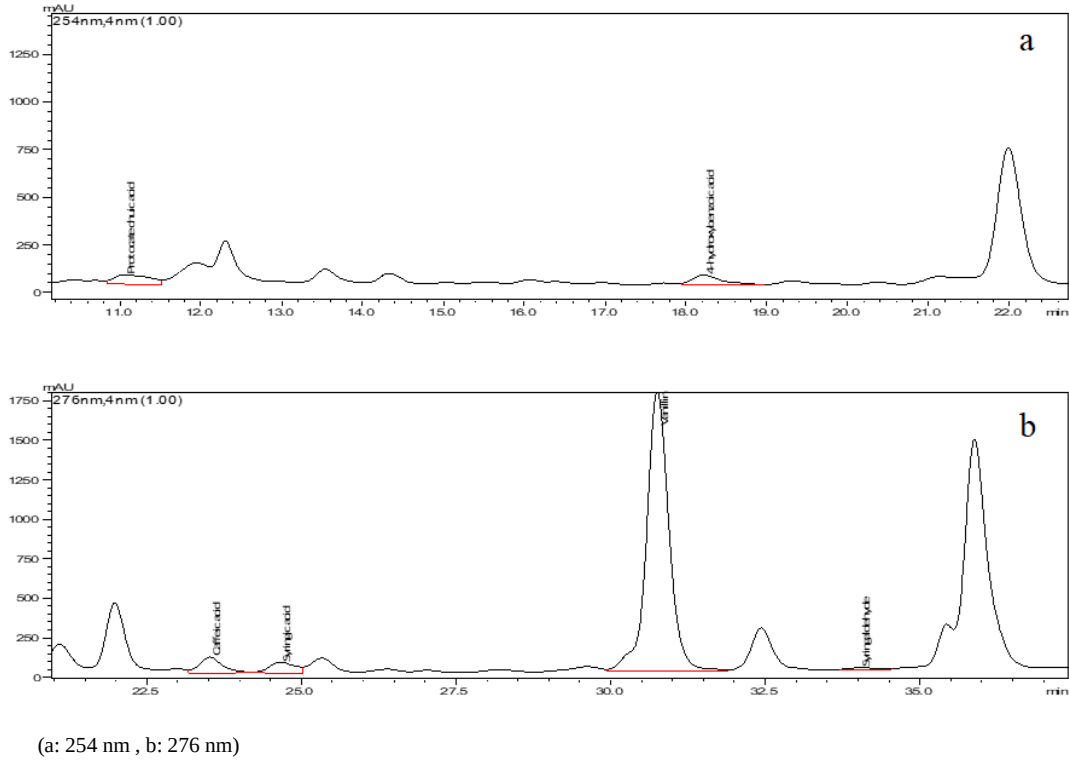
Tablo 4.6: Siyah çözelti örneklerinin toplam fenolik miktarları (mg/L)

Materyal	Toplam Fenolik asit (PA+ŞA+KA+PHBA)	Toplam Fenolik aldehit (V+Ş)	Toplam Fenolik
PT-H ₂ SO ₄ -pH9	1004,2	689,08	1693,28
PT-H ₃ PO ₄ -pH7	968	448,31	1416,31
PT Kontrol	747,9	668,31	1416,21
PT- H ₃ PO ₄ -pH9	1057,5	346,24	1403,74
PT-H ₂ SO ₄ -pH7	910,8	479,6	1390,4
PT-HCl-pH5.5	905,4	388,1	1293,5
PT-HCl-pH7	904,14	384,36	1288,5
PT-H ₂ SO ₄ -pH5.5	900,7	351,9	1252,6
PT-HCl-pH9	866,2	303,8	1170
PT-H ₃ PO ₄ -pH5.5	851,7	279,06	1130,76
PT-HCl-pH2	566,1	206,17	772,27
PB-H ₂ SO ₄ -pH9	90,2	482	572,2
PB-H ₃ PO ₄ -pH9	133,6	428,03	561,63
PB Kontrol	85,8	375,1	460,9
PB-HCl-pH9	69,1	334,18	403,28
PT-H ₂ SO ₄ -pH2	235,4	85,99	321,39
PB-H ₂ SO ₄ -pH2	47,5	58,7	106,2
PT-H ₃ PO ₄ -pH2	214	63,11	277,11
PB-H ₂ SO ₄ -pH5.5	101,8	147,77	249,57
PB-HCl-pH7	40,9	204,7	245,6
PB-HCl-pH5.5	76,7	132,62	209,32
PB-H ₃ PO ₄ -pH7	122,9	71,03	193,93
PB-H ₃ PO ₄ -pH5.5	87,6	102,33	189,93
PB-H ₃ PO ₄ -pH2	61,7	90,31	152,01
PB-HCl-pH2	55,6	85,48	141,08
PB-H ₂ SO ₄ -pH7	34,7	73,42	108,12

(PHBA: p-hidroksibenzoik asit, V: vanilin, Ş:Şiringaldehit, ŞA: şiringik asit, KA: kafeik asit, PA: protokateşik asit)

Siyah çözeltiden değerli maddelerin eldesi üzerine yapılan çalışmalarda genellikle vanilin ve şiringaldehit bileşikleri üzerine yoğunlaşmıştır (Araujo, 2008, Costa, 2017, Mota vd., 2020, Tarigan ve Ebrahimi, 2024). Vanilin iğne yapraklı ağaç lignininin, şiringaldehit ise yapraklı ağaç lignininin oksidasyonu sonucu oluşan ana aldehitler olmasıdır (Gomes, 2019).

Bu çalışmada da vanilin ve şiringaldehit p-hidroksibenzoik asitten sonra en yüksek verimle elde edilen bileşiklerdir ve en yüksek verimle PB-H₂SO₄-pH9 örneğinde elde edilmiştir. Ayrıca HPLC analizlerinde, PA ve PHBA 254 nm dalga boyunda, KA, SA, S ve V ise 276 nm dalga boyunda en iyi şekilde tespit edilmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: En yüksek vanilin içeriğine sahip PB-pH 9 H₂SO₄ örneğinin HPLC spektrumu

Şiringaldehit ve p-hidroksibenzoik miktarları PB siyah çözeltisinde istenilen miktarlarda tespit edilemediğinden her iki ağaç türünün siyah çözeltisinde de yüksek oranlarda elde edilen vanilin, çalışmanın ana hedef maddesi olarak seçilmiştir.

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

Farklı asitlerle farklı pH derecelerinde hazırlanan siyah çözeltilerin HPLC analizlerinden elde edilen veriler ile Gri İlişkisel Analiz Yöntemi kullanılarak yöntem optimizasyonu yapılmıştır. İstatistiksel analizler sonucunda PB-H₂SO₄-pH9 örneği değerli bileşiklerin eldesi için en uygun ortam olarak belirlenmiştir (Tablo 4.7). PT-H₃PO₄-pH2 örneği ise değerli bileşiklerin eldesi için uygun olmayan ortam olarak son sırada yer almaktadır.

Tablo 4.7: Farklı asitlerin etkisinin incelendiği HPLC analizi sonuçlarının Gri İlişki Analizi ile değerlendirilmesi.

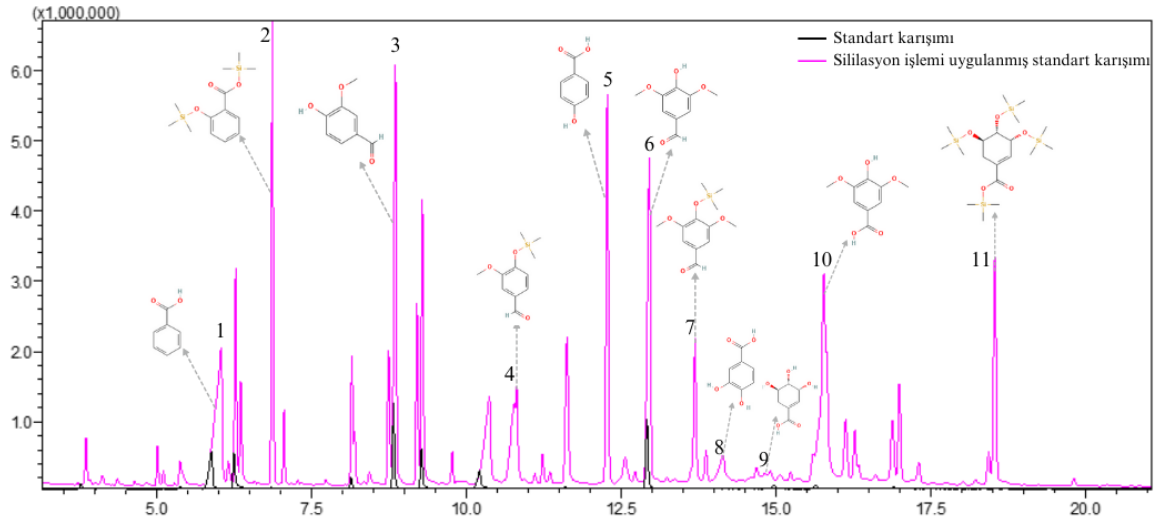
Ağırlıklandırma	Gri İlişki Katsayısı						GRG	Sıra
	0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,1		
Örnek	PA	KA	SA	V	S	PHBA		
PT-HCl-pH9	0,416	0,333	0,755	0,406	0,440	0,726	0,470	12
PT-HCl-pH7	0,420	0,395	0,796	0,427	0,494	0,744	0,498	8
PT-HCl-pH5.5	0,361	0,456	0,832	0,420	0,507	0,731	0,499	7
PT-HCl-pH2	0,405	0,527	0,449	0,366	0,409	0,511	0,413	14
PT-H ₂ SO ₄ -pH9	0,579	0,604	1,000	0,505	1,000	0,791	0,650	3
PT-H ₂ SO ₄ -pH7	0,363	0,409	0,810	0,451	0,581	0,754	0,518	6
PT-H ₂ SO ₄ -pH5.5	0,400	0,596	0,671	0,412	0,479	0,739	0,494	9
PT-H ₂ SO ₄ -pH2	0,372	0,395	0,367	0,337	0,362	0,389	0,357	23
PT-H ₃ PO ₄ -pH9	0,434	0,405	0,856	0,424	0,458	1,000	0,527	5
PT-H ₃ PO ₄ -pH7	0,452	0,642	0,728	0,434	0,564	0,806	0,536	4
PT-H ₃ PO ₄ -pH5.5	0,503	0,639	0,573	0,393	0,435	0,698	0,481	10
PT-H ₃ PO ₄ -pH2	0,361	0,389	0,360	0,333	0,353	0,385	0,351	24
PB-HCl-pH9	0,333	0,650	0,346	0,551	0,359	0,333	0,477	11
PB-HCl-pH7	0,348	0,409	0,344	0,457	0,333	0,334	0,405	16
PB-HCl-pH5.5	0,409	0,636	0,340	0,395	0,335	0,335	0,403	18
PB-HCl-pH2	0,399	0,504	0,336	0,364	0,335	0,334	0,373	21
PB-H₂SO₄-pH9	0,620	0,523	0,354	1,000	0,341	0,335	0,717	1
PB-H ₂ SO ₄ -pH7	0,365	0,423	0,334	0,357	0,336	0,334	0,357	22
PB-H ₂ SO ₄ -pH5.5	0,426	0,980	0,344	0,403	0,337	0,335	0,444	13
PB-H ₂ SO ₄ -pH2	0,400	0,487	0,333	0,349	0,468	0,333	0,377	20
PB-H ₃ PO ₄ -pH9	1,000	1,000	0,353	0,816	0,339	0,336	0,711	2
PB-H ₃ PO ₄ -pH7	0,510	0,716	0,370	0,354	0,336	0,337	0,404	17
PB-H ₃ PO ₄ -pH5.5	0,432	0,753	0,340	0,370	0,339	0,335	0,405	15
PB-H ₃ PO ₄ -pH2	0,437	0,550	0,334	0,368	0,335	0,334	0,383	19

(PA: Protokateşik asit, KH: Kateşin hidrat, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit)

Gri İlişkisel Analiz sonucunda elde edilen optimum koşullar aynı zamanda vanilinin de en yüksek miktarda elde edildiği koşullardır.

4.1.3.3 Farklı Asitlerle Yapılan pH Ayarlamalarının Kimyasal Kompozisyona Etkisine Ait GC-MS Analizi Bulguları

Sililasyon işlemi uygulanmadan ve uygulandıktan sonra cihaza verilen standart karışımlarının GC-MS kromatogramları incelendiğinde, silillendirilmeden verilen karışımda yalnızca benzoik asit, vanilin ve şiringaldehit tespit edilirken silillendirilmiş karışımda benzoik asit, vanilin, şiringaldehit, şikimik asit, şiringik asit, protokateşik asit, p-hidroksibenzoik asit tespit edilmiştir (Şekil 4.8).



1) Benzoik asit, 2) Benzoik asit-tms, 3) Vanilin, 4) Vanilin-tms, 5) p-Hidroksibenzoik asit, 6) Şiringaldehit, 7) Şiringaldehit-tms, 8) Protokateşik asit, 9) Şikimik asit, 10) Şiringik asit, 11) Şikimik asit-tms

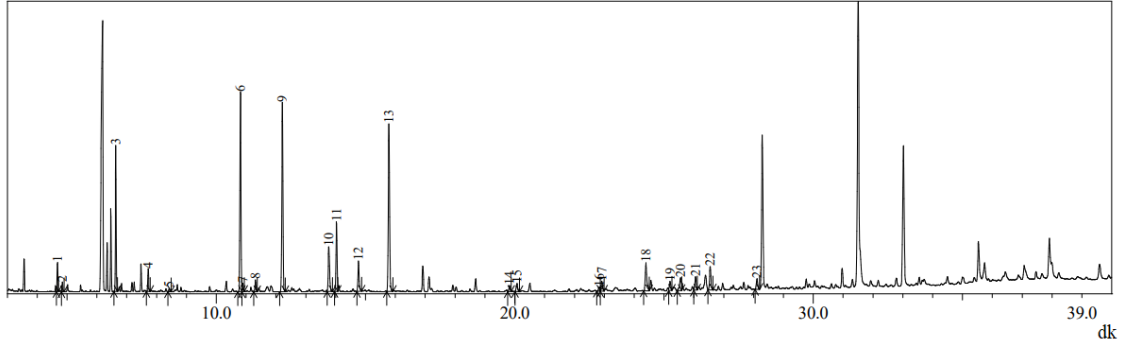
Şekil 4.8: Standart madde karışımlarının sililasyon işlemi öncesi ve sonrasına ait GC-MS kromatogramları

PB siyah çözeltisinde farklı asitlerle farklı pH'larda elde edilen değerli maddeler incelendiğinde PB örneklerinden elde edilen siyah çözeltinin organik asitler, fenolik bileşikler, yağ asitleri, reçine asitleri ve stilbenlerden oluşan bir kimyasal yapıya sahip olduğu belirlenmiştir (Tablo 4.8). Ayrıca;

- Tüm PB örneklerinde ağırlıklı olarak reçine ve yağ asitlerinin bulunduğu, molekül ağırlığı yüksek olan reçine asitlerinin en iyi verimle pH 7 H_3PO_4 örneğinde tespit edildiği belirlenmiştir. Yağ asitleri ise en yüksek verimle HCl ile hazırlanan pH 2 ve 5.5 örneklerinde görülmüştür.
- Reçine ve yağ asitlerinden sonra yüksek miktarlarda bulunan fenolik maddelerden bazıları sırasıyla asetovanilon, 3-vanilpropanol, vanilin ve gayakol şeklinde sıralanmaktadır.
- Fenolik bileşiklerin eldesinde H_2SO_4 ve H_3PO_4 'ün HCl'e göre daha uygun olduğu görülmüştür.
- Fenolik bileşiklere ait en yüksek verim pH 5.5 H_2SO_4 örneğinde elde edilmiştir.
- Siyah çözelti içerisindeki organik asitler en yüksek verimle H_2SO_4 -pH 2 örneğinde elde edilmiştir. Bu durum beklenen bir sonuçtur. Düşük pH'larda ligninin yapısındaki bağlarda daha fazla kopma meydana gelerek daha düşük molekül ağırlığına sahip bileşiklerin elde edilmesi mümkündür. Ayrıca organik asitler asidik

ortamda iyonlaşmadıkları için organik faza geçme eğilimleri artar bu yüzden düşük pH derecelerinde yapılan analizlerde organik asit verimi artar.

- Reçineli ağaç türlerinde rastlanan monometilpinosilvin bileşiği ise pH 9 H_3PO_4 ortamında en yüksek miktarda tespit edilmiştir.
- Vanilin en yüksek verimle pH 5.5 H_2SO_4 örneğinde elde edilmiştir (Şekil 4.9).



1) Laktik asit, 2) Asetik asit, 3) Gayakol, 4) Kateşol, 5) p-Hidroksibenzaldehit, 6) Vanilin, 7) Sinamik asit, 8) 4-alil-2-metoksi-benzen, 9) Asetovanilon, 10) Homovanilil alkol, 11) n.i., 12) Vanilik asit, 13) 3-Vanilpropanol, 14) Palmitik asit, 15) Sülfür, 16) Linoleik asit, 17) Oleik asit, 18) Monometilpinosilvin, 19) İzopimarik asit, 20) Palustrik asit, 21) Dehidroksi abietik asit, 22) Abietik asit, 23) Neoabietik asit.

Şekil 4.9: PB siyah çözeltisinden vanilinin en yüksek verimle elde edildiği örneğe (PB-pH 5.5- H_2SO_4) ait GC-MS kromatogramı

Tablo 4.8: PB siyah çözeltisinin farklı pH derecelerinde kimyasal kompozisyonu (%)

RT	Madde	pH (HCl)				pH (H ₂ SO ₄)				pH (H ₃ PO ₄)			
		2	5.5	7	9	2	5.5	7	9	2	5.5	7	9
Organik asitler													
3,241	4-hidroksi bütanoik asit	0	0	0	0	0,10	0	0	0	0	0	0	0
4,656	Laktik asit-2-tms	0,53	0,56	0	0,19	2,02	1,84	0	0,35	1,81	0,96	0	0,76
4,728	Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit-2-tms	0	0	0	0	0,53	0	0	0	0,46	0	0	0
4,744	Hegzanoik asit-tms	0	0,04	0	0	0,05	0	0	0	0,05	0	0	0
4,816	Asetik asit-tms	0,04	0,22	0	0,07	0	0,60	0	0,14	0,16	0,14	0	0,33
5,429	Alfa- hidroksi -N butirik asit-2-tms	0,61	0	0	0	2,99	0	0	0,10	2,70	0,15	0	0,23
5,554	2-metil-2-hidroksibutirik asit-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0,43	0	0	0
5,577	2-ketovalerik asit-tms ester	0	0	0	0	0,50	0	0	0	0	0	0	0
5,726	Levulinik asit-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0,13	0	0	0
6,276	2-hidroksi valerik asit-tms	0	0	0	0	0,54	0	0	0	0,46	0	0	0
Fenolikler													
4,617	Fenol-tms	0,04	0	0	0,32	0	0	0	0	0,16	0	0	0
6,624	Gayakol-tms	1,22	3,02	0,13	8,84	4,28	9,49	0,73	5,12	3,49	4,03	0,91	1,53
7,716	Kateşol-tms	0,46	0,56	0	0	0,73	1,68	0,24	0,29	0,82	1,25	0,27	0,27
8,417	4-hidroksi benzaldehit-tms	0,05	0,10	0	0	0	0,27	0	0	0	0,18	0	0
8,828	3-metil kateşol	0	0	0	0	0	0	0,04	0	0	0,30	0,08	0
10,805	Vanilin-tms	3,14	4,50	6,1	13,91	5,63	18,25	6,42	7,38	5,55	11,00	0,50	3,61
10,888	Sinamik asit-tms	0,13	0,19	0	0	0	0,75	0	0	0,36	0,39	0	0
11,320	4-alil-2-metoksi-tms-benzen	0	0,09	0	0,13	0,80	0,98	0	0,75	0,74	0,58	0,36	0,57
12,211	Asetovanilon-tms	2,61	1,74	7,37	14,46	8,26	17,79	8,42	9,40	7,71	11,40	6,35	4,49
13,771	Homovanilil alkol-2-tms	0,45	0,68	1,48	3,93	1,98	5,06	1,73	2,48	1,72	2,90	1,34	1,72
14,759	Vanilik asit-tms	2,09	0,62	0	0	3,54	3,07	0,19	0,50	4,22	2,39	0,15	1,05
14,934	Homovanilik asit-tms	0,13	0	0	0	0,86	0	0	0	0	0	0	0
15,790	3-vanilpropanol-tms	2,78	3,30	6,41	12,78	5,31	18,10	6,24	7,92	5,66	10,52	4,25	5,80
17,240	Vanilasetik asit-tms	0,13	0	0	0	0	0	0	0	0,33	0	0	0
18,689	3-vanil-1,2-Propanediol-3-tms	0	0	0	0,48	0	0	0	0	0,34	0	0	0
19,695	Vanilaktik asit-tms	0,68	0	0	0	2,26	0	0	0	2,82	0	0	0
20,863	Ferulik asit-tms	0,34	0,12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

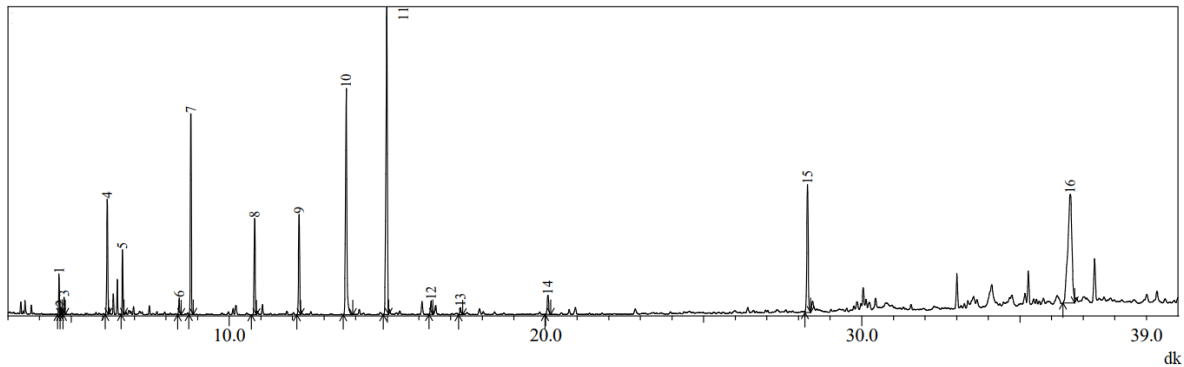
Tablo 4.8: devam ediyor

RT	Madde	pH (HCl)				pH (H ₂ SO ₄)				pH (H ₃ PO ₄)			
		2	5.5	7	9	2	5.5	7	9	2	5.5	7	9
Yağ asitleri													
19,356	Palmitelaidik asit-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,08	0
19,838	16:0 asit-tms (Palmitik asit)	5,52	5,22	2,57	1,50	3,29	0,65	4,44	2,32	3,20	2,89	5,52	3,75
21,135	17:0 asit (Margarik asit)	0,98	0,65	0,43	0	0,45	0	0,47	0,29	0,39	0,31	0,77	0,52
22,837	18:2 asit (Linoleik asit)	12,07	12,50	8,56	1,59	4,03	0,53	4,72	3,51	5,11	4,79	8,69	5,35
22,922	9-18:1 asit (Oleik asit)	14,60	17,05	12,64	4,20	9,46	1,32	13,11	8,61	9,16	9,02	13,39	11,66
23,062	11-18:1 asit (t-vakkenik asit)	1,11	0,61	0,39	0	0	0	0,58	0	0	0	0,90	0,71
23,383	18:0 asit (Stearik asit)	2,01	1,48	0,88	0	0	0	1,29	0	0	0	1,92	0
23,683	18:2 asit konjuge (konj. linoleik asit)	1,79	1,20	0,91	1,08	1,45	0	2,80	1,97	0,72	0,94	3,11	2,14
23,852	18:2 asit konjuge (konj. linoleik asit)	1,14	0,92	0,69	0,92	1,62	0	2,69	1,69	0,60	0,76	2,45	2,15
25,845	18:3 asit (Linolenik asit)	4,3	3,17	1,79	0	0,83	0	0	0,88	1,33	1,03	0	1,56
26,249	20:2 asit (Eikosadienoik asit)	0,84	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
26,307	20:1 asit (Eikosenoik asit)	0,45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Reçine asitleri													
24,993	Sandrakopimarik asit	1,16	0,82	0,83	0,50	0,90	0	0,83	0,84	0,93	0,61	1,50	1,18
25,229	Izopimarik asit	6,26	5,52	5,88	3,58	4,94	0,99	6,00	5,72	5,21	4,52	7,84	7,03
25,583	Palustrik asit	8,76	8,51	7,95	6,39	5,04	1,88	8,15	8,63	5,22	6,48	9,60	9,40
26,082	Dehidroksi abietik asit	5,56	4,25	5,40	3,27	4,02	1,56	5,47	5,57	4,13	3,89	6,45	7,36
26,591	Abietik asit	10,75	12,03	12,18	6,19	10,30	2,72	11,96	10,82	10,95	9,88	12,47	11,75
28,145	Neoabietik asit	7,61	7,44	6,57	2,33	4,35	1,27	6,83	6,60	4,69	5,39	9,24	6,92
Stilbenler													
24,428	Monometil pinosilvin	0	0	1,47	1,98	4,65	3,75	3,85	5,14	3,06	0	0	5,80
Diğerleri													
3,408	Trifluorometil-Bis-(Trimetilsilil)Metil Keton	0,17	0,33	0,40	0	0,19	0	0	0,25	0,24	0	0	0
6,138	5-amino-3-metil-1,2,4-oksadiazol	0	0	7,06	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14,025	N.i.	0	2,47	0	11,36	0	6,52	0	1,25	0	2,70	0	0
20,089	Siklik okta atomik sülfür	0,66	0,09	1,91	0	3,61	0,93	2,79	1,48	4,94	0,6	1,86	2,36

(N.i.: Tanımlanamayan bileşik)

Farklı asitlerle muamele edilen PT örneklerine ait siyah çözeltinin kimyasal yapısı GC-MS analizleri ile karakterize edilmiş ve Tablo 4.9’da verilmiştir. PB örneklerinden farklı olarak PT örneklerinde reçine asitleri tespit edilememiştir. Buna ilave olarak;

- En yüksek miktarda tespit edilen bileşikler sırası ile şiringaldehit, N.i. (RT: 8.787), 5-amino-3-metil-1,2,4-oksadiazol, asetovanilon, vanilin ve guayakoldür;
- Fenolik bileşiklerin eldesinde H_2SO_4 ve H_3PO_4 ’ün HCl’e göre daha uygun olduğu görülmüştür;
- Organik asitler en yüksek verim pH 2 HCl ortamında elde edilmiştir;
- PB örneklerinde görülmeyen şiringaldehit ve şiringik asit PT’da görülmektedir. Bunun sebebi şiringil ünitesinin iğne yapraklı ağaç ligninlerinde düşük miktarlarda (%5-10) bulunmasıdır (Tian vd., 2016; Jardim vd., 2022);
- Şiringik asit veriminin en yüksek olduğu pH derecesi 2’dir. Forino vd. (2020) pH derecesinin kırmızı şarap içerisindeki bazı fenolik bileşenlerin miktarına etkisini incelemiş ve pH derecesi yükseldikçe şiringik asit miktarının azaldığını bildirmişlerdir. Bu veriler şiringik asidin düşük pH derecelerinde daha yüksek verimle elde edildiğini doğrulamaktadır;
- PT örneklerinde sülfür oranı (%6,11) PB örneklerindeki sülfür oranına (%4,94) kıyasla daha yüksek tespit edilmiştir. Bu durum PT siyah çözeltisindeki kalıntı alkali konsantrasyonunu desteklemektedir;
- Vanilin ve şiringaldehit en yüksek verimle pH 7- H_3PO_4 örneğinde elde edilmiştir (Şekil 4.10).



1) Fenol, 2) Laktik asit, 3) Hegzanoik asit, 4) 5-amino-3-metil-1,2,4-oksadiazol, 5) Gayakol, 6) 4-hidroksibenzaldehit, 7) n.i., 8) Vanilin, 9) Asetovanilon, 10) Şiringaldehit, 11) n.i., 12) Pirogalol., 13) Şiringik asit, 14) Sülfür, 16) n.i.

Şekil 4.10: PT siyah çözeltisinden vanilinin en yüksek verimle elde edildiği örneğin (PT-pH 7- H_3PO_4) GC-MS kromatogramı

Tablo 4.9: PT siyah çözeltisinin farklı pH derecelerinde kimyasal kompozisyonu (%)

RT	Madde	pH (HCl)				pH (H ₂ SO ₄)				pH (H ₃ PO ₄)			
		2	5.5	7	9	2	5.5	7	9	2	5.5	7	9
Organik asitler													
4,656	Laktik asit-2-tms	1,96	0	0	0	1,28	0	0	0	1,09	0,10	0,30	0
4,704	Alfa-hidroksi-izo-butirik asit-2-tms	0,57	0	0	0	0,44	0	0	0	0,47	0	0	0
4,744	Hegzanoik asit-tms	1,12	0	0	0	0,86	0,93	0	0	0,56	0,70	0,99	0
4,816	Asetik asit-tms	0,21	0	0	0	0,13	0	0	0	0,09	0	0	0
5,429	Alfa-hidroksi-N-butirik asit-2-tms	11,56	0	0	0	8	0	0	0	8,14	0,21	0	0
5,554	2-metil-2-hidroksibütirik asit-tms	0,33	0	0	0	0,29	0	0	0	0,46	0	0	0
5,726	Levulinik asit-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0,17	0	0	0
6,276	2-hidroksi valerik asit-tms	0	0	0	0	0,19	0	0	0	0,24	0	0	0
7,746	Pirotartarik asit-2-tms	0	0	0	0	0,10	0	0	0	0	0	0	0
7,573	Sükkinat-2-tms	0,24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7,757	2-furan karboksilik asit, tetrahidro-2-metil-5-okso-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0,24	0	0	0
10,208	Oktan-2,2-dikarboksilik asit-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,90
13,471	Suberik asit-2-tms	0	0	0	0	0,24	0	0	0	0	0	0	0
17,075	Sebasik asit-tms	0,24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20,147	2-hidroksisebasik asit-tms	0	0	0	0	0,17	0	0	0	0	0	0	0
21,935	3,5-dimetoksi mandelik asit-2-tms	0	0	0	0	1,27	0	0	0	2,15	0	0	0
22,040	2,5-dimetoksi mandelik asit-2-tms	0	0	0	0	1,04	0	0	0	1,90	0	0	0
Fenolikler													
4,617	Fenol-2-tms	2,07	1,56	1,55	2,32	1,47	2,34	2,30	2,97	0,66	1,23	1,75	0
6,624	Gayakol-tms	3,52	2,18	2,10	3,42	2,58	3,93	3,63	5,82	1,19	1,94	2,70	2,85
6,823	Benzoik asit-tms	0,89	0	0	0	0,57	0	0	0	0,55	0,45	0	0
7,716	Kateşol-tms	0	0	0	0	0	0	0	0	0,16	0	0	0
8,140	Şiringol	0	0	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0	0
8,417	4-hidroksi benzaldehit-tms	0,42	0,65	0,38	0	0,33	0,74	0,27	0	0,41	0,63	0,80	0
10,805	Vanilin-tms	4,29	5,19	5,23	2,34	2,59	5	3,82	1,02	3,07	4,04	5,36	2,01
10,888	Asetofenon semikarbazon	0	0	0	0	0,18	0	0,55	0	0	0,23	0	0
11,047	Metil izovanilat-tms	0	0	0	0	0,47	0,60	0	0	0,49	0,49	0	0,74
12,211	Asetovanilon-tms	6,63	5,45	6,66	5,17	4,06	5,71	5,61	4,26	4,79	5,36	5,92	4,58

Tablo 4.9: devam ediyor

RT	Madde	pH (HCl)				pH (H ₂ SO ₄)				pH (H ₃ PO ₄)			
		2	5.5	7	9	2	5.5	7	9	2	5.5	7	9
Fenolikler													
12,257	p-hidroksibenzoik asit-tms	4,25	0	0	0	3,22	0	0	0	5,60	0,57	0	0
12,893	Şiringaldehit	0	0	0	0	0,15	0,22	0	0	0	0	0	0
13,693	Şiringaldehit-tms	11,18	13,00	13,69	5,87	8,05	14,56	10,29	3,75	9,88	14,35	16,41	6,49
13,771	Homovanilil alkol-2-tms	0	0,54	0	0,68	0	0	0,56	0,63	0	0	0	0,65
14,220	Asetoşiringon	0	0	0	0	0	0,33	0	0	0	0	0	0
14,759	Vanilik asit-tms	2,01	0	0	0	1,47	0,19	0	0	1,71	0,60	0	0
16,384	Pirogalol-3-tms	0	0	0	0	0	0,75	0,75	0,98	0	0,76	0,83	1,05
17,308	Şiringik asit-tms	4,21	0	2,67	0	3,06	0,47	0	0,35	3,60	1,57	0,46	0
19,695	Vanilaktik asit-tms	0	0	0	0	0,79	0	0	0	1,43	0	0	0
Yağ asitleri													
6,959	8:0 asit-tms (Kapilik asit)	0	0	0	0	0	0	0	0	0,32	0	0	0
15,267	Azelaik asit-tms	5,64	0	0	0	4,17	0	0	0	5,77	1,05	0	0
19,838	16:0 asit-tms (Palmitik asit)	0	5,04	0	1,53	0,60	0,26	0,98	0	0,86	0,58	0	0
22,837	18:2 asit (Linoleik asit)	0	1,36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22,922	9-18:1 (Oleik asit)	0	1,61	0,83	0,66	0	0	0,37	0	0	0	0	0
23,831	18: asit konjuge (konj. linoleik asit)	0	0	0	0	0	0	0,31	0	0	0	0	0
Diğerleri													
6,138	5-amino-3-metil-1,2,4-oksadiazol	4,47	8,89	9,58	14,74	1,39	6,58	14,49	37,53	3,23	5,28	6,13	11,90
8,675	N.i.	0	0	0	0	1,03	0	0,11	0	1,94	0	0	0
8,787	N.i.	11,53	7,84	6,88	7,74	7,95	10,82	9,40	14,20	8,03	8,71	10,28	9,57
12,031	N.i.	0	0	0	0	0,62	0	0	0	0	0	0	0
14,974	N.i.	22,66	21,35	27,24	23,77	15,45	21,45	21,36	23,08	18,25	20,71	22,88	21,87
16,517	N.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3,34
17,515	N.i.	0	0	0	0	1,43	0	0	0	0	0	0	0
20,076	Siklik okta atomik sülfür	0	0	0	0	1,70	0	0	0	6,11	1,04	1,51	0
30,052	N.i.	0	0	0	0	0	0	0	3,01	0	0	0	0
33,013	N.i.	0	0	0	0	0	0	0	2,41	0	0	0	0
36,595	N.i.	0	25,35	23,19	31,75	22,66	24,91	0	0	0	0	23,69	34,027
36,648	N.i.	0	0	0	0	0	0	25,21	0	0	23,65	0	0
37,365	N.i.	0	0	0	0	0	0	0	0	6,43	5,76	0	0

(N.i.: Tanımlanamayan bileşik)

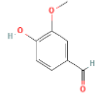
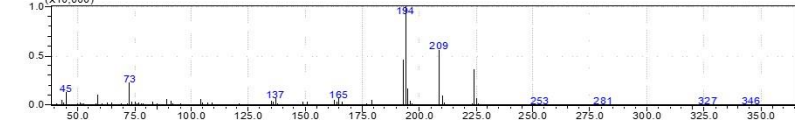
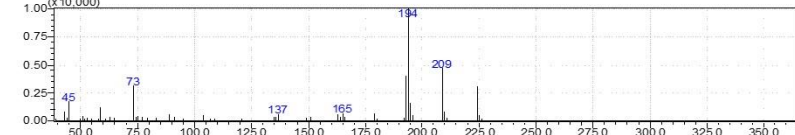
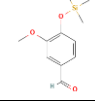
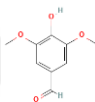
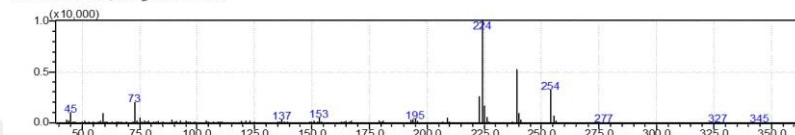
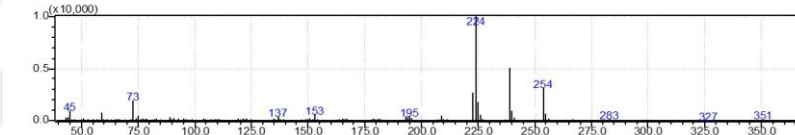
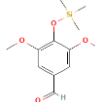
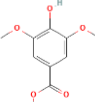
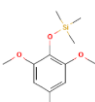
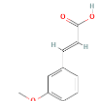
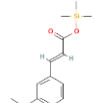
Analitik standart karışımında ve siyah çözelti örnekleri içerisinde tespit edilen vanilin, şiringaldehit, şiringik asit, ferulik asit bileşikleri ve bu bileşiklerin sililasyon türevlerine ait GC-MS kütle spektrumları karşılaştırılmış ve spektrumların birbiriyle eşleştiği görülmüştür (Tablo 4.10). Böylece uygulanan sililasyon işlemi sonrası yapılan madde tanımlamalarının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

GC-MS analizlerinde vanilin veriminin en yüksek olduğu pH derecesi 5.5 ve 7 iken HPLC analizlerinde 9'dur. Bu fark, HPLC analizlerinde örnekler cihaza direkt verilirken GC-MS analizlerinde DM ile sıvı-sıvı ekstrakte edilerek verilmesinden kaynaklanmaktadır.

Sıvı-sıvı ekstraksiyon ile siyah çözeltideki maddelerin bir kısmı çözücü fazına geçmektedir. DM fazının düşük pH derecelerinde daha iyi çözünürlük göstermesi pH derecesinin düşmesi ile serbest OH⁻ iyonlarının artması ve H⁺ iyonlarının azalması sonucunda siyah çözeltinin polaritesinin azalarak DM'nin polaritesine daha yakın olması sonucunda çözeltiden DM fazına daha fazla vanilin geçmesinden kaynaklanmaktadır. HPLC ve GC-MS analizleri karşılaştırıldığında, vanilinin pH 9'da en yüksek verimle elde edildiği, ancak DM ile sıvı-sıvı ekstraksiyonla vanilinin ayrılması istenirse pH 5-7 aralığının uygun olduğu görülmüştür. Daha önce yapılan çalışmalarda asidik koşulların fenoliklerin organik faza geçişini arttırdığı rapor edilmiştir (Llano vd., 2015).

Hamzeh vd. (2023) sülfür içermeyen yapraklı ağaç siyah çözeltisinden şiringol, fenol ve gayakol gibi fenolik bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyon ile ayrılmasında pH derecesinin düşürülmesinin verimi arttırdığını tespit etmişlerdir. Mante vd. (2019) metil-tert-bütil-eter ile ekstrakte edilen farklı madde gruplarının farklı pH derecelerinde ayrımını incelemiş ve vanilinin ekstraksiyonu için pH 6 ortamının, organik asitler için ise pH 2 ortamının uygun olduğunu ifade etmişlerdir. Kim vd. (2016) *Typha latifolia* siyah çözeltisinde asetik asidin geri kazanımı için solvent ekstraksiyonunu optimize ettikleri çalışmada en yüksek verimin düşük pH'larda elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmalar elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Tablo 4.10: Sililasyon işlemi uygulanan analitik standartların GC-MS ile elde edilen kütle spektrumları

Vanilin ($C_8H_8O_3$, 152,15 g/mol) 	Örneklerdeki Vanilin tms  Standart Vanilin tms 
Vanilin TMS ($C_{11}H_{16}O_3Si$, 224,33 g/mol) 	
Şiringaldehit ($C_9H_{10}O_4$, 182,17 g/mol) 	Örneklerdeki Şiringaldehit tms  Standart Şiringaldehit tms 
Şiringaldehit TMS ($C_{12}H_{18}O_4Si$, 254,35 g/mol) 	
Şiringik asit ($C_9H_{10}O_5$, 198,17 g/mol) 	Örneklerdeki Şiringik asit tms  Standart Şiringik asit tms 
Şiringik asit TMS ($C_{15}H_{26}O_5Si_2$, 342,53 g/mol) 	
Ferulik asit ($C_{10}H_{10}O_4$, 194,18 g/mol) 	Örneklerdeki Ferulik asit tms  Standart Ferulik asit tms 
Ferulic acid TMS ($C_{16}H_{26}O_4Si_2$, 338,54 g/mol) 	

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

GC-MS analizi verileri ile yapılan istatistiksel hesaplamalar sonucunda, lignin türevi değerli bileşiklerin eldesinde her iki ağaç türü için de en uygun pH ortamının H_2SO_4 -pH 5.5 olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.11-12).



Tablo 4.11: PB siyah çözeltilisinin kimyasal kompozisyonu üzerine farklı asitlerin etkisinin incelendiği GC-MS analizi sonuçlarının Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.

Ağırlıklandırma	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		
Örnek	F	G	K	PHBA	MK	V	SIA	AMB	A	HV	VA	HV	VP	VAA	VP2	VLA	FEA	GRG	sıra
HCl-pH2	0,372	0,362	0,400	0,333	0,333	0,370	0,333	0,333	0,346	0,333	0,499	0,379	0,333	0,333	0,333	0,398	1,000	0,3951	7
HCl-pH5.5	0,333	0,419	0,428	0,443	0,333	0,392	0,400	0,355	0,333	0,345	0,370	0,333	0,341	0,333	0,333	0,333	0,417	0,3708	9
HCl-pH7	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,423	0,333	0,333	0,437	0,393	0,333	0,333	0,397	0,333	0,333	0,333	0,333	0,3627	11
HCl-pH9	1,000	0,865	0,333	0,333	0,333	0,665	0,333	0,366	0,700	0,664	0,333	0,333	0,585	0,333	1,000	0,333	0,333	0,5420	2
H ₂ SO ₄ -pH2	0,500	0,479	0,468	0,333	0,333	0,416	0,333	0,731	0,463	0,432	0,793	1,000	0,377	0,333	0,333	0,916	0,333	0,4911	5
H₂SO₄-pH5.5	0,333	1,000	1,000	1,000	0,333	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,653	0,333	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333	0,7493	1
H ₂ SO ₄ -pH7	0,333	0,349	0,370	0,333	0,366	0,431	0,333	0,333	0,466	0,412	0,344	0,333	0,396	0,333	0,333	0,333	0,333	0,3713	8
H ₂ SO ₄ -pH9	0,333	0,518	0,378	0,333	0,333	0,450	0,333	0,681	0,491	0,474	0,363	0,333	0,430	0,333	0,333	0,333	0,333	0,4068	6
H ₃ PO ₄ -pH2	0,500	0,437	0,493	0,333	0,333	0,410	0,487	0,671	0,442	0,407	1,000	0,333	0,380	1,000	0,632	1,000	0,333	0,5212	3
H ₃ PO ₄ -pH5,5	0,333	0,461	0,663	0,600	1,000	0,549	0,514	0,551	0,555	0,515	0,538	0,333	0,501	0,333	0,333	0,333	0,333	0,5048	4
H ₃ PO ₄ -pH7	0,333	0,353	0,375	0,333	0,405	0,333	0,333	0,441	0,414	0,384	0,341	0,333	0,357	0,333	0,333	0,333	0,333	0,3535	12
H ₃ PO ₄ -pH9	0,333	0,371	0,375	0,333	0,333	0,378	0,333	0,544	0,378	0,410	0,401	0,333	0,385	0,333	0,333	0,333	0,333	0,3689	10

(GRG: Gri ilişki derecesi, F: Fenol, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, MK: 3-metil kateşol, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, AMB: 4-alil-2-metoksi-benzen, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, VP: 3-vanil propanol, VAA: Vanilasetik asit, VP2: 3-vanil-1,2-propanediol, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

Tablo 4.12: PT siyah çözeltilisinin kimyasal kompozisyonu üzerine farklı asitlerin etkisinin incelendiği GC-MS analizi sonuçlarının Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.

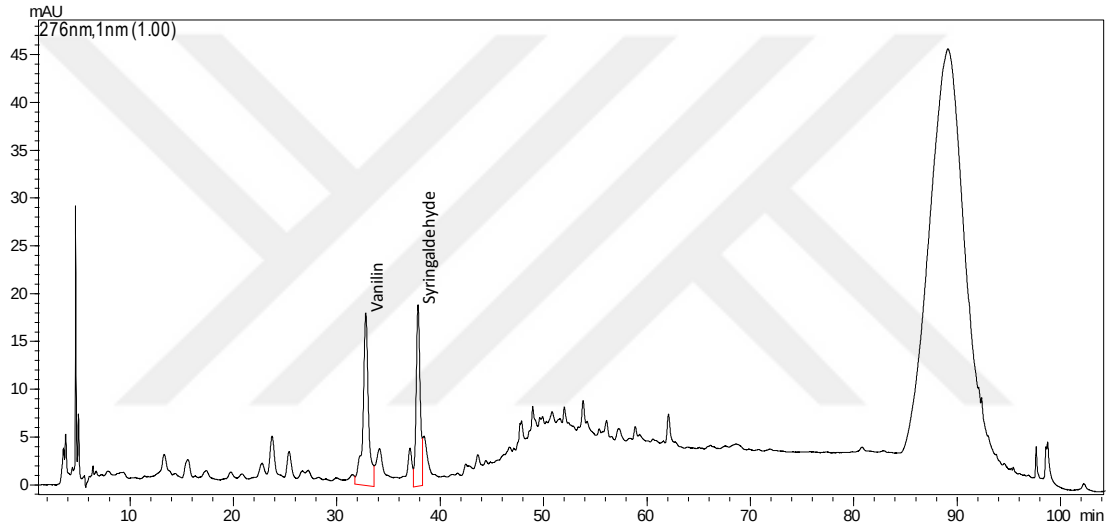
Ağırlıklandırma	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		
Örnek	F	G	BA	K	SO	PHBAL	V	ASO	MİV	A	PHBA	S	HV	AS	VA	P	SA	VLA	GRG	Sıra
HCl-pH2	0,623	0,502	1,000	0,333	0,333	0,513	0,670	0,333	0,333	0,977	0,675	0,548	0,333	0,333	1,000	0,333	1,000	0,333	0,576	2
HCl-pH5,5	0,513	0,389	0,333	0,333	0,333	0,727	0,927	0,333	0,333	0,518	0,333	0,650	0,708	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,498	6
HCl-pH7	0,511	0,384	0,333	0,333	0,333	0,488	0,943	0,333	0,333	1,000	0,333	0,699	0,333	0,333	0,333	0,333	0,578	0,333	0,508	5
HCl-pH9	0,696	0,491	0,333	0,333	0,333	0,333	0,418	0,333	0,333	0,466	0,333	0,375	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,414	12
H ₂ SO ₄ -pH2	0,497	0,417	0,582	0,333	0,333	0,460	0,439	0,426	0,578	0,333	0,541	0,435	0,333	0,333	0,650	0,333	0,647	0,528	0,454	10
H₂SO₄-pH5,5	0,702	0,551	0,333	0,333	1,000	0,870	0,858	0,333	0,725	0,578	0,333	0,795	0,333	1,000	0,356	0,636	0,360	0,333	0,607	1
H ₂ SO ₄ -pH7	0,689	0,514	0,333	0,333	0,333	0,430	0,585	1,000	0,333	0,553	0,333	0,508	0,739	0,333	0,333	0,636	0,333	0,333	0,491	7
H ₂ SO ₄ -pH9	1,000	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,351	0,333	0,333	0,872	0,333	0,333	0,882	0,353	0,333	0,456	9
H ₃ PO ₄ -pH2	0,391	0,333	0,567	1,000	0,333	0,506	0,487	0,333	0,597	0,410	1,000	0,492	0,333	0,333	0,770	0,333	0,775	1,000	0,548	4
H ₃ PO ₄ -pH5,5	0,460	0,374	0,503	0,333	0,333	0,702	0,622	0,462	0,597	0,500	0,358	0,754	0,333	0,333	0,416	0,644	0,444	0,333	0,487	8
H ₃ PO ₄ -pH7	0,549	0,426	0,333	0,333	0,333	1,000	1,000	0,333	0,333	0,637	0,333	1,000	0,333	0,333	0,333	0,705	0,360	0,333	0,550	3
H ₃ PO ₄ -pH9	0,333	0,438	0,333	0,333	0,333	0,333	0,393	0,333	1,000	0,385	0,333	0,390	0,919	0,333	0,333	1,000	0,333	0,333	0,449	11

(GRG: Gri ilişki derecesi, F: Fenol, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, MK: 3-metil kateşol, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, AMB: 4-alil-2-metoksi-benzen, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, VP: 3-vanil propanol, VAA: Vanilasetik asit, VP2: 3-vanil-1,2-propanediol, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

İstatistiksel analizlerin de elde edilen sonuçları desteklemesi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonla değerli lignin türevi fenolik bileşiklerin eldesi söz konusu olduğunda pH 5.5 ortamının ve H₂SO₄ asidinin uygunluğu bir kez daha kanıtlanmıştır. Ayrıca, H₂SO₄'ün fiyat olarak da H₃PO₄'e göre daha ucuz olması diğer bir tercih nedeni olabilir.

4.2 Vanilin Fraksiyonlanması

Çalışmanın hedef maddesi olan vanilin çözelti içerisinde ayrılması için fraksiyonlama işlemi uygulanmıştır. Kolon kromatografisi ile 12 fraksiyon elde edilmiş, bunlardan 3, 4 ve 5 nolu fraksiyonlarda vanilin ve şiringaldehit tespit edilmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11: SP700 kolon kromatografisi ile elde edilen 3 nolu fazın HPLC spektrumu

Bu üç fraksiyondan elde edilen toplam vanilin miktarı 21,64 ppm olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.13).

Tablo 4.13: SP700 ile kolon kromatografisi (mg/L)

PB-pH9-H ₂ SO ₄ örneği	Kontrol	3. fraksiyon	4. fraksiyon	5. fraksiyon
Vanilin	418	11,2	7,51	2,93

Kolon kromatografisi ile elde edilen organik fazdaki vanilin konsantrasyonu kontrol örneğine kıyasla çok düşük miktarda tespit edilmiştir. Gomes vd. (2018) yaptıkları çalışmada, SP700 dolgu maddesinden vanilin desorpsiyonu için suyun kullanılmasının etanolden daha yüksek

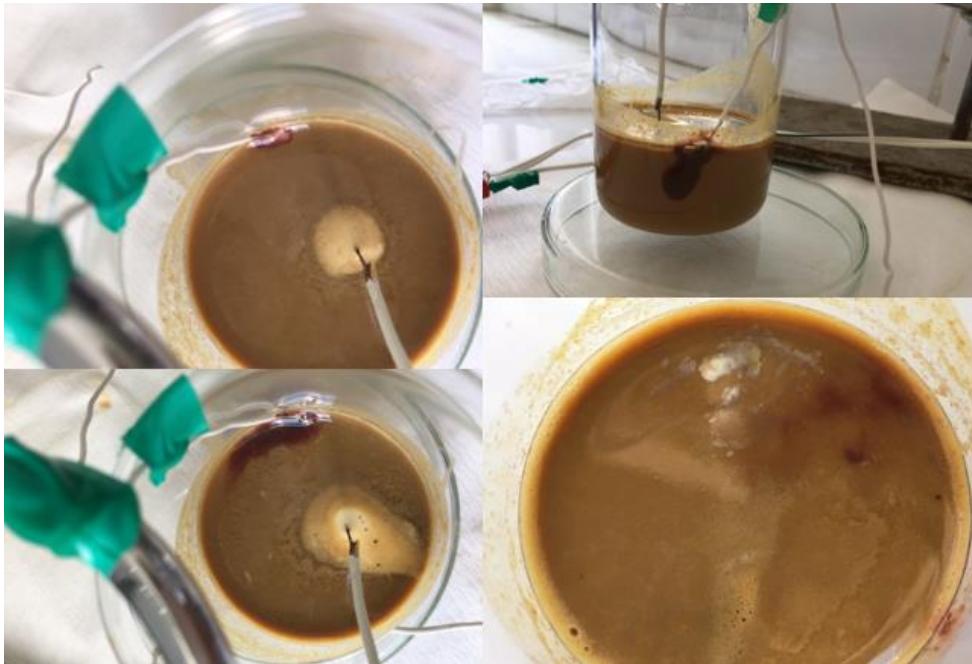
geri kazanım sağladığını ifade etmiştir. Etanol ile vanilinin kolondan desorpsiyonunda en uygun ortamın pH 9 olduğu ve %26 geri kazanım sağlandığı, su ile desorpsiyonu için ise pH 10-12 olduğunda %80 ve üzeri geri kazanım sağlandığını bildirmişlerdir. Bu çalışmada, fraksiyonlama işlemlerinde 90:10 (v/v) etanol: su kullanılması ile vanilinin düşük verimle geri kazanımı da Gomes vd. (2018)'nin çalışmasını desteklemektedir.

4.3 Elektrokimyasal Analizler

Hassas elektrokimyasal analizlerden önce yapılan denemelerde yüksek voltajlarda potansiyel uygulanmış ve elde edilen örneklerin kimyasal içeriklerinde meydana gelen değişimler GC-MS ile tespit edilmiştir.

4.3.1 Ön Denemelere Ait Bulgular

Adaptör ile yapılan ön denemeler sırasında PT siyah çözeltisinde (+) uçta köpürme, (-) uçta ise kıvrılık şeklinde renk değişimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.12). Higuchi vd. (1994) koniferil aldehidin dehidrojenatif polimerlerinin şarap-kırmızısı renginin konjuge karbonil gruplarından kaynaklandığını, soluk kahverenginin ise kinon yapılarından kaynaklandığını bildirmişlerdir. Burada meydana gelen renk değişiminin de aynı sebepten kaynaklanması muhtemeldir.



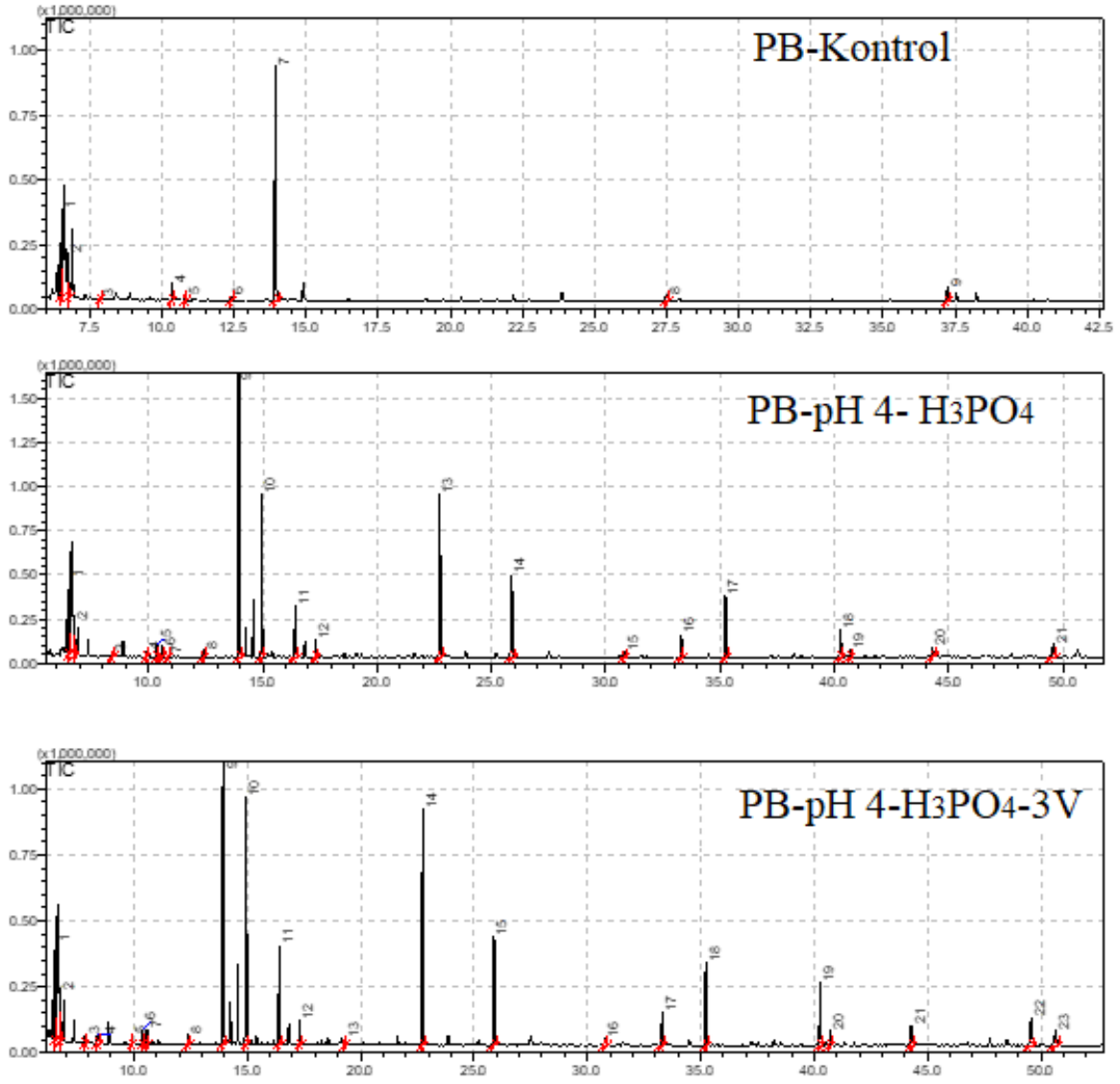
Şekil 4.12: PT siyah çözeltisi (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2019)

PB siyah çözelti örneğinde de benzer şekilde (+) uçta köpüklenme, (-) uçta ise renk koyulaşması gözlemlenmiştir (Şekil 4.13). Fenolün oksidasyonu sırasında oksitlenmiş sulu ortam, artan toksisiteyle bağlantılı olarak koyu kahverengi bir renk alır. Reaksiyonun ilk adımlarında fenol dihidroksillenmiş halkalara (kateşol, resorsinol ve hidrokinon) indirgenir. Bu aromatik ara maddeler, orto- ve para-benzokinon gibi daha yüksek renkli bileşikler üretir (Mijangos vd., 2006).



Şekil 4.13: PB siyah çözeltisi (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2019)

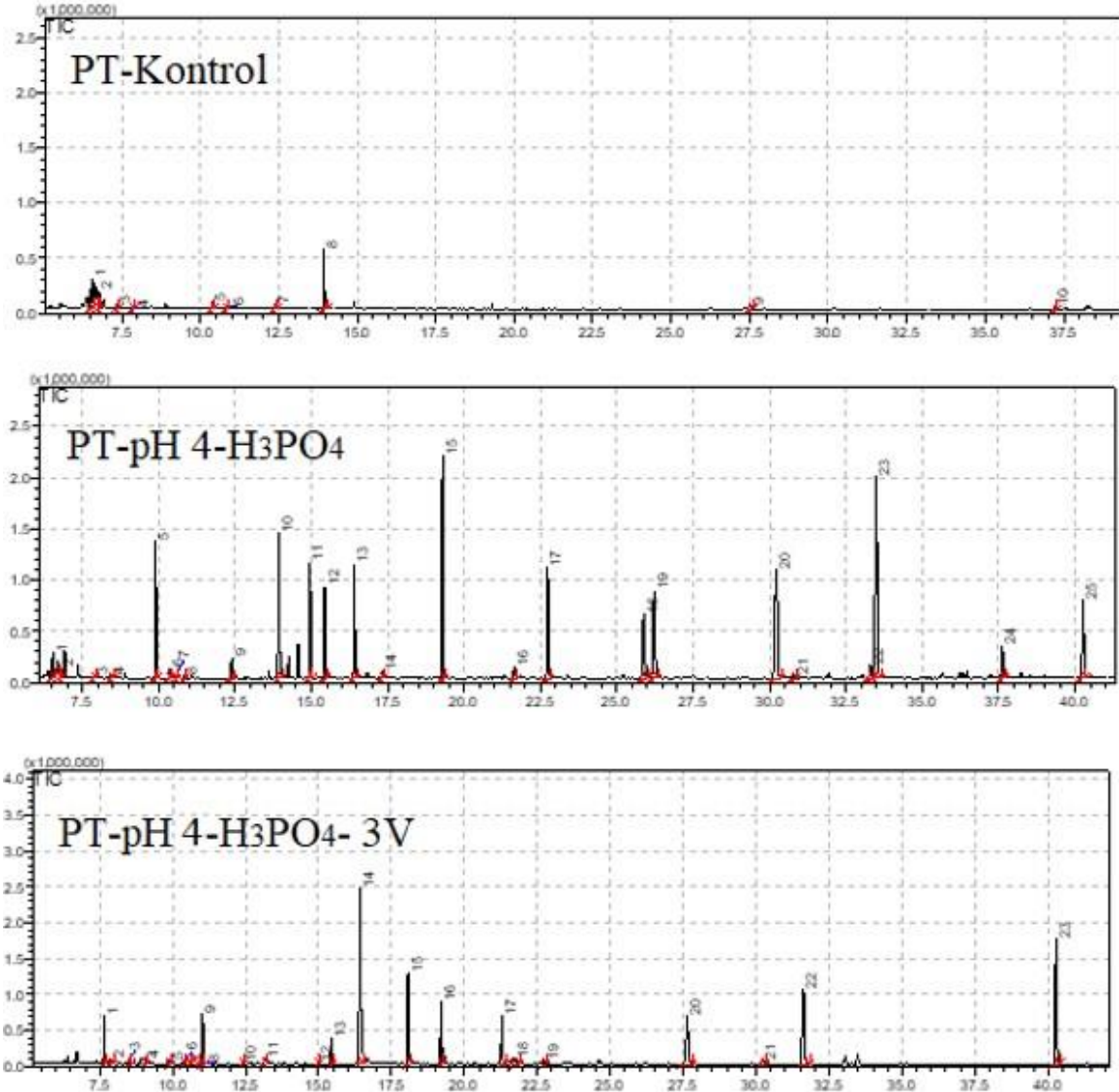
Adaptör ile yapılan ön denemelerden elde edilen GC-MS analizi sonuçları incelendiğinde kontrol örneklerinde olmayan fenol, gayakol, kateşol, vanilin, asetovanilon, p-hidroksibenzoik asit, şiringaldehit, homovanilil alkol, vanilik asit, 3-vanilpropanol ve şiringik asit gibi değerli fenolik bileşiklerin pH'ın 4'e düşürülmesi ile ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 4.14).



PB-Kontrol: 1)Etilamin, bis-N-tms, 2) L-valin,N-tms-ester, 3) Etilen glükol, 4) Laktik asit, 5) Asetik asit, 6) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 7) n.i., 8) Tridekan, 1-brom, 9) Şiringik asit-tms. **PB-pH 4-H₃PO₄:** 1)Etilamin, bis-N-tms, 2) L-valin,N-tms-ester, 3) Asetamid,N,N-dietil, 4) Fenol-2-tms, 5) Laktik asit-tms, 6) Hegzanoik asit-tms, 7) Asetik asit-tms, 8) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 9) n.i., 10) Gayakol-tms, 11) Fosforik asit-tms, 12) Kateşol-tms, 13) Vanilin-tms, 14) Asetovanilon, 15) Homovanilil alkol, 16) Vanilik asit, 17) 3-Vanilpropanol-tms, 18) Okta sülfür, 19) Palmitik asit, 20) Dehidroksi abietik asit. **PB-pH 4-H₃PO₄-3V:** 1)Etilamin, bis-N-tms, 2) L-valin,N-tms-ester, 3) Etilen glükol, 4) Asetamid,N,N-dietil, 5) Fenol-2-tms, 6) Laktik asit-tms, 7) Hegzanoik asit-tms, 8) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 9) n.i., 10) Gayakol-tms, 11) Fosforik asit-tms, 12) Kateşol-tms, 13) 3-metil kateşol-tms, 14) Vanilin-tms, 15) Asetovanilon-tms, 16) Homovanilil alkol-tms, 17) Vanilik asit, 18) 3-Vanilpropanol-tms, 19) Okta sülfür, 20) Okta sülfür, 21) Palmitik asit, 22) Dehidroksi abietik asit, 23) Abietik asit.

Şekil 4.14: PB örneklerine ait GC-MS kromatogramları

Asetoşiringon, şiringol sülfür ve fosforik asit bileşikleri ise en yüksek miktarlarda SÇ-PT-H₃PO₄-pH4-3V örneğinde tespit edilmiştir (Şekil 4.15).



PT-Kontrol: 1)Etilamin, bis-N-tms, 2) L-valin,N-tms-ester, 3) 2-okso-propioamid, 4) Etilen glikol, 5) Laktik asit, 6) Asetik asit, 7) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 8) n.i., 9) Tridekan, 1-brom, 10) Şiringik asit-tms. **PT-pH 4-H₃PO₄:** 1)Etilamin, bis-N-tms, 2) L-valin,N-tms-ester, 3) Etilen glikol, 4) Asetamid,N,N-dietil, 5) Fenol-2-tms, 6) Laktik asit-tms, 7) Hegzanoik asit-tms, 8) Asetik asit-tms, 9) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 10) n.i, 11) Gayakol, 12)Benzoik asit-tms, 13) Fosforik asit-tms, 14) Kateşol-tms, 15) n.i., 16) Sülfür, 17) Vanilin-tms, 18) Asetovanilon, 19) p-hidroksi benzoik asit-tms, 20) Şiringaldehit-tms, 21) Homovanilil alkol, 22) Vanilik asit, 23) n.i., 24) Şiringik asit-tms, 25) Okta sülfür. **PT-pH 4-H₃PO₄- 3V:** 1) Fenol, 2) İzobütirik asit, 3) Asetamid,N,N-dietil, 4) 2-siklopenten-1-on, 5) Fenol-2-tms, 6) Laktik asit-tms, 7) Hegzanoik asit-tms, 8) Asetik asit-tms, 9) Gayakol, 10) Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms, 11) Benzoik asit, 12) Gayakol-tms, 13) Benzoik asit-tms, 14) Fosforik asit-tms, 15) Şiringol-tms, 16) Vanilin, 17) Asetovanilon-tms, 18) p-hidroksibenzoik asit, 19) Vanilin-tms, 20) Şiringaldehit, 21) Şiringaldehit-tms, 22) Asetoşiringon, 23) Okta sülfür.

Şekil 4.15: PT örneklerine ait GC-MS kromatogramları

+ 1 V potansiyel uygulandığında, sülfürün de en yüksek verimle elde edilmesi, siyah likör içerisindeki lignine bağlı sülfürlü yapılardan sülfürün koparak bireysel olarak açığa çıktığını göstermektedir. Bu durum siyah likör lignininin saflığını artırır. 3V potansiyel uygulanması ile değerli bileşiklerin miktarlarında genel olarak azalma gözlenirken, 3-metil kateşol, asetoşiringon, şiringol, sülfür, palmitik asit, dehidroksi abietik asit ve abietik asit bileşiklerinin ise miktarlarında artış olmuştur. 3-metil kateşol sadece SÇ-PB-H₃PO₄-pH4-3V örneğinde tespit edilmiştir (Tablo 4.14).

Tablo 4.14: Adaptörle yapılan elektroliz denemelerinin GC-MS analizleri (%)

PB-H ₃ PO ₄ -pH4 örneğinin adaptör ile elektrolizinin GC-MS analizi sonuçları (%)							
RT	Madde	PB-Kontrol	PB-pH4	PB -pH4-3V	PT-Kontrol	PT-pH4	PT-pH4-3V
6,527	Etilamin, bis-N-tms	22,57	7	5,77	24,94	1,48	0
6,755	L-valin,N-tms-ester	10,97	3,27	3,05	13,82	0,58	0
7,357	2-okso-propioamid	0	0	0	2,94	0	0
7,656	Fenol	0	0	0	0	0	4,09
7,849	Etilen glikol	0,75	0	0,47	1,02	0,13	0
7,900	İzobütirik asit-tms	0	0	0	0	0	0,56
8,386	Asetamid, N,N-dietil	0	0,89	0,86	0	0,19	0,38
9,045	2-siklopenten-1-on	0	0	0	0	0	0,46
9,911	Fenol-2-tms	0	0,53	0,48	0	6,26	0,44
10,364	Laktik asit-tms	3,83	1,09	0,71	4,88	0,48	0,11
10,584	Hegzanoik asit-tms	0	0,86	0,69	0	0,22	0,19
10,807	Asetik asit-tms	1,47	0,22	0	1,8	0,14	0,07
11,019	Gayakol	0	0	0	0	0	4,63
12,388	Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms	1,87	0,81	0,68	3,63	1,07	0,13
13,168	Benzoik asit	0	0	0	0	0	0,91
13,938	N.i.	51	23,18	26,28	37,75	7,3	0
14,954	Gayakol-tms	0	12,32	11,48	0	5,23	0,21
15,435	Benzoik asit-tms	0	0	0	0	4,19	2,2
16,419	Fosforik asit-tms	0	4,58	5,26	0	5,5	22,84
17,325	Kateşol-tms	0	1,35	1,14	0	0,38	0
18,063	Şiringol	0	0	0	0	0	8,35
19,194	Vanilin	0	0	0	0	0	5,92
19,296	N.i.	0	0	0	0	10,23	0
19,322	3-metil kateşol-tms	0	0	0,30	0	0	0
21,288	Asetovanilon-tms	0	0	0	0	0	5,3
21,635	Sülfür	0	0	0	0	0,92	0
21,737	p-hidroksibenzoik asit	0	0	0	0	0	1,04
22,732	Vanilin-tms	0	16,57	14,60	0	6,76	0,51
25,882	Asetovanilon	0	10,84	9,08	0	5,19	0
26,215	p-hidroksibenzoik asit-tms	0	0	0	0	7,39	0
27,505	Tridekan, 1-brom	2,7	0	0	4,89	0	0
27,637	Şiringaldehit	0	0	0	0	0	10,05
30,222	Şiringaldehit-tms	0	0	0	0	12,14	1,02
30,798	Homovanilil alkol-tms	0	0,97	0,83	0	0,34	0
31,616	Asetoşiringon	0	0	0	0	0	13,89
33,297	Vanilik asit-tms	0	2,78	2,53	0	1,08	0
33,487	N.i.	0	0	0	0	15,76	0
35,229	3-vanilpropanol-tms	0	6,56	5,67	0	0	0
37,619	Şiringik asit-tms	4,84	0	0	4,33	1,91	0
40,261	Okta sülfür	0	2,98	4,16	0	5,13	16,7
40,702	16:00 asit-tms (Palmitik asit)	0	0,74	0,85	0	0	0
49,570	Dehidroksi abietik asit	0	2,46	3,21	0	0	0
50,634	Abietik asit-tms	0	0	1,87	0	0	0

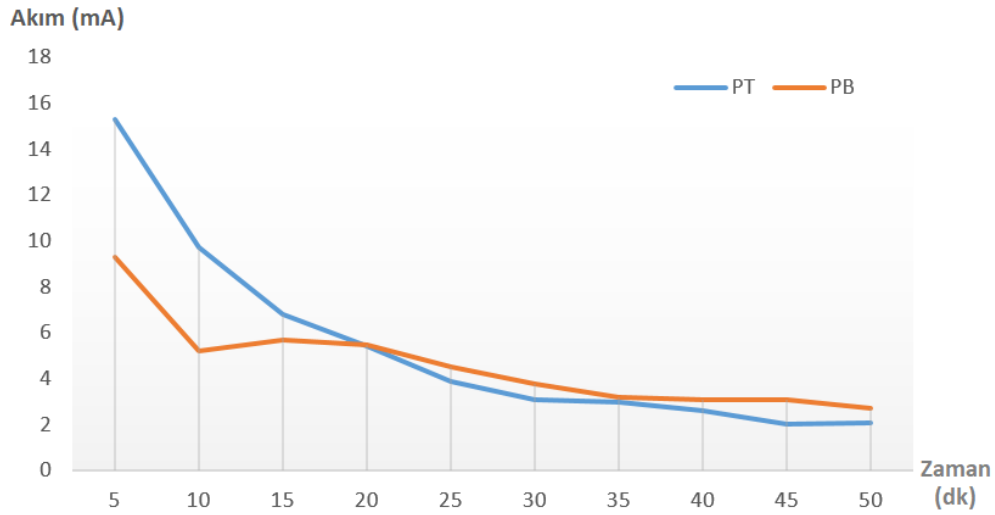
(N.i.: Tanımlanamayan bileşik)

Adaptör ile 3V potansiyel uygulanan siyah çözelti örneklerinden elde edilen akım değerleri incelendiğinde her iki örnek için de zamanla akımda azalış görülmüştür (Tablo 4.15). Akımda meydana gelen değişim, uygulanan 3V'luk potansiyelin siyah çözelti içeriğindeki maddelerde değişime sebep olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.15: Siyah çözelti örneğine 3 V potansiyel uygulandığı sırada gözlenen akım değişimleri

Süre (dk)	Akım (mA)	
	SÇ-PT-H ₃ PO ₄ -pH4	SÇ-PB-H ₃ PO ₄ -pH4
5	15,3	9,3
10	9,7	5,2
15	6,8	5,7
20	5,4	5,5
25	3,9	4,5
30	3,1	3,8
35	3,0	3,2
40	2,6	3,1
45	2	3,1
50	2,1	2,7

Elde edilen bu veriler ile oluşturulan akım-zaman grafiği incelendiğinde uygulanan elektrik potansiyelinin etkisi ile örneklerin içeriğinde meydana gelen en büyük değişimin ilk 15 dakikada olduğu ve 15. dakikadan itibaren ölçülen akımdaki düşüşün azalması ile çözeltideki madde dönüşümlerinin de azaldığı görülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: SÇ-PT-H₃PO₄-pH4 ve SÇ-PB-H₃PO₄-pH4 örneklerinin akım-zaman grafiği Adaptör ile 3V potansiyel uygulanan örnekler göstermiştir ki;

- Vanilin ve değerli fenolik maddelerin eldesi için uygulanan 3 V potansiyel yüksek gelmiştir.

- Yüksek potansiyel uygulanması siyah çözeltiden fosforik asidin uzaklaştırılması için kullanılabilir.

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

Adaptör ile elektroliz işlemi uygulanan örneklerin GC-MS analizi verileri ile elde edilen Gri İlişkisel Analiz tablosu incelendiğinde, lignin türevi değerli bileşiklerin eldesi için en uygun şartların PB pH 4 ortamı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar da siyah çözeltiliye uygulanan 3 V'luk potansiyelin uygun olmadığını desteklemiştir (Tablo 4.16).



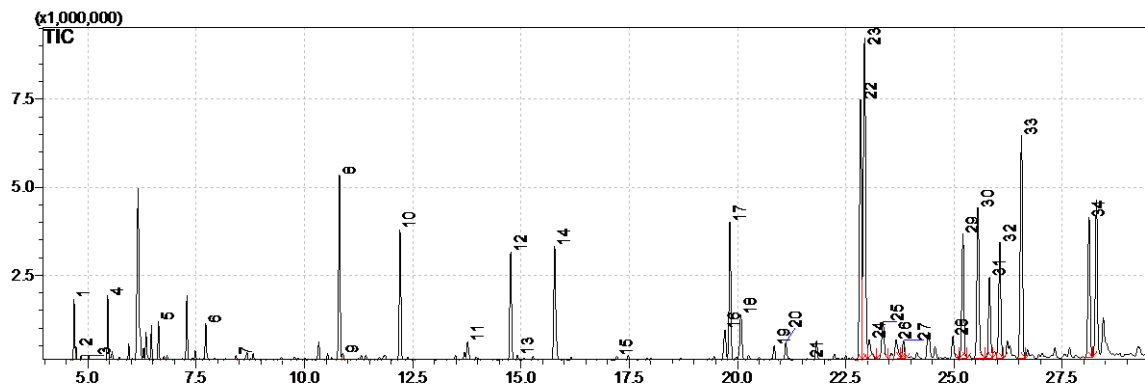
Tablo 4.16: Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.

Ağırlıklandırma	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,15	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		
Örnek	F	FS	G	BA	K	SO	MK	A	PHBA	V	AS	PHBAS	S	HV	AS	VA	VP	SA	GRG	Sıra
PB-Kontrol	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	1,000	0,367	5
PB-pH4-H ₃ PO ₄ -DM	0,333	0,353	1,000	0,333	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333	1,000	1,000	0,333	0,333	1,000	0,333	1,000	1,000	0,333	0,634	1
PB-pH4-H ₃ PO ₄ -3V-DM	0,333	0,351	0,880	0,333	0,763	0,333	1,000	0,333	0,333	0,808	0,755	0,333	0,333	0,776	0,333	0,848	0,787	0,333	0,579	2
PT-Kontrol	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,826	0,358	6
PT-pH4-H ₃ PO ₄ -DM	0,333	1,000	0,465	1,000	0,410	0,333	0,333	0,333	0,333	0,458	0,490	1,000	1,000	0,435	0,333	0,450	0,333	0,452	0,520	4
PT-pH4-H ₃ PO ₄ -3V-DM	1,000	0,350	0,337	0,513	0,333	1,000	0,333	1,000	1,000	0,340	0,333	0,333	0,746	0,333	1,000	0,333	0,333	0,333	0,532	3

(GRG: Gri ilişki derecesi, F: Fenol, FS: Fenol-2-tms, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, MK: 3-metil kateşol , A:Asetovanilon, PHBA: : p-hidroksibenzoik asit, V: Vanilin, AS:Asetovanilon-tms, PHBAS: p-hidroksibenzoik asit-tms, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon ,VA: Vanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, SA: Şiringik asit.)

Güç kaynağı ile yapılan elektroliz denemelerinden elde edilen SÇ-PB-HCl-pH2 siyah çözelti örneklerinden DM ile sıvı-sıvı ekstraksiyon yoluyla elde edilen örneklerin GC-MS analizi sonuçları incelendiğinde;

- Elektroliz işleminden sonra laktik asit, asetik asit, alfa-hidroksi-N-bütirik asit, gayakol, gliserol, linalol oksit, ksilitol, linolenik asit ve dehidroksi abietik asit bileşiklerinin miktarlarında azalma olmuştur.
- Siyah çözeltinin pH'sının 2'ye düşürülmesi ile monometil pinosilvinin yapısı bozulmuştur. Bu sonuç, GC-MS ile farklı asitlerin etkisinin incelendiği analiz sonuçlarında yüksek pH derecelerinin monometil pinosilvinin eldesi için uygun ortam olduğunu desteklemektedir.
- Bunun yanında pH derecesinin düşürülmesi ile kateşol, p-hidroksibenzoik asit, vanilin, sinamik asit, asetovanilon, homovanilil alkol, 3-vanilpropanol, vanillaktik asit, ferulik asit, okta sülfür, linoleik asit, oleik asit, palustrik asit ve abietik asit miktarlarında artış olduğu görülmüştür.
- Lignin türevi bileşiklerin eldesinde +1 V'un daha uygun olduğu voltaj arttırıldıkça bu bileşiklerin miktarlarında azalma olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.17).
- Pozitif (+) yöndeki voltaj taramalarında negatif (-) yöndeki taramalara göre daha yüksek madde verimi elde edildiği ve uygulanan tüm voltajlarda kontrol örneğine kıyasla daha iyi verim alındığı tespit edilmiştir (Tablo 4.17).



(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzenaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:00 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

Şekil 4.17: PB-pH 2-HCl/+1 V örneğine ait GC-MS analizi kromatogramı

Tablo 4.17 PB siyah çözeltisi pH 2-HCl örneklerinin güç kaynağı ile yapılan elektroliz denemelerinin GC-MS analizi sonuçları (%)

SÇ-PB-HCl-pH2 örneğinin güç kaynağı ile elektrolizinin GC-MS analizi sonuçları (%)												
No	RT	Madde	PB-Kontrol	PB-pH2- Kontrol	+0,5V	+1V	+1,5V	+2V	-0,5V	-1V	-1,5V	-2V
1	4,676	Laktik asit-tms	26,48	0,53	0,36	1,33	0,53	0,58	0,43	0,6	0,64	0,42
2	4,715	Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit-2-tms	0	0,12	0,05	0,28	0,11	0,12	0,08	0,11	0,11	0,08
3	4,838	Asetik asit-tms	7,55	0,04	0,04	0,12	0,06	0,06	0,03	0,06	0,06	0,04
4	5,453	Alfa-hidroksi-N-bütirik asit-2-tms	5,47	0,62	0,29	1,39	0,54	0,63	0,51	0,56	0,69	0,45
5	6,623	Gayakol-tms	1,46	1,22	0,21	0,89	0,45	0,67	0,43	0,65	0,58	0,35
6	7,175	Gliserol-3-tms-eter	2,68	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	7,715	Kateşol-tms	0	0,46	0,29	1	0,53	0,55	0,46	0,61	0,66	0,45
8	8,426	p-hidroksibenzaldehit-tms	0	0,05	0,08	0,15	0,11	0,09	0,05	0,09	0,07	0,07
9	10,552	Linalol oksit-tms	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	10,816	Vanilin-tms	0	3,15	2,87	5,62	4,67	4,57	2,89	4,03	3,56	3,23
11	10,888	Sinamik asit-tms	0	0,13	0,16	0,25	0,23	0,2	0,16	0,18	0,12	0,14
12	12,219	Asetovanilon-tms	0	2,62	2,43	4,2	3,73	3,49	2,56	3,45	2,82	2,52
13	13,761	Homovanilil alkol-2-tms	0	0,45	0,45	0,77	0,66	0,57	0,45	0,6	0,52	0,44
14	14,036	Ksilitol-5-tms	2,62	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	14,765	Vanilik asit-tms	0	2,09	2,49	3,6	3,22	2,84	2,34	3,16	2,97	2,42
16	14,934	Homovanilik asit-2-tms	0	0,13	0,1	0,23	0,09	0,05	0,17	0,08	0,14	0,12
17	15,776	3-vanilpropanol-2-tms	4,08	2,78	3,02	4,45	4,27	3,7	2,91	4,25	3,93	3
18	17,225	Vanil asetik asit-tms	0	0,13	0,12	0,2	0,16	0,14	0,11	0,14	0,14	0,11
19	19,711	Vanilaktik asit-3-tms	0	0,69	0,7	1,41	0,95	0,74	0,72	0,94	0,96	0,77
20	19,840	16:0 asit-tms (Palmitik asit)	4,75	5,53	5,74	4,95	5,01	5,28	5,69	4,8	4,78	4,98
21	20,089	Okta sülfür	0	0,66	1,82	1,96	0,8	1,17	0,42	0,25	0,37	0,53
22	20,846	Ferulik asit-2-tms	0	0,35	0,45	0,59	0,55	0,49	0,37	0,47	0,39	0,31
23	21,135	17:0 asit-tms (Margarik asit)	0	0,85	0,85	0,68	0,74	0,77	0,81	0,66	0,64	0,69
24	21,631	17:0 asit-tms (Margarik asit)-2	0	0,13	0,12	0,1	0,1	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09
25	22,873	18:2 asit-tms (Linoleik asit)	0	12,1	12,81	10,84	12,22	11,93	13,31	12,11	11,97	12,67
26	22,967	9-18:1 asit-tms (Oleik asit)	0	14,61	15,37	13,87	15,17	15,13	16,23	16,61	16,57	16,53
27	23,062	11-18:1 asit-tms (t-vakkenik asit)	0	1,11	1,35	1,13	1,12	1,04	0,91	0,88	0,86	0,95
28	23,383	18:0 asit-tms (Stearik asit)	0	2,01	2,14	1,89	1,78	1,83	1,69	1,56	1,56	1,69
29	23,668	18:2 asit konjuge-tms	0	1,8	1,68	1,1	1,33	1,32	1,6	1,34	1,31	1,43
30	23,835	18:2 asit konjuge-tms	0	1,14	1,1	0,7	0,89	0,86	1,09	1	0,95	0,98

Tablo 4.17: devam ediyor

SÇ-PB-HCl-pH2 örneğinin güç kaynağı ile elektrolizinin GC-MS analizi sonuçları (%)												
No	RT	Madde	PB-Kontrol	PB-HCl-pH2	+0,5V	+1V	+1,5V	+2V	-0,5V	-1V	-1,5V	-2V
31	24,400	Monometilpinosilvin	41,91	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	24,993	Sandrakopimarik asit-tms	0	1,17	1,18	1,01	0,97	1,01	0,98	0,86	0,89	0,96
33	25,229	İzopimarik asit-tms	0	6,27	6,34	5,2	5,65	5,72	6	5,23	5,5	5,88
34	25,583	Palustrik asit-tms	0	8,78	8,1	6,6	7,66	7,77	8,86	8,52	8,91	8,95
35	25,845	18:3 asit-tms (Linolenik asit)	0	4,31	4,13	3,17	3,55	3,67	3,71	3,3	3,24	3,67
36	26,065	Dehidroksi abietik asit-tms	0	5,57	5,68	4,82	4,82	5,32	4,72	4,05	4,34	5,14
37	26,591	Abietik asit-tms	0	10,77	10,89	9,7	10,87	10,84	11,37	11,39	12,14	12,04
38	28,145	Neoabietik asit-tms	0	7,63	6,59	5,8	6,46	6,74	7,83	7,37	7,52	7,9

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

Güç kaynağı ile yapılan elektroliz işlemi sonrası elde edilen GC-MS analizi verilerinin istatistiksel olarak değerlendirilmesi sonucunda lignin türevi değerli bileşiklerin eldesi için +1 V potansiyel uygulanmasının daha uygun olduğu görülmüştür. İstatistiksel analiz sonuçları yapılan çalışmayı desteklemektedir (Tablo 4.18).

Tablo 4.18: Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi.

Ağırlıklandırma	0,071 429	0,071429	0,071429	0,142857	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	0,071429	GRG	Sıra
Örnek	G	K	PHBAL	V	SIA	A	HV	VA	HVA	VP	VAA	VLA	FEA		
PB-Kontrol	1,000	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,693	0,333	0,333	0,333	0,412	10
PB-pH2-HCl-Kontrol	0,723	0,481	0,429	0,532	0,510	0,571	0,546	0,544	0,535	0,333	0,588	0,495	0,551	0,526	6
PB-pH2-HCl- (+0,5V)	0,333	0,413	0,517	0,505	0,581	0,543	0,546	0,619	0,469	0,369	0,556	0,498	0,678	0,510	8
PB-pH2-HCl- (+1V)	0,523	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	0,963	1
PB-pH2-HCl- (+1,5V)	0,382	0,515	0,652	0,747	0,862	0,817	0,778	0,826	0,451	0,823	0,714	0,605	0,881	0,696	2
PB-pH2-HCl- (+2V)	0,442	0,526	0,556	0,728	0,714	0,747	0,658	0,703	0,390	0,527	0,625	0,513	0,747	0,606	4
PB-pH2-HCl- (-0,5V)	0,378	0,481	0,429	0,507	0,581	0,561	0,546	0,588	0,657	0,352	0,526	0,505	0,573	0,514	7
PB-pH2-HCl- (-1V)	0,436	0,562	0,556	0,639	0,641	0,737	0,694	0,804	0,434	0,807	0,625	0,600	0,711	0,634	3
PB-pH2-HCl- (-1,5V)	0,415	0,595	0,484	0,577	0,490	0,603	0,606	0,741	0,561	0,616	0,625	0,610	0,596	0,579	5
PB-pH2-HCl- (-2V)	0,360	0,476	0,484	0,540	0,532	0,556	0,538	0,604	0,511	0,365	0,526	0,524	0,513	0,502	9

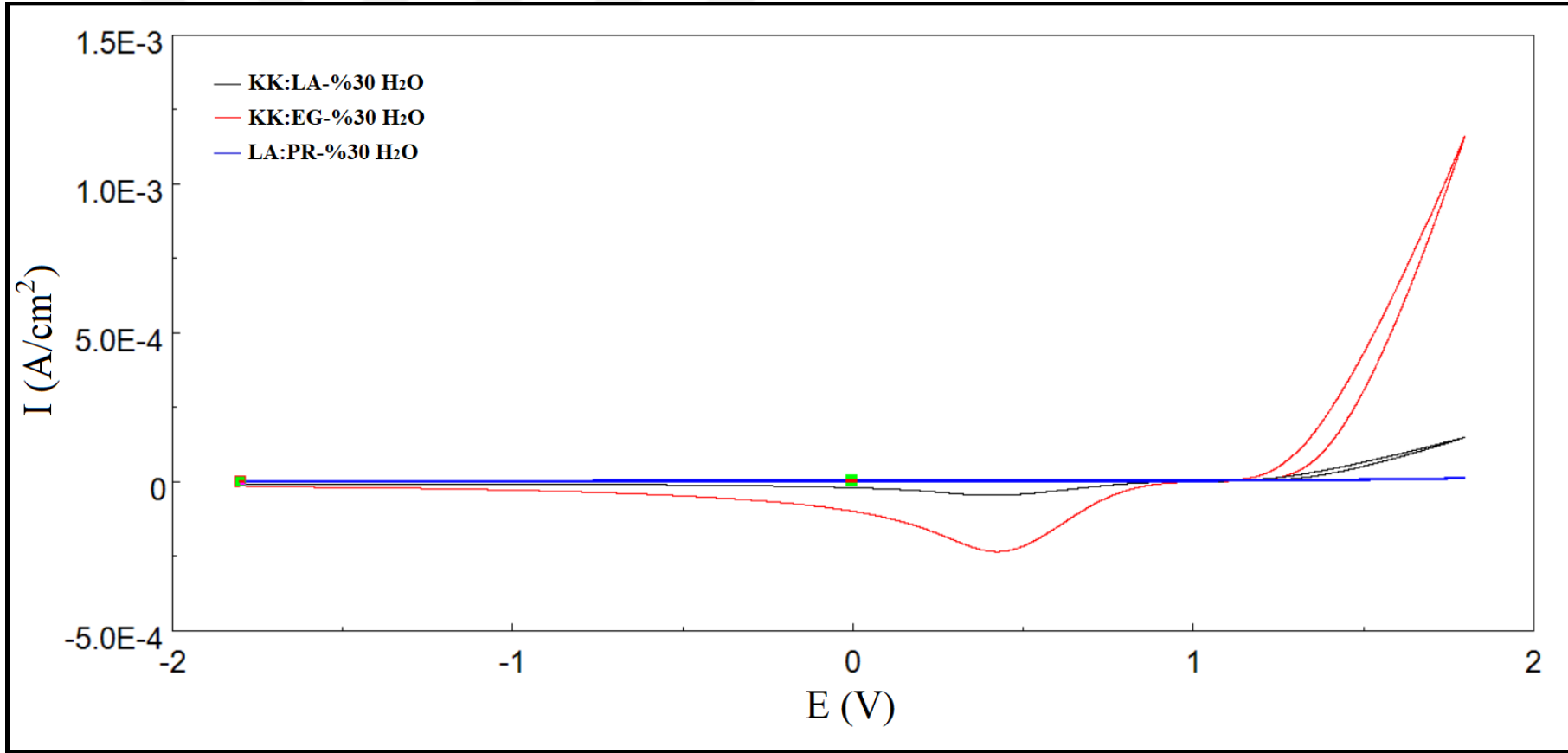
(GRG: Gri ilişki derecesi, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, HVA: Homovanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, VAA: Vanilasetik asit, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

4.3.2 Potansiyostat/Galvanostat ile Yapılan Elektrokimyasal İşlemlere Ait Bulgular

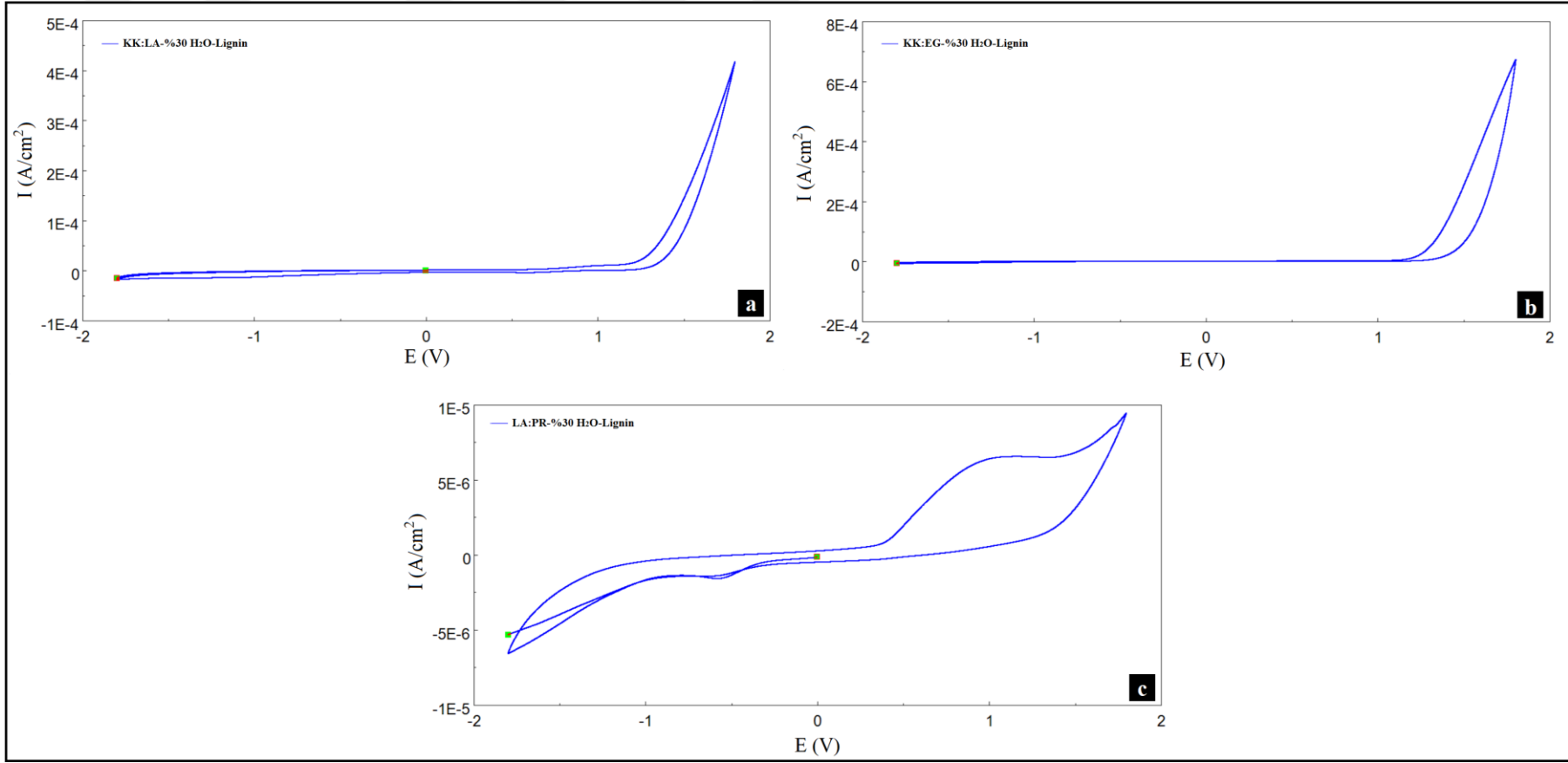
Dönüşümlü Voltametri (CV) taramaları ile elektrokimyasal analizlerde farklı DÖÇ'lerin ligninden değerli kimyasalların eldesinde elektrolit olarak kullanımının uygunluğu test edilmiştir. Bu amaçla tarama sayısının etkisi, elektrolitlerin içerdiği su oranlarının etkisi, elektrolitlerin pH derecelerinin etkisi ve uzun süreli taramaların etkisi test edilmiştir.

4.3.2.1 Farklı Tarama Sayısı Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular

Elektrolit olarak seçilen DÖÇ'lerin kontrol örnekleri olarak dönüşümlü voltametri ile taramaları sonrası elde edilen voltamogramlar incelendiğinde (Şekil 4.18). KK:EG ve KK:LA örneklerinde +0,5 V civarında pik olduğu görülmektedir. Bu pik KK'den kaynaklı bir pik olabilir. Bunun dışında herhangi bir yükseltgenme pikine rastlanmamıştır. KL'nin CV taramalarına ait voltamogramlarda ise KL piki belirgin olarak LA:PR elektroliti ile elde edilen voltamogramda görülmüştür (Şekil 4.19).



Şekil 4.18: DÖÇ elektrolitlerinin boş voltamogramları

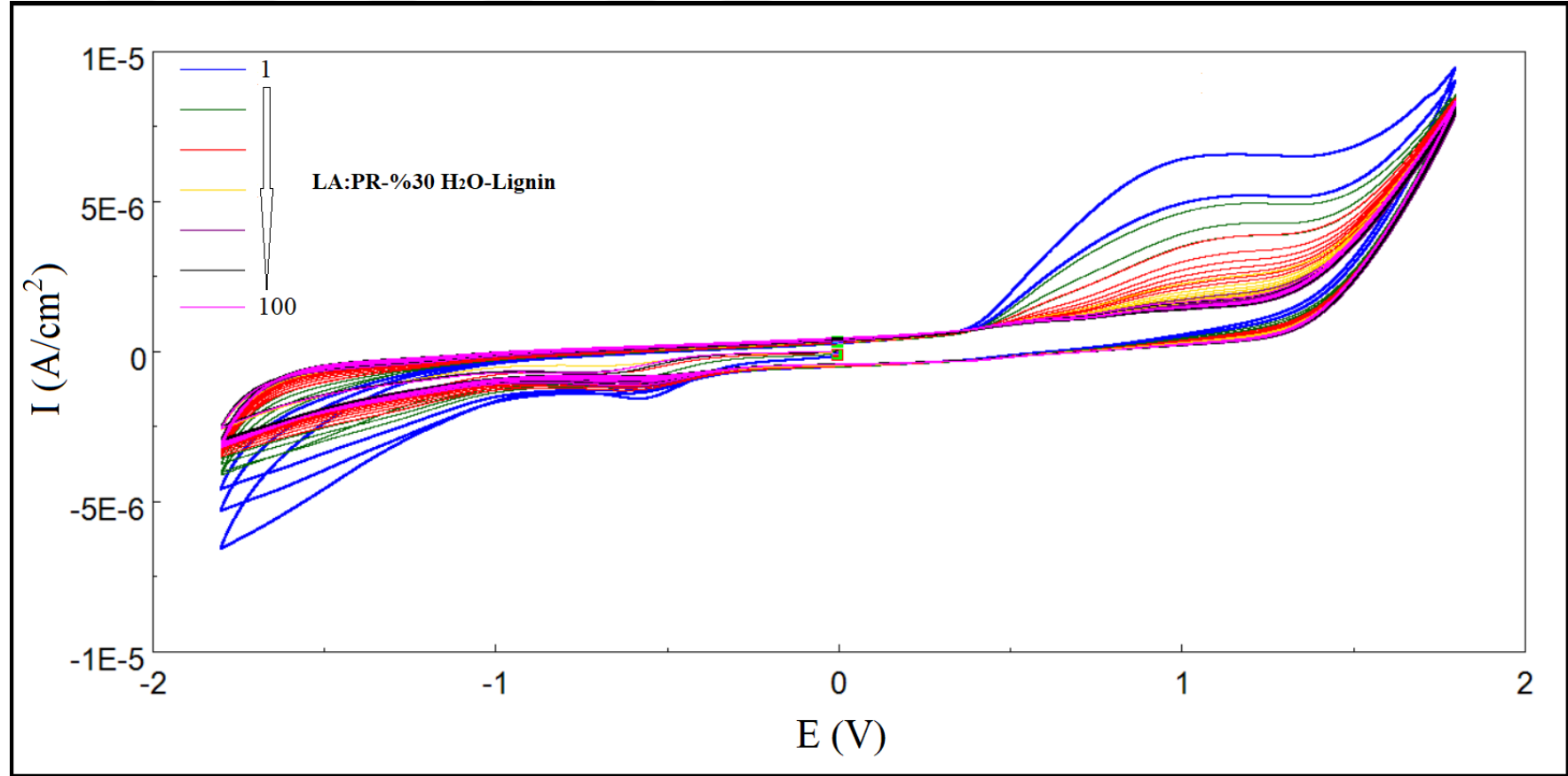


(a: KK:LA-%30 H₂O-Lignin, b: KK:EG-%30 H₂O-Lignin, c: LA:PR-%30 H₂O-Lignin)

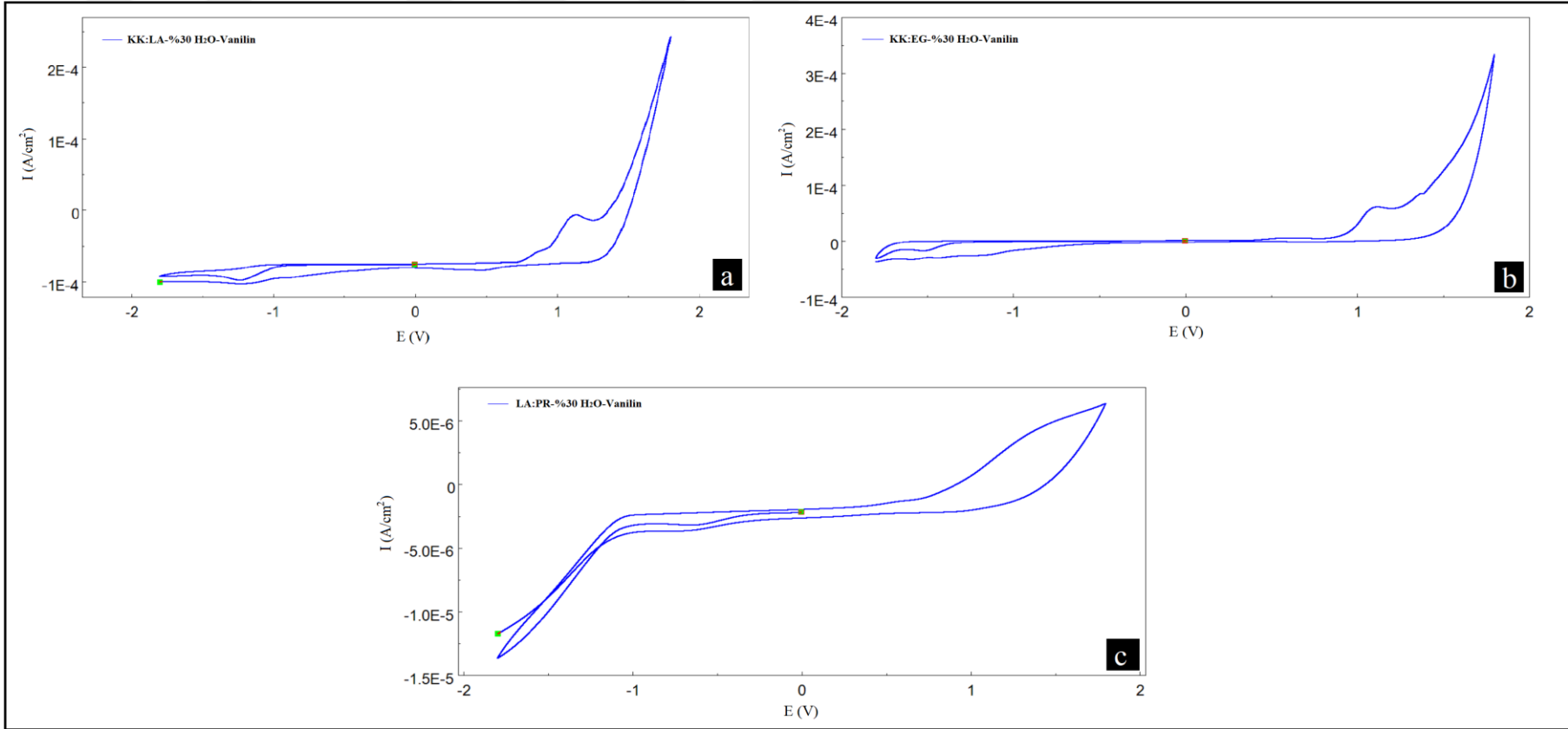
Şekil 4.19: Üç farklı DÖÇ ile elde edilen KL voltamogramları

LA:PR içerisinde CV taranan lignin, +1 V civarında yükseltgenme, -0,5 V civarında ise indirgenme piki vermiştir. Diğer elektrolitlerde ise lignine ait herhangi bir pik görülmemiştir. LA:PR'de depolimerizasyon süresi arttıkça KL'nin oksidasyon tepe akım değerinin azalması, KL'nin elektrokimyasal parçalanması sırasında elektro-depolimerizasyon işleminin gerçekleştiğini ve farklı bileşiklerin oluştuğunu gösterir. LA-PR kullanılarak 1 ile 100 tarama arasında alınan voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir. 100. taramada yükseltgenme ve indirgenme akım değerleri giderek azalmış, neredeyse sıfıra yaklaşmıştır. Lignine ait pik en net şekilde LA:PR elektrolitinde görülürken, vaniline ait pik ise en net şekilde KK:EG ve KK:LA elektrolitlerinde gözlemlenmiştir (Şekil 4.21).

KK:EG-vanilin örneğinde +0,5 V'da, +1,1 V'da ve +1,3 V'da vaniline ait yükseltgenme pikleri ve -1,1 V'da -1,4 V'da ve -1,5 V'da indirgenme pikleri görülmektedir. KK:EG-vanilin örneğinin +1,1 V'da görülen pikinde, 1. döngüdeki pike göre 100. döngüde elde edilen voltamogramda katodik akımda ve -1,6 V'da anodik akımda düşüş görülmüştür (Şekil 4.22).

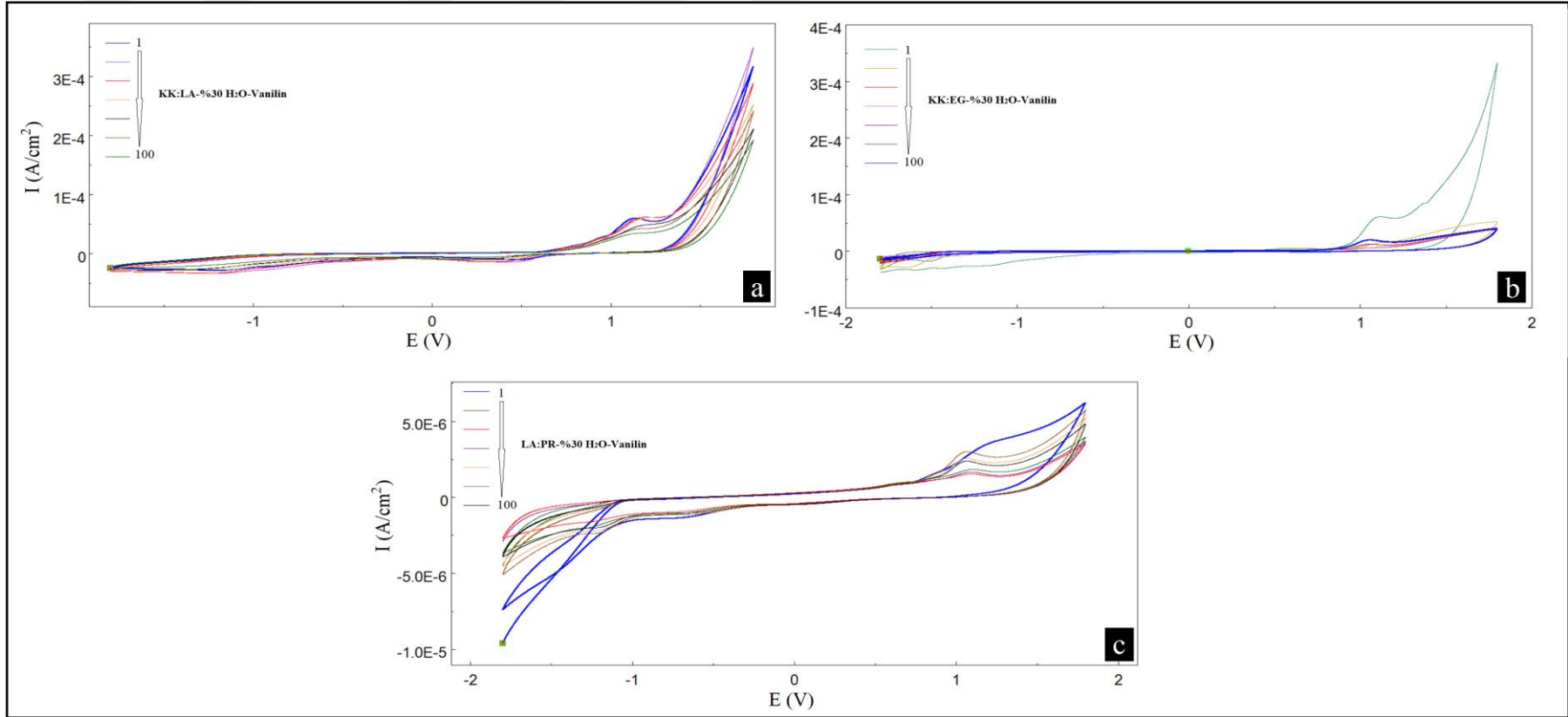


Şekil 4.20: LA-PR kullanılarak 1 ile 100 tarama arasında alınan KL voltamogramları



(a: KK:LA-%30 H₂O-Vanilin, b: KK:EG-%30 H₂O-Vanilin, c: LA:PR-%30 H₂O-Vanilin)

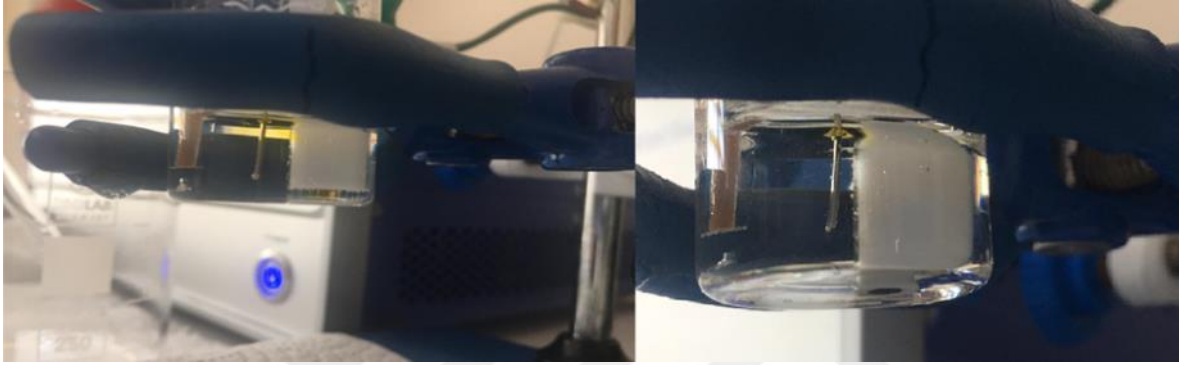
Şekil 4.21: Üç farklı DÖÇ ile elde edilen vanilin voltamogramları



(a: KK:LA-%30 H₂O-Vanilin, b: KK:EG-%30 H₂O-Vanilin, c: LA:PR-%30 H₂O-Vanilin)

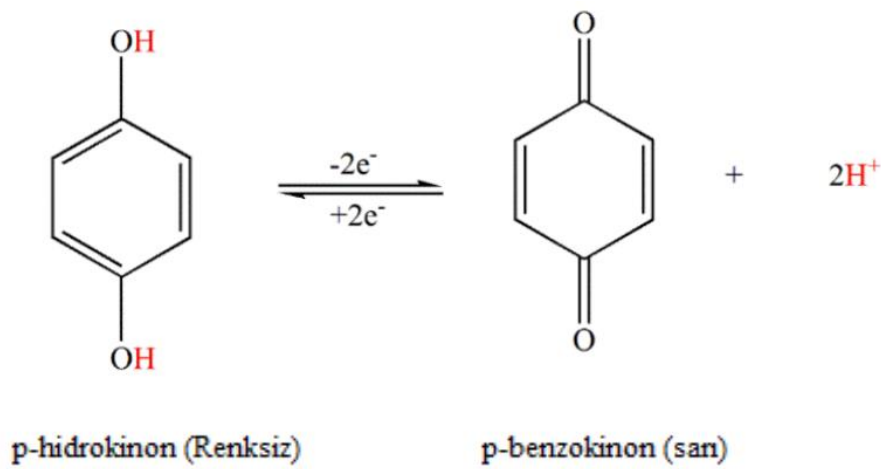
Şekil 4.22: Üç farklı DÖÇ kullanılarak 1 ile 100 tarama arasında alınan vanilin voltamogramları

KK:LA-vanilin örneklerinde 1. döngüde +0,6 V, +0,8 V ve +0,9 V’da yükseltgenme, -0,6 V ve -1 V’da ise indirgenme pikleri görülmüştür. 100 döngü sonrasında ise +0,2 V ve +1,1 V’da yükseltgenme, -0,4 V, -1,2 V, -1,6 V’da indirgenme piklerinin görünmesi uygulanan potansiyelin etkisi ile farklı bileşiklerin oluştuğunun göstergesidir. KK:LA-vanilin örneklerinde diğer DÖÇ’lerden farklı olarak 7. taramadan sonra sarı renk oluşumu gözlemlenmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23: KK:LA-Vanilin örneklerinde görülen sarı renk oluşumu (Fotoğraf: Esra Ceylan, 2022)

Vanilindeki renksiz hidrokinon gruplarının iki elektron ve iki proton vererek sarı renkli kinon gruplarına oksitlenmesi, vanilinin elektrooksidasyonu üzerine yapılan çalışmalarda görülen bir reaksiyondur (Dilgin, 2019) (Şekil 4.24).



Şekil 4.24: Hidrokinonun kinon gruplarına oksitlenmesi (Dilgin, 2019)

LA:PR-vanilin örneklerinde 1. döngüde +0,5 V ve +1,2 V’da yükseltgenme, -0,6 V ve -1,4 V’da indirgenme pikleri görülürken, 100 döngü sonunda +0,04 V, +0,6 V, +0,8 V ve +1 V’da yükseltgenme, -0,6 V ve -1,2 V’da indirgenme pikleri görülmüştür. Bu durum yine vanilinin farklı bileşiklere dönüşümünün göstergesidir.

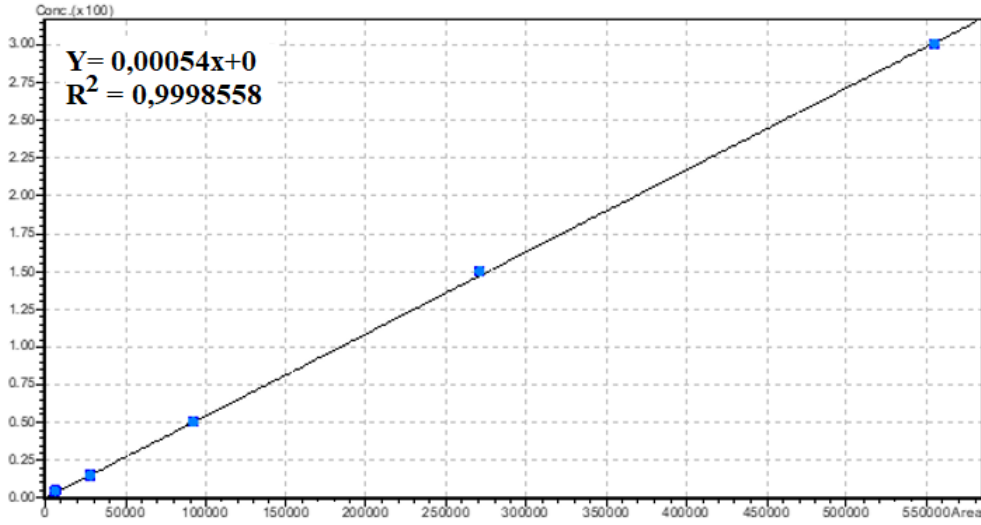
Lignin türevi bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri (Tablo 4.19) birbirine yakın olduğundan CV taramaları sırasında bir çok indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu aynı anda ya da ardışık olarak meydana gelmektedir. Vanilinin LA:PR ile 100 tarama sonrası + 0,6 V potansiyelinde görülen yükseltgenme piki şikimik asitin (You vd., 2011), + 0,8 V potansiyelinde görülen pik ise p-hidroksibenzoik asitin (Ojani vd., 2015) oluştuğunun göstergesidir. Ayrıca - 1,5 V ve - 1,6 V potansiyellerinde görülen indirgenme pikleri vanilinin indirgenmesi ile açığa çıkan moleküler hidrojene aittir (H₂) (Lee vd., 2016).

Tablo 4.19: Lignin türevi bileşiklerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri

Bileşik	İndirgenme Potansiyeli	Yükseltgenme Potansiyeli	Kaynak
Vanilin	+ 0,09 V - 1,58 V - 0,42 V	+ 1,12 V - 0,84 V	Lee vd., 2016 Wu vd., 2022
Şiringaldehit	+ 0,66 V + 0,39 V	+ 0,7 V	Moodley vd., 2011 Gonzalez vd., 2009
Şiringik asit	- 0,01 V - 0,15 V	+ 0,39 V + 0,49 V	Sundaram ve Kadir, 2017 Simic vd., 2007
Kafeik asit	- 0,1 V	+ 0,45 V	Simic vd., 2007
Protokateşik asit	+ 0,1 V	+ 0,41 V	
p-Hidroksibenzoik asit	+ 0,5 V	+0,87	Ojani vd., 2015
Şikimik asit	+ 0,3 V	+ 0,6 V	You vd., 2011
Fumarik asit	+ 0,3 V - 0,7 V	+ 1,1 V - 0,88 V - 1,60 V - 0,3 V	Ajeel vd., 2015 Gulaboski vd., 2001 El-Cheikh vd., 2010
Guayakol	+ 0,06 V	+ 0,32 V + 0,39 V	Samet vd., 2002
(+)-Kateşin	+ 0,34 V	+ 0,34 V	Medvidović-Kosanović vd., 2010

CV’nin lignin türevlerinin oluşumuna etkisinin görülmesi amacıyla HPLC analizleri yapılmıştır. Elektrokimyasal işlemler uygulanan örneklerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde

altı farklı bileşik standardı (protokateşik asit, p-hidroksibenzoik asit, şiringik asit, kafeik asit, şiringaldehit, vanilin) ile oluşturulan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır (Şekil 4.25).



(R: Korelasyon katsayısı)

Şekil 4.25: Elektrokimyasal işlem uygulanan örneklerin HPLC analizlerinde kullanılan kalibrasyon eğrisi

Sonuçlar incelendiğinde CV tarama sayısının fenolik bileşiklerin verimini etkilediği sonucuna varılmıştır. Şiringaldehit (234,03 mg/L), kafeik asit (8,95 mg/L), vanilin (6,83 mg/L), şiringik asit (4,81 mg/L), p-hidroksibenzoik asit (1,26 mg/L), ve protokateşik asit (0,56 mg/L) en yüksek verimle elde edilen lignin türevleri olarak tespit edilmiş ve tarama sayısı ile elde edilen bileşiklerin miktarı arasında doğrusal bir orantı görülmemiştir. Genel olarak bileşikler üç DÖÇ'te de görülse de bazı KK:LA'e ait taramalarda protokateşik asit ve vanilin tespit edilmemiştir. Tablo 4.20 incelendiğinde vanilinin en yüksek verimle elde edildiği şartların LA:PR-100 tarama olduğu görülmektedir.

Elektrolit çeşidi, tarama sayısı, lignin konsantrasyonu gibi faktörler lignin türevlerinin verimini etkilemektedir. Di Fidio vd. (2021) teknik ligninin su içerisinde elektro-oksidasyonu üzerine yaptıkları çalışmada elektrotların (nikel oksit hidroksit, platin ve grafit elektrotlar), pH derecelerinin (12, 13, 14), tarama hızının (10, 50, 100, 250 mV/s), CV potansiyelinin (-0.8 V ile +0.8 V arası) ve lignin konsantrasyonunun (2, 20 g/L) etkisini incelemişler ve optimum koşulların nikel oksit hidroksit elektrodu ile pH 14'te, 20g/L lignin konsantrasyonu ve +0,4 V potansiyelde elde edildiğini bildirmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen ürünlerin miktarları ile

çalışmamızda elde edilen miktarlar karşılaştırıldığında Di Fidio vd. (2021) vanilini 3,5 kat, şiringik asiti ise 4,3 kat daha yüksek elde ederken, bizim çalışmamızda ise şiringaldehit 17,6 kat daha fazla verimle elde edilmiştir.

Tablo 4.20: KL'den elektrokimyasal olarak elde edilen lignin türevi bileşikler (mg/L)

Elektrolit	Tarama Sayısı	PA	PHBA	KA	SA	V	S	Toplam
KK:EG	Kontrol	0,56	0,13	0,41	4,53	0	2,42	8,05
	2	0,10	1,26	0,10	3,83	1,29	60,99	67,57
	5	0,09	0,26	0,69	0,84	1,28	10,97	14,13
	12	0,12	1,26	0,62	3,33	2,11	80,20	87,64
	25	0,08	1,19	0,74	3,53	1,07	50,36	56,97
	50	0,06	0,15	0,89	0	1,02	7,84	9,96
	80	0	0,56	0,43	0,66	3,73	159,26	164,64
	100	0,25	0,10	3,91	0,91	0,07	0,18	5,42
KK:LA	Kontrol	0,04	0,61	0,17	2,29	2,86	108,74	114,71
	2	0	0,75	0	4,06	5,65	203,55	214,01
	5	0	0,82	0,65	4,81	6,18	234,03	246,49
	12	0	0,73	0	2,02	5,54	170,57	178,86
	25	0	0,13	0,80	0,11	0	157,31	158,35
	50	0	0,45	0	0,10	0	27,94	28,49
	80	0	0,75	0,32	0,32	0	167,72	169,11
	100	0,04	1,11	0,34	1,88	4,78	42,10	50,25
LA:PR	Kontrol	0,17	0,48	2,59	2,07	4,98	51,48	61,77
	2	0,27	0,33	2,77	2,36	5,83	45,48	57,04
	5	0,19	0,49	2,90	2,39	6,15	46,37	58,49
	12	0,20	0,49	2,94	2,39	6,03	47,62	59,67
	25	0,20	0,70	8,95	2,32	6,29	43,31	61,77
	50	0,23	0,62	8,82	2,34	6,43	43,02	61,46
	80	0,25	0,70	8,80	2,63	5,88	43,81	62,07
	100	0,19	0,71	8,53	2,76	6,83	43,58	62,6

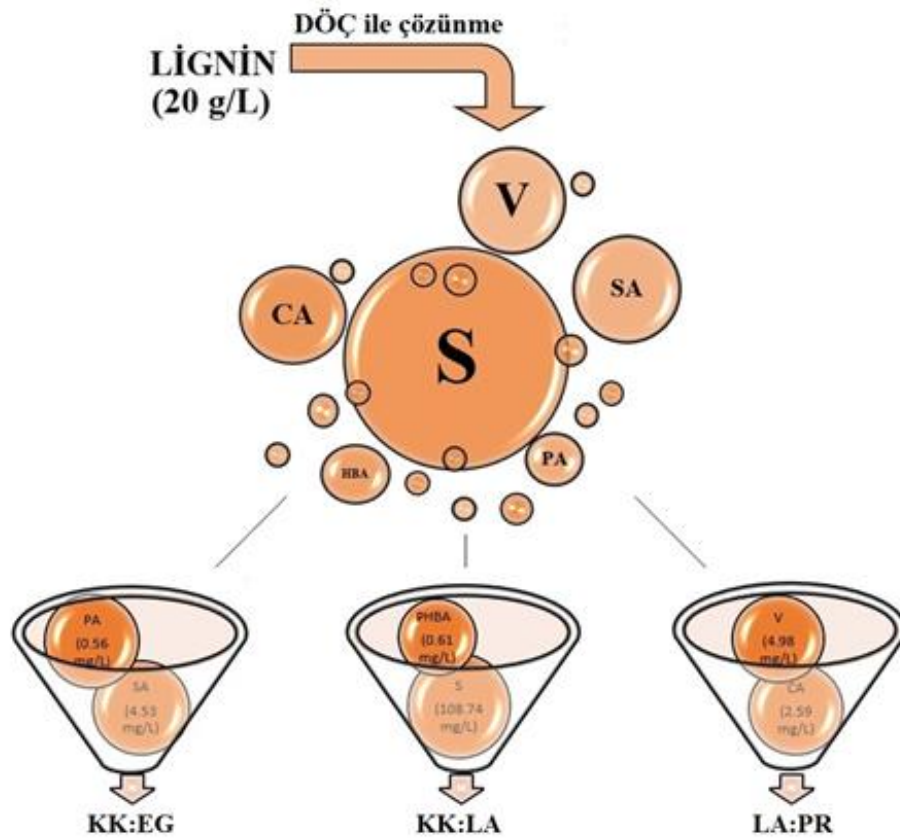
(PA: protokateşik asit. KA: kafeik asit. SA: şiringik asit. V: vanilin. S: şiringaldehit. PHBA: p-hidroksibenzoik asit. KK:EG: Kolin klorür: Etilen glikol. KK:LA: Kolin klorür: Laktik asit. LA:PR: Laktik asit: 1,2-propanediol).

Di Marino vd. (2016) Nikel elektrokazizör eklenmiş KK:EG ve KK:ÜRE ortamlarında, +0,5 ile 1,0 V aralığında 24 saat süre ile CV taraması yaparak ligninden vanilin ve gayakol başta olmak üzere değerli lignin türevlerini elde etmişlerdir. Burada da görüldüğü üzere vanilinin yüksek verimle elde edilebilmesi için daha uzun tarama süresine ve daha dar, özel bir potansiyel aralığına ihtiyaç vardır.

Kontrol örneklerindeki fenolik madde miktarları dikkate alındığında LA:PR'nin V ve KA'yı diğer DÖÇ'lerden daha iyi çözdüğü görülmektedir. Bu sonuç González vd. (2018) vanilya baklalarından 14 farklı DÖÇ kullanılarak vanilinin ekstraksiyon verimini ve çözünürlüğünü araştırdıkları çalışmalarında LA:PR'nin vanilin çözünürlüğünün (620 mg/mL) metanole

(632,94 mg/mL) çok yakın olduğunu ve etanolden (375,81 mg/mL) daha iyi çözünürlük özelliği gösterdiğini bildirmişlerdir. Bu veriler de LA:PR'nin vanilin eldesi için daha uygun olduğunu desteklemektedir.

Bu çalışmada farklı tarama sayıları ve elektrolitlerin fenolik bileşiklerin verimi üzerine etkileri incelenmiş ve yüksek miktarlarda elde edilen şiringaldehit, kafeik asit ve vanilinin yanında küçük miktarlarda şiringik asit, p-hidroksibenzoik asit ve protokateşik asitin de elde edildiği görülmüştür. Kontrol numuneleri incelendiğinde DÖÇ'lerin bu 6 bileşiğin ekstraksiyonundaki seçicilik kabiliyetleri de ortaya çıkmıştır (Şekil 4.26).



(PA: protokateşik asit. KA: kafeik asit. SA: şiringik asit. V: vanilin. S: şiringaldehit. PHBA: p-hidroksibenzoik asit. KK:EG: Kolin klorür: Etilen glikol. KK:LA: Kolin klorür: Laktik asit. LA:PR: Laktik asit: 1,2-propanediol).

Şekil 4.26: Farklı DÖÇ'lerin KL'den fenolik bileşikleri çözebilme kabiliyeti

KK:EG, protokateşik asit ve şiringik asit için daha iyi bir seçicilik gösterse de genel olarak diğer DÖÇ'lerden düşük verim göstermiştir. Vanilin ve kafeik asit eldesi için en uygun çözücünün LA:PR olduğu görülmüştür. KK:LA ise şiringaldehit ve p-hidroksibenzoik asit için

en iyi seçiciliği göstermesinin yanında toplam fenolik madde veriminde de en iyi sonucu vermiştir.

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

Elektrokimyasal analizlerde farklı tarama sayılarının etkisinin incelendiği bu aşamada, Gri İlişkisel Analiz bulgularından elde edilen sonuçlar incelendiğinde LA:PR çözeltisi ortamında CV ile 100 tarama yapılmasının ligninden değerli bileşiklerin eldesi için en uygun şartlar olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.21).



Tablo 4.21: Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi

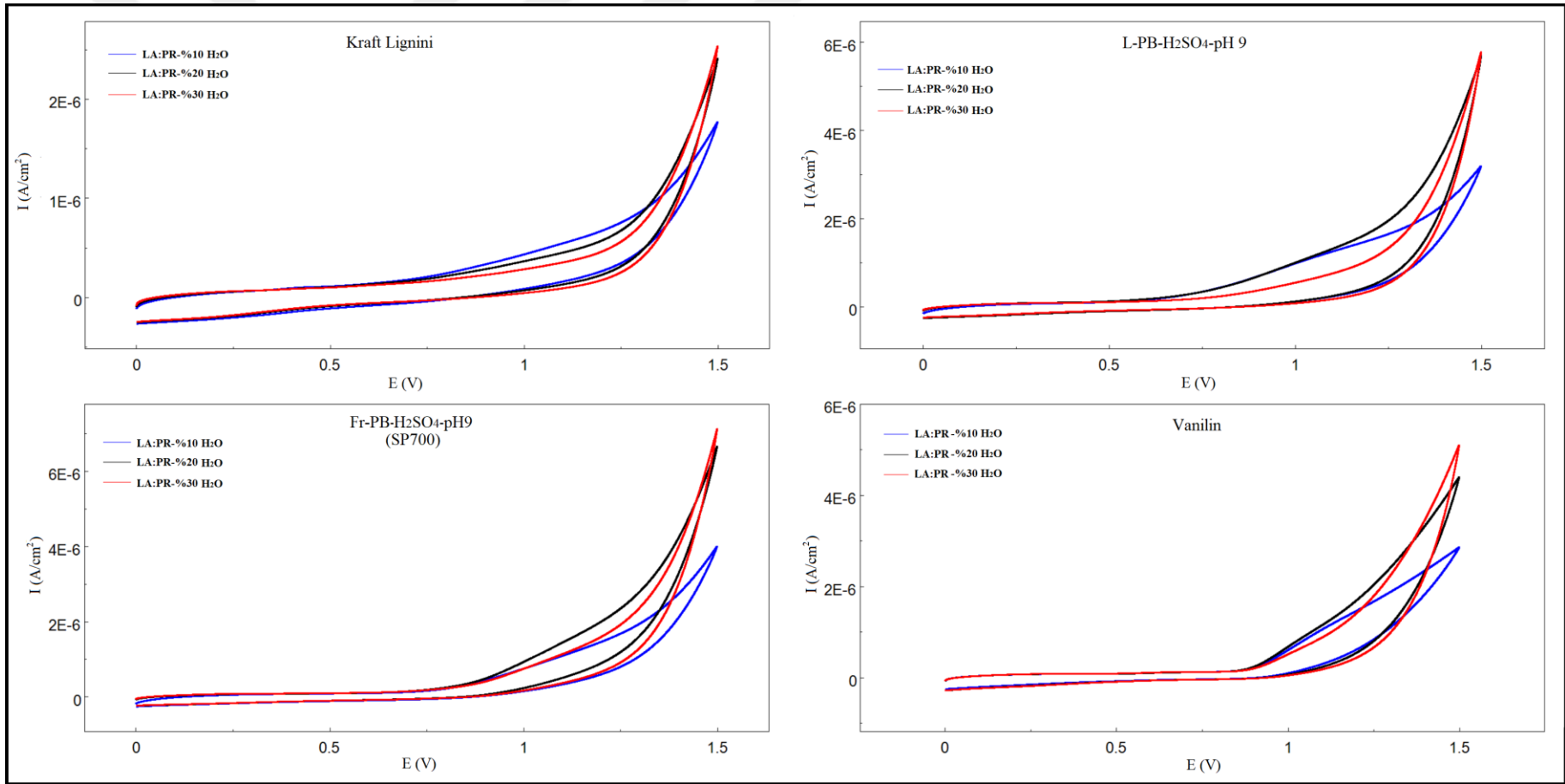
Ağırlıklandırma	0,125	0,125	0,125	0,125	0,375	0,125		
Örnek	PA	PHBA	KA	SA	V	S	GRG	Sıra
KK:EG-Kontrol	1,000	0,339	0,344	0,896	0,333	0,335	0,489	15
KK:EG-2 tarama	0,380	0,998	0,336	0,709	0,381	0,403	0,496	14
KK:EG-5 tarama	0,368	0,366	0,351	0,377	0,381	0,344	0,369	22
KK:EG-12 tarama	0,389	1,000	0,349	0,620	0,420	0,432	0,506	13
KK:EG-25 tarama	0,369	0,889	0,353	0,652	0,372	0,389	0,471	16
KK:EG-50 tarama	0,360	0,342	0,357	0,333	0,370	0,341	0,355	23
KK:EG-80 tarama	0,333	0,452	0,344	0,367	0,524	0,610	0,460	17
KK:EG-100 tarama	0,474	0,333	0,470	0,382	0,336	0,333	0,375	20
KK:LA-Kontrol	0,350	0,470	0,338	0,488	0,463	0,483	0,439	18
KK:LA-2 tarama	0,333	0,531	0,333	0,763	0,743	0,793	0,623	6
KK:LA-5 tarama	0,333	0,566	0,350	1,000	0,840	1,000	0,721	2
KK:LA-12 tarama	0,333	0,520	0,333	0,463	0,726	0,648	0,560	10
KK:LA-25 tarama	0,333	0,339	0,354	0,338	0,333	0,604	0,371	21
KK:LA-50 tarama	0,333	0,417	0,333	0,338	0,333	0,362	0,348	24
KK:LA-80 tarama	0,333	0,530	0,341	0,349	0,333	0,638	0,399	19
KK:LA-100 tarama	0,351	0,800	0,342	0,451	0,625	0,379	0,525	11
LA:PR-Kontrol	0,415	0,425	0,413	0,468	0,648	0,390	0,507	12
LA:PR-2 tarama	0,487	0,383	0,420	0,496	0,773	0,383	0,561	9
LA:PR-5 tarama	0,427	0,428	0,425	0,499	0,835	0,384	0,583	7
LA:PR-12 tarama	0,437	0,428	0,427	0,498	0,809	0,385	0,575	8
LA:PR-25 tarama	0,437	0,507	1,000	0,491	0,863	0,380	0,676	4
LA:PR-50 tarama	0,462	0,475	0,971	0,493	0,894	0,380	0,683	3
LA:PR-80 tarama	0,474	0,507	0,967	0,524	0,782	0,381	0,650	5
LA:PR-100 tarama	0,427	0,513	0,915	0,540	1,000	0,380	0,722	1

(GRG: Gri ilişki katsayısı, PA: Protokatesik asit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit.)

4.3.2.2 Elektrolite Farklı Oranda Su İlavesinin Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular

Vanilin eldesi için en uygun ortam olan LA:PR elektrolite farklı oranlarda su katıldıktan sonra vanilin, Kraft lignini, L-PB-H₂SO₄-pH9 ve Fr-PB-H₂SO₄-pH9 örneklerinin CV taramaları yapılmıştır (Şekil 4.27). Elde edilen voltamogramlarda belirgin olarak herhangi bir yükseltgenme ya da indirgenme piki görülmemiştir. Bu sebeple lignin ve vanilinin LA:PR içerisinde daha homojen çözünebilmesi için %30 su oranının seçilmesi uygun bulunmuştur.





Şekil 4.27: Farklı su oranlarında hazırlanan LA:PR ortamlarında elde edilen voltamogramlar

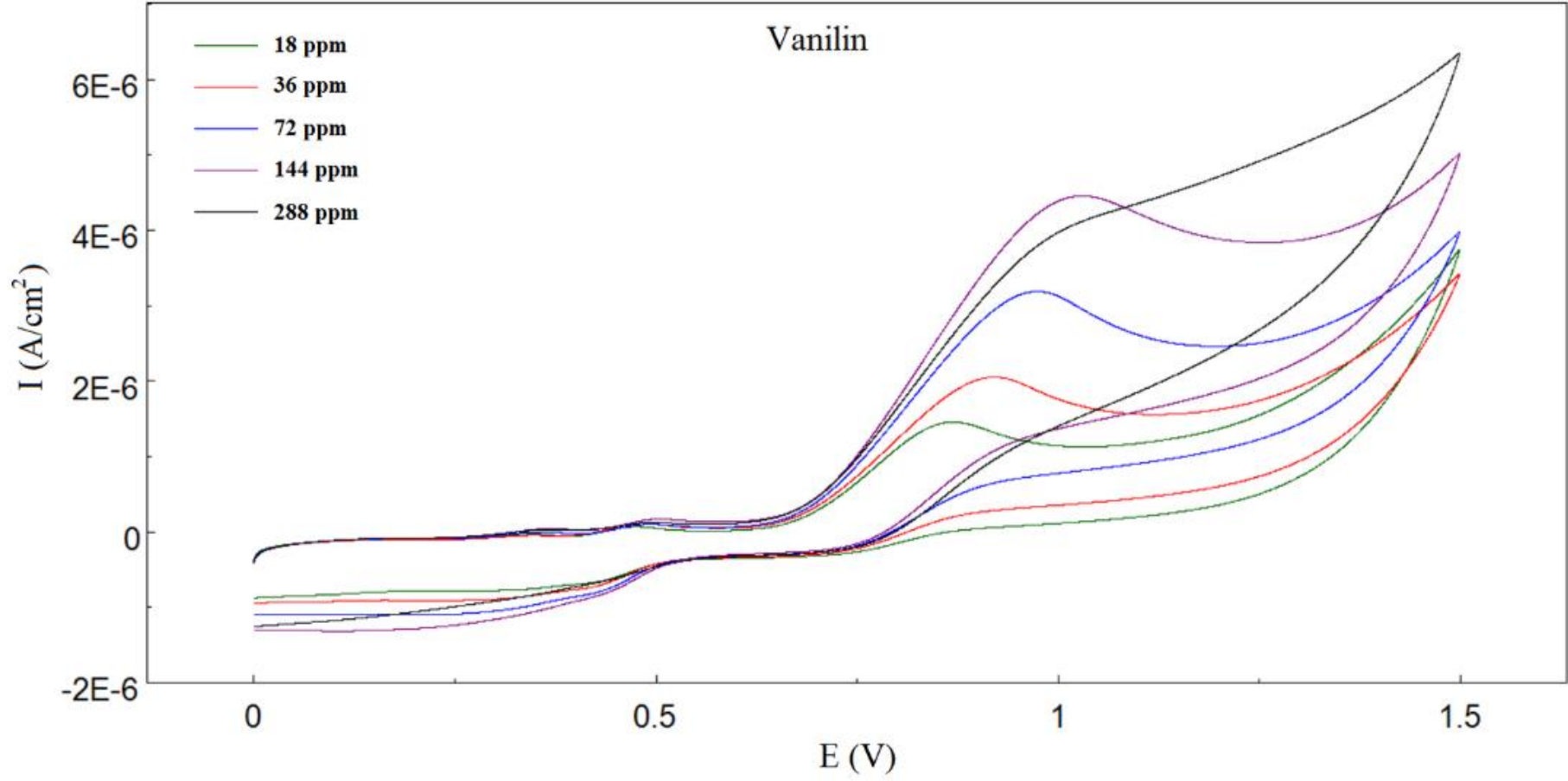
4.3.2.3 Farklı pH Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular

Farklı pH derecelerine ayarlanan DÖÇ'lerle vanilin için CV taramaları yapılmadan önce su ortamında derişim taramaları yapılmıştır (Şekil 4.28);

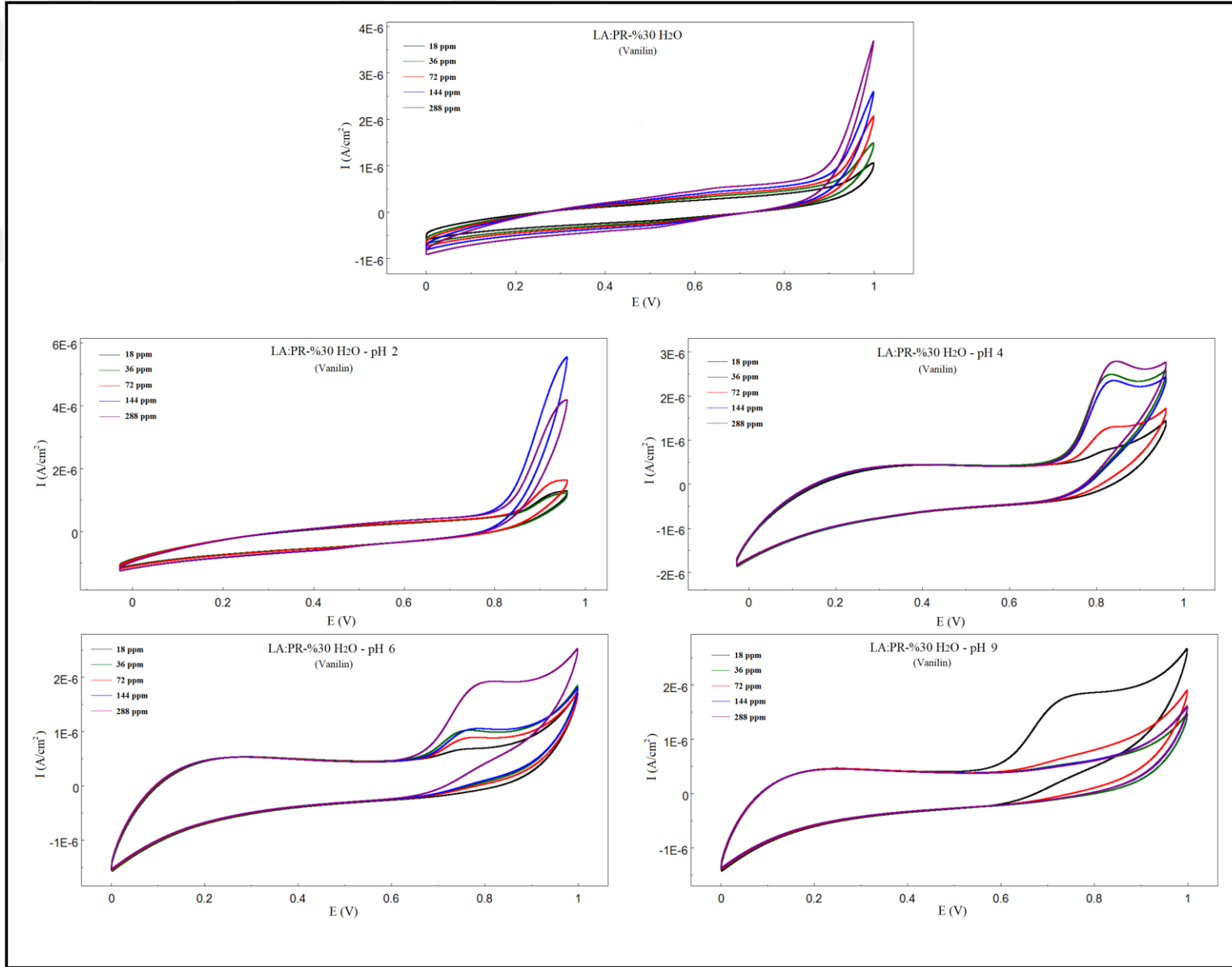
- Derişim arttıkça vanilin pikinin potansiyeli pozitif yöne doğru kaymıştır.
- Vanilin pikinin tepe akımları da derişimin artması ile orantılı bir şekilde artmıştır.
- Derişimin 288 ppm'e yükselmesi ile pik şiddeti azalmış, daha yayvan bir pik görülmüştür.
- Vaniline ait +0,82 ile +1 V aralığında derişime bağlı olarak pozitif yöne doğru kayan yükseltgenme piki , +0,73V ve +0,42 V potansiyellerinde ise indirgenme pikleri görülmüştür.

Vanilinin protik çözücüler içerisinde gerçekleşen CV taramalarında, genellikle vanilin ileri yönde taramalar sırasında anodik pik verir. Bu pik 2 elektron ve bir proton ($-2e^-/-H^+$) kaybından ortaya çıkmaktadır. Ters yönde taramada ise 2-metoksi grubunun hidrolizinden sonra oluşan 1,2-benzokinon ünitesinin indirgenmesi ile ortaya çıkan katodik dalga oluşur (Lee vd., 2016). Vanilinin su ortamında CV taramaları sonucu elde edilen voltamogramlarda +0,32 V ve +0,46 V potansiyellerinde iki adet yükseltgenme piki daha görülmüştür. Bu iki pik daha önce yapılan çalışmalarda (Lee vd., 2016; Dilgin, 2019) vanilinin CV taramaları sonucu oluştuğu tespit edilen kinon tipi bileşiklerdir.

LA:PR ile pH ayarlaması yapılmadan taranan vanilin örneğinde +0,64 V potansiyelinde yükseltgenme piki ve +0,51 V potansiyelinde indirgenme piki, pH 2'de +0,94 V'ta yükseltgenme piki ve +0,41 V'ta indirgenme piki, pH 4'te +0,82 V'ta yükseltgenme piki görülmüştür. pH 6'da +0,73 V potansiyelinde yükseltgenme ve +0,68 V potansiyelinde indirgenme piki, pH 9'da ise +0,69 V'ta yükseltgenme ve +0,61 V'ta indirgenme piki görülmüştür (Şekil 4.29).



Şekil 4.18: Vanilinin su ortamında CV taranması sonucu elde edilen voltamogramları

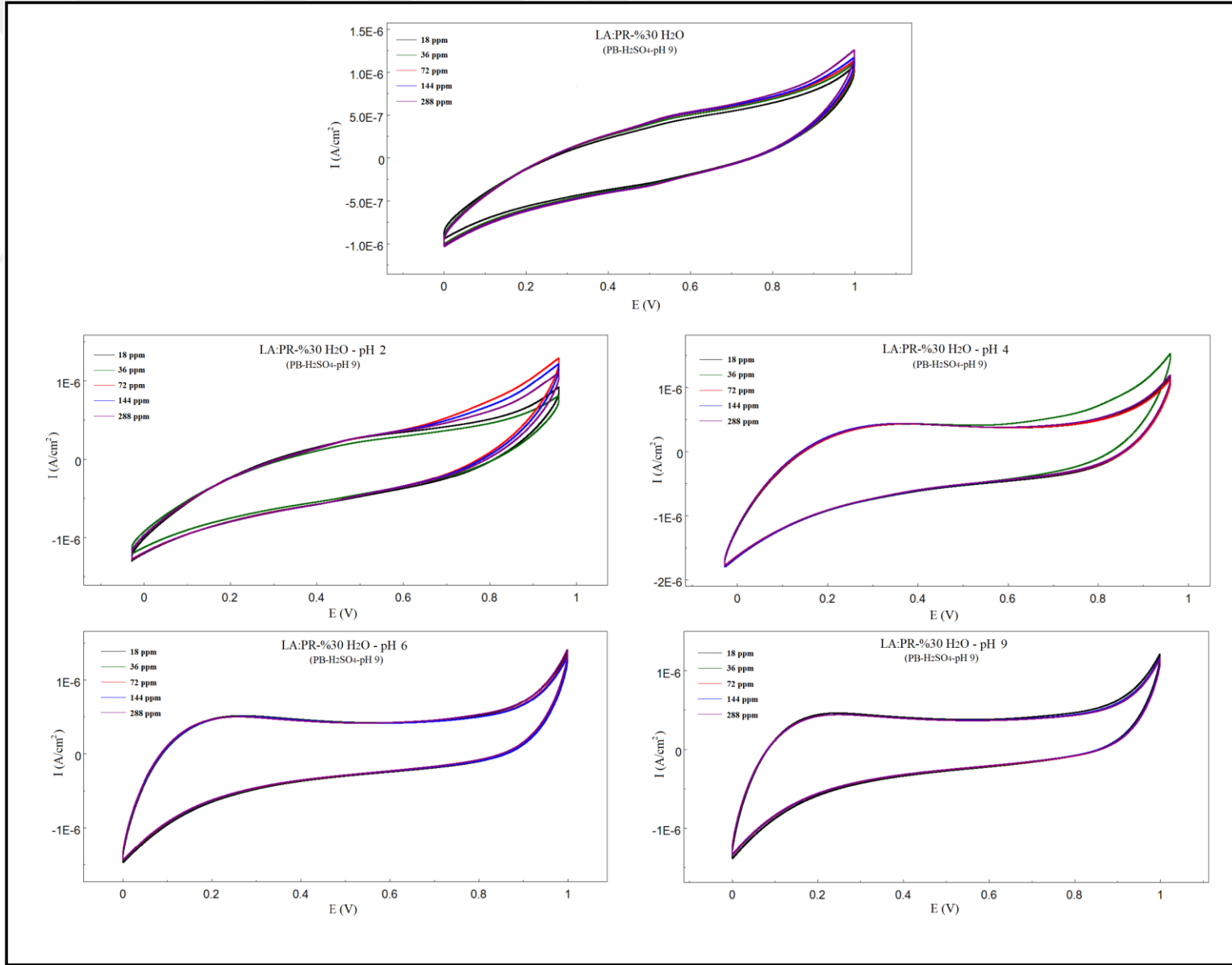


Şekil 4.29: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen vanilinin voltamogramları

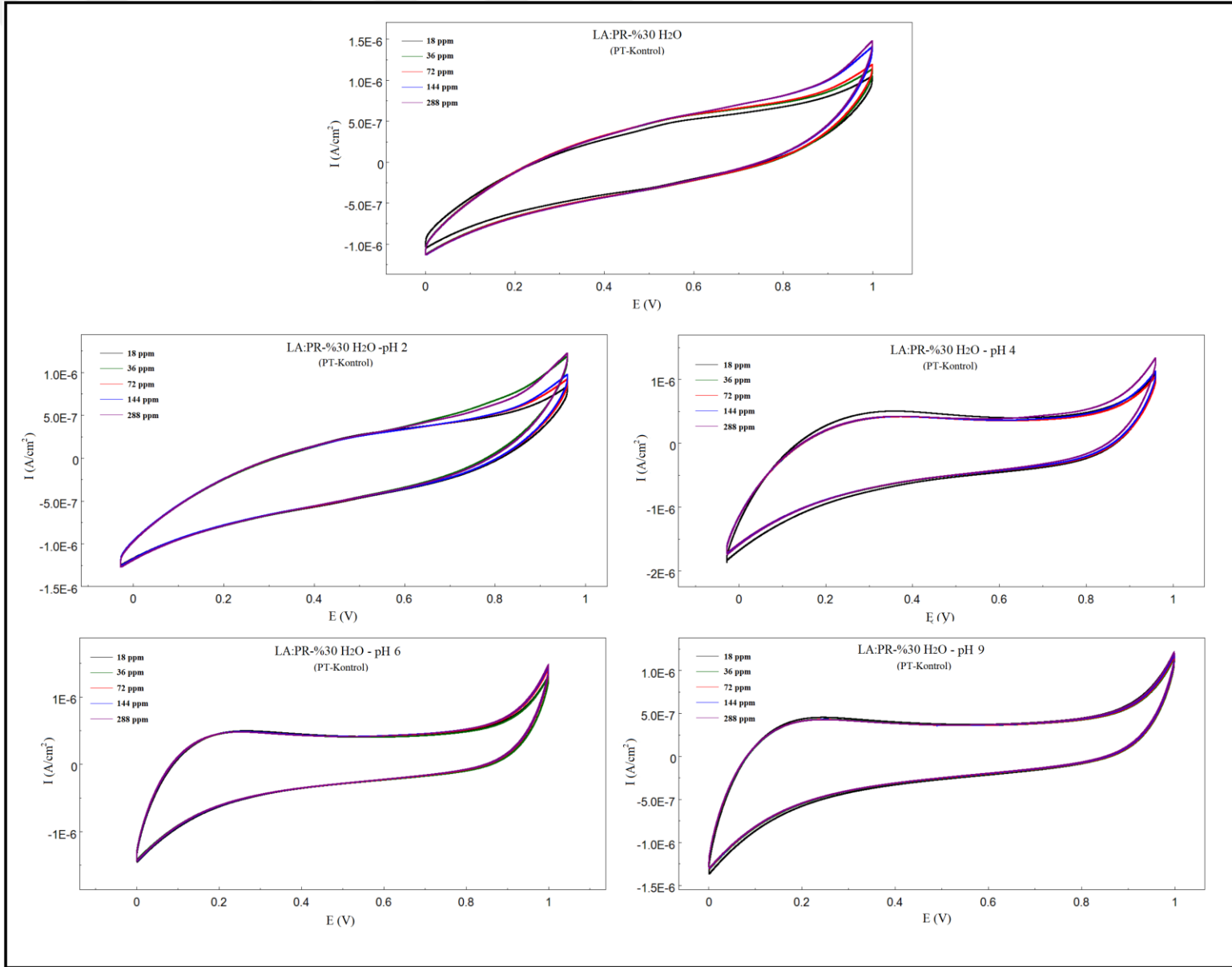
Elektrolit ortamının pH derecesi arttıkça vanilin pikinin yükseltgenme potansiyeli ve akımı azalmıştır. Daha önce yapılan birçok çalışma bu sonucu desteklemektedir (Deng vd. 2015; Ziyatdinova vd., 2016; Dilgin, 2019). pH'ın artmasıyla birlikte tepe potansiyelinin daha negatif değerlere kayması da protonların redoks tepkimelerine katılımını gösterir (Ziyatdinova vd., 2016).

En uygun ortam vanilin piklerinin en düşük konsantrasyonda ve en düzgün şekilde görüldüğü ortam olduğundan pH 4 ve pH 6 ortamları vanilin tespiti için en uygun ortamlar olarak seçilmiştir. LA:PR ile farklı pH derecelerinde CV taramaları yapılan PB-H₂SO₄-pH9 ve PT-Kontrol örneklerine ait voltamogramlarda herhangi bir pik görülmemiştir (Şekil 4.30-31).

Yapılan CV taramaları sonucunda vanilin ve değerli maddelerin eldesinde kullanılacak ortam olarak LA:PR- pH 6 seçilmiştir. Bunun nedeni, daha önce yapılan çalışmalarda pH 5.5 ve pH 9 ortamlarının vanilin eldesi için daha uygun ortamlar olması ve asidik koşulların asit hatası getirebileceğidir. Aracri vd. (2013) veratril alkol ve sülfonat lignininin farklı pH derecelerinde hazırlanan Britton-Robinson tamponu içerisinde, -0,05 V ile +1,2 V potansiyel aralığında CV taramalarını yapmış ve farklı pH derecelerinin fenolik bileşiklerin verimine etkisini incelemişlerdir. Genel olarak bakıldığında lignin türevi bileşikler için pH 6-8 aralığında hazırlanan ortamların diğer pH derecelerinde (pH 3, 4, 5) hazırlananlara göre daha uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışma da seçilen pH ortamının uygunluğunu desteklemektedir.



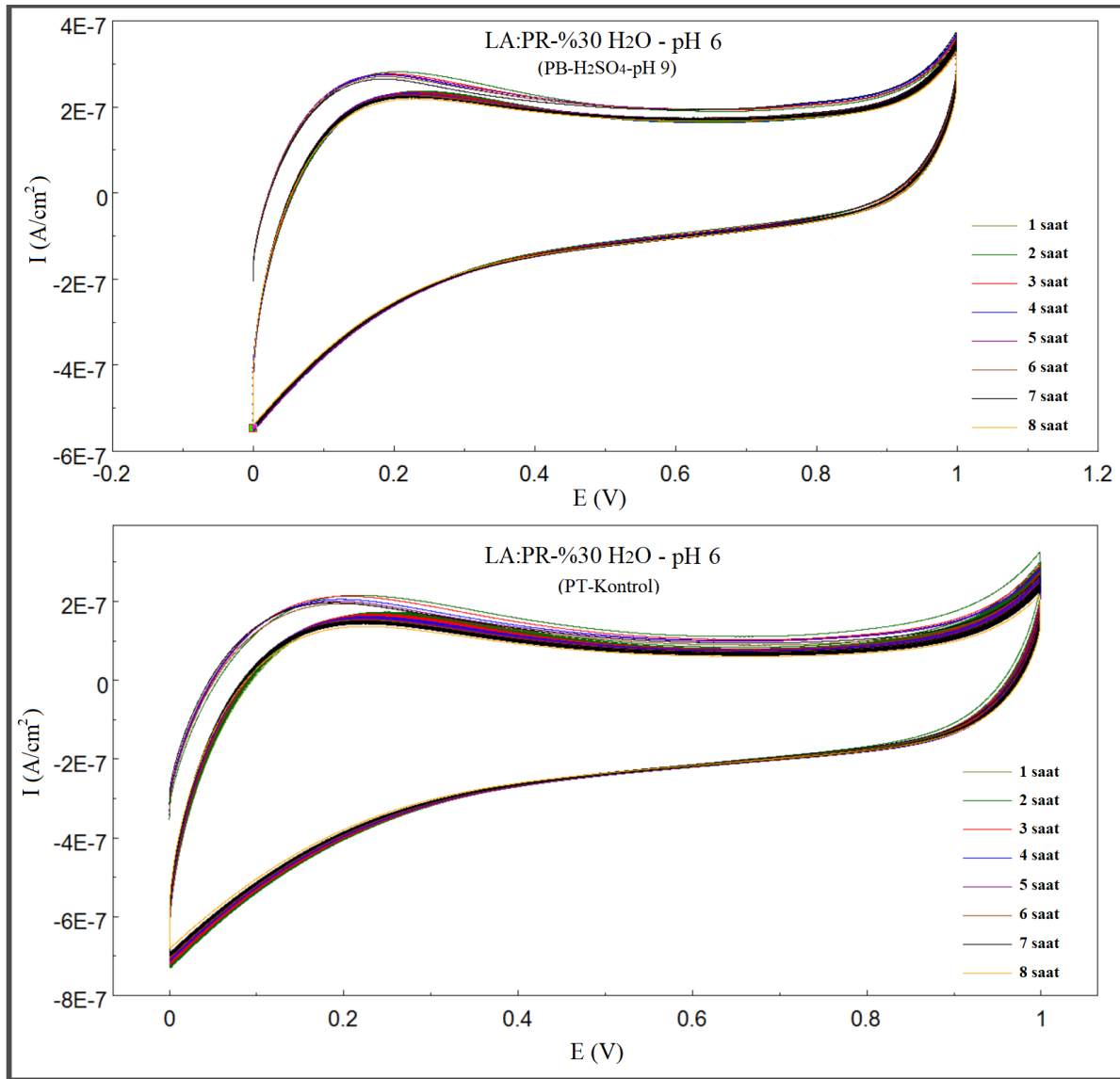
Şekil 4.30: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen PB-H₂SO₄-pH9 voltamogramları



Şekil 4.31: Farklı pH derecelerinde hazırlanan LA:PR ile elde edilen PT-Kontrol voltamogramları

4.3.2.4 Uzun Süreli Tarama Uygulamalarının Elektrokimyasal Analizlere Etkisine Ait Bulgular

LA:PR-%30 sulu ortamda pH 6 derecede CV ile 1-8 saat arası taranan PT-Kontrol ve PB-H₂SO₄-pH9 örneklerine ait voltamogramlar incelendiğinde herhangi bir pike rastlanmamıştır. Her iki örneğin voltamogramında da artan süre ile akımda azalma gözlenmiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32: LA:PR-%30 H₂O-pH 6 ortamında 1-8 saat süreyle CV taramaları yapılan PT-Kontrol ve PB-H₂SO₄-pH9 voltamogramları

L-PT-Kontrol ve L-PB-H₂SO₄-pH9'a ait CV taramaları sırasında her saat başı toplanan örneklerin HPLC analizleri sonucunda (Tablo 4.22);

- Vanilin, fumarik asit, protokateşik asit, kateşin hidrat, kafeik asit, şiringik asit ve şiringaldehit bileşiklerinin miktarlarında CV taramaları sonrasında artış görülmüştür.
- Şikimik asit, p-hidroksibenzoik asit, vanillik asit ve guayakol bileşikleri en yüksek verimle kontrol numunelerinde elde edilmiştir.
- Şikimik asit, protokateşik asit ve kateşin hidrat bileşikleri L-PT-Kontrol örneğinde tespit edilirken L-PB-H₂SO₄-pH9 örneğinde görülmemiştir.
- Bu yöntemle en yüksek verim artışları fumarik asit ve vanilinde görülmüştür.
- Fumarik asit bileşiğinin PT örneğinden eldesinde ideal süre 3 saatken PB örneği için bu süre 2 saattir.
- Vanilin için her iki türde de 8 saatlik süre sonunda en yüksek verim elde edilmiştir.



Tablo 4.222: Her saat başı toplanan örneklerin HPLC analizi sonuçları (mg/L)

	SHA	FA	PA	KH	PHBA	VA	KA	SA	V	S	G
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L	361,60	6,21	0,54	4,12	150,10	4,94	0,51	8,83	12,17	20,73	17,70
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-1saat	238,35	8,04	0,58	4,19	149,85	5,06	0,57	9,00	12,73	20,80	14,02
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-2saat	221,70	6,98	0,55	3,73	149,72	4,29	0,55	8,99	12,51	19,84	11,97
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-3saat	185,64	10,96	0,39	3,04	113,38	3,31	0,40	6,71	9,76	15,58	12,71
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-4saat	0	7,21	0,57	3,86	149,91	4,27	0,49	8,90	13,36	19,80	16,40
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-5saat	0	5,95	0,42	3,28	118,94	4,36	0,38	7,15	10,91	15,98	12,88
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-6saat	0	6,38	0,65	3,63	149,68	5,15	0,48	9,04	14,02	20,76	16,68
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-7saat	0	8,31	0,57	3,68	149,86	5,15	0,31	8,83	14,61	20,21	15,49
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-8saat	0	7,11	0,54	3,97	149,99	5,23	0,53	8,99	14,97	20,23	17,19
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L	0	20,59	0	0	0,39	8,42	0,55	0,05	19,85	0,64	9,45
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-1saat	0	20,84	0	0	0,41	7,95	0,63	0,15	19,97	0,86	10,27
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-2saat	0	21,47	0	0	0,35	7,91	0,56	0,07	19,78	0,79	9,29
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-3saat	0	20,48	0	0	0,35	7,77	0,55	0,05	19,87	0,89	8,58
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-4saat	0	20,63	0	0	0,35	7,74	0,51	0,06	19,68	0,89	8,53
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-5saat	0	19,40	0	0	0,37	7,79	0,42	0,06	19,33	0,55	7,76
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-6saat	0	21,12	0	0	0,36	7,74	0,42	0,07	19,06	0,54	7,15
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-7saat	0	19,39	0	0	0,34	7,86	0,47	0,05	19,96	0,74	8,27
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-8saat	0	20,31	0	0	0,37	8,02	0,51	0	20,16	0,86	8,46

SHA: Şikimik asit, FA: Fumarik asit, PA: Protokateşik asit, KH: (+)-Kateşin hidrat, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, G: Guayakol.

Gri İlişkisel Analiz Bulguları

Uzun süreli CV taramaları yapılan örneklerin HPLC analizi verilerinin Gri İlişkisel Analiz Yöntemi ile hesaplanması sonucu belirlenen optimum koşullar PB-pH 9-H₂SO₄-1saattir. Toplam madde verimi söz konusu olduğunda elde edilen bu sonuçlar yapılan çalışmaları desteklemektedir (Tablo 4.23).

Tablo 4.23: Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama- Gri İlişkisel Katsayılar Matrisi ve Gri İlişki Derecesi

Ağırlıklandırma	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,5	0,05	0,05		
Örnek	SHA	FA	PA	KH	4-HBA	VA	KA	SA	V	S	G	GRG	Sıra
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L	1,000	0,337	0,747	0,968	1,000	0,423	0,571	0,956	0,394	0,993	1,000	0,5969	11
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-1saat	0,595	0,366	0,823	1,000	0,997	0,432	0,727	0,991	0,412	1,000	0,589	0,5818	13
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-2saat	0,564	0,349	0,765	0,820	0,995	0,382	0,667	0,989	0,405	0,913	0,479	0,5485	16
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-3saat	0,507	0,425	0,556	0,646	0,671	0,333	0,410	0,660	0,333	0,660	0,514	0,4357	18
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-4saat	0,333	0,352	0,802	0,864	0,997	0,381	0,533	0,970	0,433	0,910	0,802	0,5640	15
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-5saat	0,333	0,333	0,586	0,697	0,706	0,386	0,390	0,705	0,360	0,678	0,523	0,4468	17
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-6saat	0,333	0,340	1,000	0,789	0,994	0,439	0,516	1,000	0,459	0,996	0,838	0,5915	12
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-7saat	0,333	0,371	0,802	0,804	0,997	0,439	0,333	0,956	0,484	0,945	0,705	0,5761	14
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-8saat	0,333	0,351	0,747	0,905	0,999	0,445	0,615	0,989	0,500	0,947	0,912	0,6124	10
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L	0,333	0,898	0,333	0,333	0,333	1,000	0,667	0,335	0,944	0,334	0,390	0,7197	3
LA-PR-PB-pH9-H₂SO₄-10g/L-1saat	0,333	0,925	0,333	0,333	0,333	0,845	1,000	0,337	0,965	0,337	0,415	0,7420	1
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-2saat	0,333	1,000	0,333	0,333	0,333	0,834	0,696	0,335	0,932	0,336	0,385	0,7119	4
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-3saat	0,333	0,887	0,333	0,333	0,333	0,797	0,667	0,335	0,947	0,337	0,366	0,7097	5
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-4saat	0,333	0,902	0,333	0,333	0,333	0,790	0,571	0,335	0,915	0,337	0,365	0,6895	7
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-5saat	0,333	0,789	0,333	0,333	0,333	0,802	0,432	0,335	0,862	0,333	0,347	0,6498	8
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-6saat	0,333	0,957	0,333	0,333	0,333	0,790	0,432	0,335	0,825	0,333	0,333	0,6384	9
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-7saat	0,333	0,05	0,333	0,333	0,333	0,820	0,500	0,335	0,963	0,336	0,359	0,7050	6
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-8saat	0,333	0,333	0,333	0,333	0,333	0,865	0,571	0,333	1,000	0,337	0,363	0,7337	2

(GRG: Gri ilişki katsayısı, SHA: Şikimik asit, FA: Fumarik asit, PA: Protokateşik asit, KH: Kateşin hidrat, 4-HBA: 4-hidroksibenzoik asit, VA: Vanilik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, G: Gayakol)

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, *Pinus brutia* Ten. ve *Populus tremula* L. ağaç türlerine ait laboratuvar koşullarında yapılan Kraft pişirmesi ile elde edilen siyah çözeltilerin detaylı karakterizasyonu yapılmış ve elektrokimyasal sentez ile, vanilin öncelikli olmak üzere katma değeri yüksek lignin türevi fenolik bileşiklerin en yüksek verimle elde edildikleri koşullar Gri İlişkisel Analiz yöntemi ile tespit edilmiştir.

Değerli fenolik bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılacak uygun çözücünün belirlenmesi için yapılan HPLC analizleri sonucunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- Kloroform ve toluene kıyasla diklormetan fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu için daha uygun bir çözücüdür;
- PB daha fazla fenolik asit içerirken, PT ise daha fazla stilben ve flavonoid içerir;
- Tüm pH düzeylerinde diklormetanın epigallokateşin-3-gallat ve şiringik asidin seçici fraksiyonasyonunda etkili olduğu, toluenin ise benzoik asitin seçici fraksiyonasyonunda etkili olduğu gözlenmiştir. Diğer bileşikler için uygun çözücülerin seçimi pH derecesine bağlı olarak değişkenlik göstermiştir;
- Kraft siyah çözeltilerinden fenolik bileşiklerin ekstraksiyonunda daha polar özellikte olan diklormetanın ekstraksiyon verimi daha yüksektir.

Farklı asitlerle pH dereceleri ayarlanan siyah çözeltilerde yoğunluk, renk gibi gözle görülen fiziksel değişimlerin yanı sıra kimyasal kompozisyonlarında da değişimler meydana gelmiştir. Tüm bu fiziksel ve kimyasal değişimlerin ortaya konulması amacıyla vizkozite ölçümleri, HPLC ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

Yapılan vizkozite ölçümleri sonucunda;

- En çok katı madde çökmesine sebep olan ve vizkoziteyi arttıran asit sıralaması: $H_3PO_4 > H_2SO_4 > HCl$ şeklindedir;
- En çok katı madde çökmesine sebep olan ve vizkoziteyi arttıran pH dereceleri PB için $2 > 5.5 > 7 > 9$ olarak sıralanırken, PT için anlamlı bir sıralama tespit edilememiştir;
- PB örneklerinin vizkozite değişiminde pH derecesinin etkisi>asit türü olarak belirlenirken, PT örneklerinde sadece asit türünün etkisi görülmüştür;

- PB örneklerinin vizkozitelerinde, pH'ın azalmasına bağlı olarak yüksek miktarda artış gözlenirken, PT örneklerinde önemli bir değişim görülmemiştir;
- Siyah çözeltinin pH derecesi azaldıkça, PT siyah çözeltisinde tuzlar çözeltide daha fazla kalırken, PB siyah çözeltisinde tuzlar ligninle birlikte çökmektedir;
- PT siyah çözeltisi, PB siyah çözeltisinden daha fazla OH⁻ konsantrasyonuna sahiptir. Bunun nedeni PB ligninin yapısında bulunan iyonize fenolik grupların protonasyonu sonucu (OH⁻ iyonlarındaki oksijen ligninin yapısına katılır ve H⁺ iyonu serbest kalır) OH⁻ konsantrasyonunun azalmasıdır.

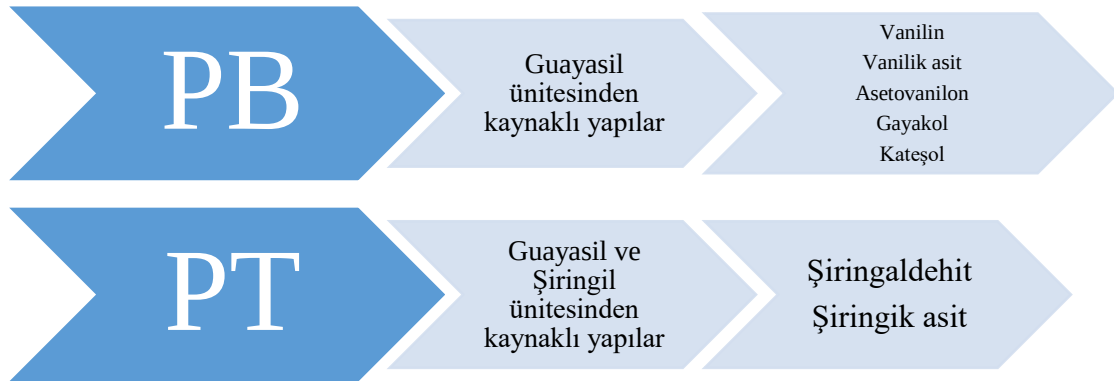
Farklı asitlerin siyah çözelti kimyasal kompozisyonuna etkisi HPLC analizleri ile incelendiğinde;

- PT siyah çözeltisi, PB siyah çözeltisinden daha fazla miktarda şiringil tipi bileşik içermektedir;
- PT örneklerinin toplam fenolik madde verimi (277,11-1693,28 mg/L) PB örneklerinden (108,12-572,20 mg/L) daha yüksektir;
- Yüksek pH derecelerinde (pH 9 ve pH 7) fenolik madde verimi daha yüksektir;
- Tüm sonuçlar incelendiğinde siyah çözelti örneklerinde en yüksek miktarlarda elde edilen maddeler: p-hidroksibenzoik asit, vanilin ve şiringaldehit;
- Vanilin (467,7 mg/L) ve protokateşik asit (20,8 mg/L) en yüksek miktarlarda PB örneklerinde, p-hidroksibenzoik asit (819,50 mg/L), şiringaldehit (438,08 mg/L), şiringik asit (228,50 mg/L) ve kafeik asit (171,60 mg/L) bileşikler ise PT örneklerinde en yüksek verimle tespit edilmiştir;
- Vanilin en yüksek verimle PB H₂SO₄-pH 9 örneğinde elde edilmiştir.

Farklı asitlerin siyah çözelti kimyasal kompozisyonuna etkisi GC-MS analizleri ile incelendiğinde;

- Vanilin, vanilik asit, asetovanilon, guayakol, homovanilil alkol ve kateşol eldesi için PB, şiringaldehit, şiringik asit, fenol, p-hidroksibenzoik asit ve benzoik asit eldesi için PT ağaç türü daha uygundur;
- Reçine, yağ asitleri ve organik asitlerin eldesi için ağaç türü olarak PB, pH derecesi olarak pH 2 tercih edilmelidir;
- Vanilin ve lignin türevli değerli bileşiklerin eldesi için Gri İlişkisel Analiz Yöntemi ile belirlenen optimum koşullar her iki tür için de H₂SO₄-pH 5.5'tur.

- Şiringaldehit(%16,41) gibi şiringil tipi bileşikler PT örneklerinde, vanilin (%18,25) gibi guayasil tipi bileşikler ise PB örneklerinde daha yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1: PB ve PT siyah çözeltilerinin içerdikleri lignin yapı taşlarına göre elde edilen değerli fenolik maddeler

Siyah çözelti kimyasal kompozisyonları GC-MS ve HPLC analizleri ile aydınlatılırken sıvı-sıvı ekstraksiyon işleminin elde edilen fenolik madde içeriğine etkisi de görülmüştür. Diklormetan ile lignin türevi fenolik bileşiklerin ekstrakte edilmesi istenildiğinde örneğin pH derecesinin 5.5-7 aralığında olması uygundur. Organik asitlerin ekstrakte edilmesi söz konusu olduğunda ise pH 2 derecesi tercih edilmelidir.

Elektrokimyasal analizlerden önce yapılan ön denemeler sonucunda;

- 3 V potansiyel uygulanmasının vanilin ve lignin türevi değerli bileşiklerin eldesi için uygun olmadığı görülmüştür.
- + 1 V’da sülfürün de en yüksek verimle elde edilmesi, siyah çözelti içerisindeki lignine bağlı sülfürlü yapılardaki sülfürün koparak bireysel olarak açığa çıktığını göstermektedir. Bu durum siyah çözelti lignininin saflığını artırır.
- En iyi fenolik madde verimi +1V potansiyelinde elde edilmiştir.
- Gri İlişkisel Analiz Yöntemi ile tüm maddelerin en iyi verimle elde edildiği koşul olarak belirlenen +1V potansiyel uygulanan örnek, aynı zamanda lignin türevi bileşiklerin eldesi için de en uygun koşuldur (Tablo 5.1).

Tablo 5.1: Farklı potansiyelerde elde edilen maddeler

Madde	En yüksek verimin elde edildiği koşullar
Monometilpinosilvin	PB Kontrol
Margarik asit, Linolenik asit	PB pH2 Kontrol
Palmitik, t-Vakkenik asit, (Stearik asit, Konjuge linoleik asit, Sandrakopimarik asit, İzopimarik asit, Dehidroksi abietik asit	+0,5 V
p-Hidroksi benaldehit, Vanilin, Asetovanilon, Homovanilil alkol, 3-Vanilpropanol, Homovanilik asit, Vanilik asit, Vanillaktik asit, Vanil asetik asit, Sülfür, Ferulik asit	+1 V
-	+1,5 V
-	+2 V
Linoleik asit	-0,5 V
Oleik asit	-1 V
Kateşol, Abietik asit	-1,5 V
Palustrik asit, Neoabietik asit	-2 V

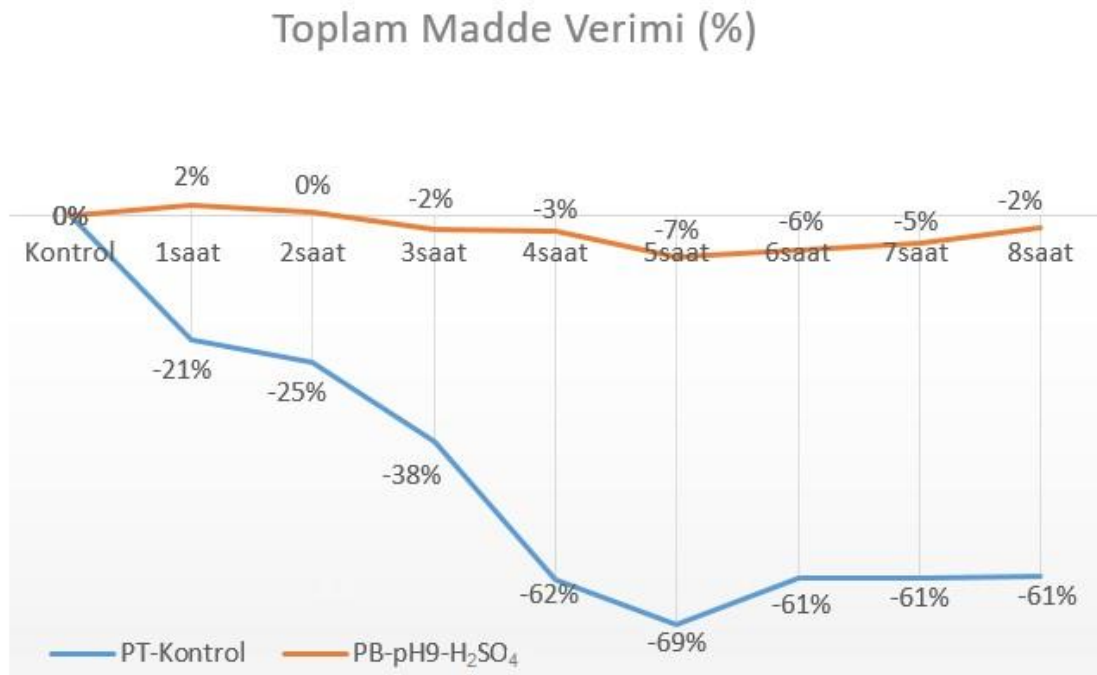
KK:LA, KK:EG ve LA:PR ortamlarında, vanilin ve lignin türevi bileşiklerin en yüksek verimle elde edilmesi için potansiyostat/galvanostat ile yapılan CV taramaları ve bu örneklerin HPLC analizleri sonucunda;

- Kraft lignininin -1,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında yapılan CV taramaları sonucunda en yüksek verimle elde edilen ana ürün şiringaldehittir. En yüksek vanilin verimi LA:PR 100 tarama sonucu elde edilmiştir. KK:LA ile 7 tarama sonunda kinon gruplarının oluşumu görülmüştür.
- DÖÇ'ler çözücü olarak ele alındığında; KK:EG'nin protokateşik asit ve şiringik asit için, KK:LA'nın p-hidroksibenzoik asit ve şiringaldehit için, LA:PR'nin ise vanilin ve kafeik asit için en iyi seçiciliğe sahip olduğu görülmüştür.
- Vanilin ve lignin türevi bileşiklerin sentezi için en uygun ortam %30 su oranına sahip ve pH derecesi 6 olacak şekilde hazırlanan LA:PR ortamıdır.
- PT-Kontrol ve PB-H₂SO₄-pH 9 lignin örneklerinin %30 sulu LA:PR-pH 6 ortamında 0 ile +1 V aralığında CV taramaları yapıldığında vanilin, fumarik asit, vanilik asit, kafeik

asit, şiringik asit, şiringaldehit ve guayakol bileşiklerinin miktarında artış meydana gelmiştir.

- Vanilin her zaman olduğu gibi, PB lignininden daha yüksek verimle elde edilmiştir. Bununla birlikte vanilin miktarı PT örneğinde 8 saat sonunda %23 artarken PB örneğinde %1,5 oranında artmıştır.
- 10 g/L PB lignininden kütlece %0,2 verimle, 20,1 mg/L vanilin ve %0,2 verimle 21,1 mg/L fumarik asit elde edilmiştir.
- PT örneğinde, fumarik asit miktarının 3 saatlik tarama sonucunda %43,3 oranında arttığı, PB örneğinde ise 2 saat sonunda %4 oranında arttığı görülmüştür.

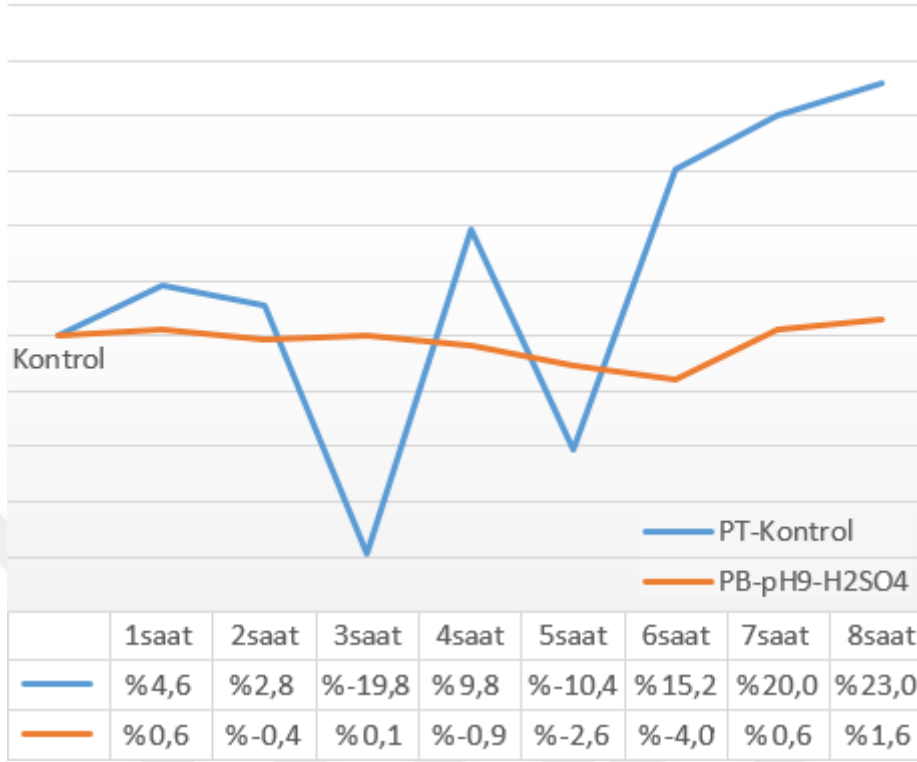
Uzun süreli taramaların sonucunda elde edilen toplam madde verimi artışları karşılaştırıldığında PB-H₂SO₄-pH 9 örneklerinde 1 saat sonunda %2 artış görülürken zamanla toplam madde veriminde azalma görülmüştür. PT-Kontrol örneklerinde ise uygulanan elektrokimyasal analiz toplam madde veriminde düşüşe neden olmuştur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2: Uzun süreli CV taramalarının toplam fenolik madde verimine etkisi

PT-Kontrol örneğinde en yüksek vanilin verimi artışı 8 saat sonunda %23 olarak görülürken, PB-H₂SO₄-pH 9 örneğinde en yüksek verim yine 8 saat sonunda %1,6 olarak görülmüştür (Şekil 5.3).

Vanilin Verimi (%)



Şekil 5.3: Uzun süreli CV taramalarının vanilin verimine etkisi

İki türe ait vanilin yüzde verim değişimi grafiği incelendiğinde vanilinin tersinir özellik gösterdiği ve PT-Kontrol lignininin yapısında yer alan bileşiklerin vanilinin indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına katılımını etkilediği görülmektedir. Her iki türe ait lignin örneği için de 6 saat süre sonrasında vanilinin tersinir özelliğini kaybettiği görülmektedir. PT-Kontrol örneğinde, PB-H₂SO₄-pH 9 örneğine kıyasla çok daha yüksek vanilin verimi artışı olsa da vanilinin bu örnekte daha fazla tersinir özellik göstermesi ve PB-H₂SO₄-pH 9 örneğinde daha yüksek verimle vanilin elde edilmesi sebebiyle PB-H₂SO₄-pH 9 lignininin vanilin verimi için daha uygun bir materyaldir. Gri İstatistik Analizi de PB-H₂SO₄-pH 9 örneğinin 8 saat süreli CV taramaları sonucu elde edilen örneklerin vanilin ve lignin türevi değerli bileşiklerin eldesi için uygunluğunu desteklemiştir.

Yapılan analizler sonucunda;

- Yakılarak boşa harcanan kraft ligninden vanilin sentezlenerek ligninin katma değeri yüksek bir şekilde değerlendirilmiş;

- Ligninden vanilin eldesinde elektrokimya ve yeşil kimyasalların kullanılması ile sürdürülebilir, çevre dostu bir yöntem geliştirilmiş;
- Kimyasal sentezlerde elektrokimyanın kullanılması ile enerji verimi sağlanmış;
- Gri İlişkisel Analiz Yöntemi kullanılarak yöntem optimizasyonu yapılmış ve elde edilen verilerin doğruluğu desteklenmiş;
- Bu çalışmada ilk kez ligninin elektrokimyasal depolimerizasyonunda elektrolit olarak kullanılan KK:LA ve LA:PR'nin vanilin ve lignin türevi bileşiklerin sentezi için uygunluğu ortaya konmuş;
- Ayrıca ligninin depolimerizasyonunda bilgimiz dahilinde daha önceki çalışmalarda kullanılmamış olan LA:PR çözücüsünün, yaygın olarak kullanılan KK:EG ve KK:LA çözücülerine bir alternatif olarak kullanılabileceği de bu çalışma ile kanıtlanmış;
- Ligninden vanilinin elektrokimyasal olarak sentezinde tarama sayısının artırılması ile vanilin verimi artırılmış;
- Derin ötektik çözücülerin elektrokimyasal işlemlerde elektrolit olarak kullanımının yaygınlaştırılması için literatüre katkıda bulunulmuştur.

Siyah çözeltiden değerli bileşiklerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda elektrokimyasal analizler sonucunda vanilin ve lignin türevi değerli bileşiklerin veriminde artış sağlanmış ve DÖÇ'lerin ligninin depolimerizasyonunda elektrolit ortamı olarak seçilebileceği bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Daha sonra yapılacak çalışmalarda Vanilin verimini arttırmak için;

- 8 saatten daha uzun süreli CV taramaları yapılabilir;
- Farklı elektrotların vanilin verimi üzerine etkileri incelenebilir;
- Kronoamperometri, diferansiyel puls voltametrisi gibi farklı elektrokimyasal analiz metodları denenebilir;
- Farklı sıcaklıkların ürün verimine etkisi incelenebilir;
- Siyah çözelti içerisinde daha fazla vanilin ve değerli kimyasal olduğundan siyah çözelti üzerinden elektrokimyasal işlemler sürdürülebilir;
- Ligninden vanilin sentezi sırasında açığa çıkan hidrojenin değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K. ve Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, (1), 70-71.
- Aboagye, D., Djellabi, R., Medina, F. ve Contreras, S. (2023). Radical-Mediated Photocatalysis for Lignocellulosic Biomass Conversion into Value-Added Chemicals and Hydrogen: Facts, Opportunities and Challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 62, e202301909.
- Abranches, D.O., Martins, M.A.R., Silva, L.P., Schaeffer, N., Pinho, S.P. ve Coutinho, J.A.P. (2019). Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES. *Chemical Communications*, 55, 10253-10256.
- Agarwal, A., Rana, M. ve Park, J.H. (2018). Advancement in technologies for the depolymerization of lignin. *Fuel Processing Technology*, 181, 115–132.
- Ajeel, M.A., Aroua, M.K. ve Daud, W.M.A.W. (2015). Preparation and characterization of carbon black diamond composite electrodes for anodic degradation of phenol. *Electrochimica Acta*, 153, 379-384.
- Alonso, D.A., Baeza, A., Chinchilla, R., Guillena, G., Pastor, I.M. ve Ramon, D.J. (2016). Deep Eutectic Solvents: The Organic Reaction Medium of the Century. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016(4), 612-632.
- Alvarez-Vasco, C., Ma, R., Quintero, M., Guo, M., Geleynse, S., Ramasamy, K.K., Wolcott, M. ve Zhang, X. (2016). Unique low-molecular-weight lignin with high purity extracted from wood by deep eutectic solvents (DES): A source of lignin for valorization. *Green Chemistry*, 18(19), 5133-5141.
- Al-Kaabi, Z., Pradhan, R.R., Thevathasan, N., Chiang, Y.W., Gordon, A. ve Dutta, A. (2017). Potential value added applications of black liquor generated at paper manufacturing industry using recycled fibers. *Journal of Cleaner Production*, 149, 156-163.
- Amit, T.A., Roy, R. ve Raynie, D.E. (2021). Thermal and structural characterization of two commercially available technical lignins for potential depolymerization via hydrothermal liquefaction. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100106.
- Andreuccetti, M.T., Leite, B.S. ve d'Angelo, J.V.H. (2011). Eucalyptus black liquor- Density, viscosity, solids and sodium sulfate contents revisited. *Revista O PAPEL*, 72(12), 52-57.
- Aracri, E., Tzanov, T. ve Vidal, T. (2013). Use of Cyclic Voltammetry as an Effective Tool for Selecting Efficient Enhancers for Oxidative Bioprocesses: Importance of pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 1455-1463.
- Araujo, J.D.P. (2008). *Production of vanillin from lignin present in the Kraft black liquor of the pulp and paper industry*. Doktora Tezi. Porto Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

- Azmi, S., Klimek, A. ve Frackowiak, E. (2022). Anticorrosive performance of green deep eutectic solvent for electrochemical capacitor. *Chemical Engineering Journal*, 444, 136594.
- Bajpai, P. (2018). Chapter 12- Pulping Fundamentals. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper (Third Edition)*. Elsevier.
- Bajwa, D.S., Pourhashem, G., Ullah, A.H. ve Bajwa, S.G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their enviromental impact. *Industrial Crops & Products*, 139, 111526.
- Bentley, Jr. D. J. (1990). Solid Waste Disposal, *TAPPI Journal*, 71(3), 59-62.
- Benvenuti, L., Zielinski, A.A.F. ve Ferreira, S.R.S. (2019). Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES? *Trends in Food Science & Technology*, 90, 133-146.
- Beste, A. ve Buchanan, A.C. (2009). Computational Study of Bond Dissociation Enthalpies for Lignin Model Compounds. Substituent Effects in Phenethyl Phenyl Ethers. *The Journal of Organic Chemistry*, 74 (7), 2837-2841
- Bostancı, Ş. (1987). *Kağıt Hamuru Üretim ve Ağartma Teknolojisi*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi.
- Cai, P., Fan, H., Cao, S., Qi, J., Zhang, S. ve Li, G. (2018). Electrochemical conversion of corn stover lignin to biomass-based chemicals between Cu/NieMoeCo cathode and Pb/PbO₂ anode in alkali solution. *Electrochimica Acta*, 264, 128-139.
- Ceylan, E., Al, G., Kılıç-Pekgözlü, A. ve Aydemir, D. (2021). Bio-foam from Kraft Black Liquor. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 23(3), 892-898.
- Cardoso, M., De Oliveira, E.D. ve Passos, M.L. (2009). Chemical composition and physical properties of black liquors and their effects on liquor recovery operation in Brazilian pulp mills. *Fuel*, 88, 756-763.
- Chang, X., Zalm, J.V.D., Thind, S.S. ve Chen, A. (2020). Electrochemical oxidation of lignin at electrochemically reduced TiO₂ nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 863, 114-49.
- Chattopadhyay, P., Banerjee, G. ve Sen, S.K. (2018). Cleaner production of vanillin through biotransformation of ferulic acid esters from agroresidue by *Streptomyces sannanensis*. *Journal of Cleaner Production*, 182, 272-279.
- Chen, H. (2014). *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. China: Chemical Industry Press and Springer.
- Chen, H. (2015). *Lignocellulose Biorefinery Engineering: Principles and Applications*. Woodhead Publishing.
- Chen, Z. ve Wan, C. (2018). Ultrafast fractionation of lignocellulosic biomass by microwave-assisted deep eutectic solvent pretreatment. *Bioresource Technology*, 250, 532-537.

- Chen, Z., Ragauskas, A. ve Wan, C. (2020). Lignin extraction and upgrading using deep eutectic solvents. *Industrial Crops and Products*, 147, 112241.
- Chettri, D., Ahmed, S., Malik, A.A. ve Verma, A.K. (2023). Lignin Depolymerization for Its Valorization. *BioEnergy Research*, 16, 1264-1279.
- Chio, C., Sain, M. ve Qin, W. (2019). Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 232-249.
- Crites, C.-O.L., de Mendonça, F.G., Netto-Ferreira, J.C., Baker, R.T., Hallett-Tapley, G.L. ve Tremblay, L. (2021). Exploiting the photocatalytic activity of TiO₂ towards the depolymerization of Kraft lignin. *New Journal of Chemistry*, 45, 15371.
- Constant, S., Wienk, H.L.J., Frissen, A.E., Peinder, P.D., Boelens, R., Van Es, D.S., Grisel, R.J.H., Weckhuysen, B.M., Huijgen, W.J.J., Gosselink, R.J.A. ve Bruijninx, P.C.A. (2016). New insights into the structure and composition of technical lignins: a comparative characterisation study. *Green Chemistry*, 18(9), 2651-2665.
- Crouse, B.W. ve Douglas, G.W. (1991). Alkaline Papermaking: an overview, *TAPPI Journal*, 74(7), 152-159.
- Da Costa, C.A.E. (2017). *Vanillin and Syringaldehyde from Side Streams of Pulp and Paper Industries and Biorefineries*. Doktora Tezi. Porto Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Da Cruz, M.G.A., Rodrigues, B.V.M., Ristic, A., Budnyk, S., Das, S. ve Slabon, A. (2022). On the product selectivity in the electrochemical reductive cleavage of 2-phenoxyacetophenone, a lignin model compound. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 15(1), 153-161.
- Da Silva, S.H.F., Gordobil, O. ve Labidi, J. (2020). Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. *International Journal of Biological Macromolecules*, 142, 583–591.
- Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R. ve Choi, Y.H. (2013). Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 766, 61-68.
- Dai, Y., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R. ve Choi, Y.H. (2015). Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications. *Food Chemistry*, 187, 14-19.
- Das, T.K. ve Houtman, C. (2004). Evaluating chemical-, mechanical-, and bio-pulping processes and their sustainability characterization using life-cycle assessment. *Environmental Progress*, 23(4), 347–357.
- De Guzman, C.C. ve Zara R.R. (2012). Vanilla. Peter, K.V. (Ed.)- *Handbook of herbs and species-Volume 1* (547-589). Woodhead Publishing.
- Del Río, J.C., Rencoret, J., Gutiérrez, A., Elder, T., Kim, H. ve Ralph, J. (2020). Lignin

- Monomers from beyond the Canonical Monolignol Biosynthetic Pathway: Another Brick in the Wall. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 4997–5012.
- Demirbaş, A. (2002). Pyrolysis and steam gasification processes of black liquor. *Energy Conversion and Management*, 43, 877-884.
- Deng, P., Xu, Z., Zeng, R. ve Ding, C. (2015). Electro-oxidative depolymerisation of technical lignin in water using platinum, nickel oxide hydroxide and graphite electrodes. *Food Chemistry*, 180, 156-163.
- Di Fidio, N., Timmermans, J.W., Antonetti, C., Galletti, A.M.R., Gosselink, R.J.A., Bisselink, R.J.M. ve Slaghek, T.M. (2021). Electro-oxidative depolymerisation of technical lignin in water using platinum, nickel oxide hydroxide and graphite electrodes. *New Journal of Chemistry*, 45, 9647.
- Di Marino, D., Stöckmann, D., Kriescher, S., Stiefel, S. ve Wessling, M. (2016). Electrochemical depolymerisation of lignin in a deep eutectic solvent. *Green Chemistry*, 18(22), 6021-6028.
- Di Marino, D., Jestel, T., Marks, C., Viell, J., Blindert, M., Kriescher, S.M.A., Spiess, A.C. ve Wessling, M. (2019). Carboxylic Acids Production via Electrochemical Depolymerization of Lignin. *ChemElectroChem*, 6, 1434-1442.
- Dier, T.K.F., Rauber, D., Durneata, D., Hempelmann, R. ve Volmer, D.A. (2017). Sustainable Electrochemical Depolymerization of Lignin in Reusable Ionic Liquids. *Scientific Reports*, 7, 5041.
- Dieste, A., Clavijo, L., Torres, A.I., Barbe, S., Oyarbide, I., Bruno, L. ve Cassella, F. (2016). Lignin from *Eucalyptus* spp. Kraft Black Liquor as Biofuel. *Energy Fuels*, 30(12), 10494-10498.
- Dignum, M.J.W., Kerler, J. ve Verpoorte, R. (2001). Vanilla Production: Technological, Chemical, and Biosynthetic Aspects. *Food Reviews International*, 17(2), 119-120.
- Dilgin, D.G. (2019). Voltammetric Determination of Vanillin Using a Pretreated Pencil Graphite Electrode. *Akademik Gıda*, 17(1), 1-8.
- Do, N.H., Pham, H.H., Le, T.M., Lauwaert, J., Diels, L., Verberckmoes, A., Do, N.H.N., Tran, V.T. ve Le, P.K. (2020). The novel method to reduce the silica content in lignin recovered from black liquor originating from rice straw. *Scientific Reports*, 10(1), 1-11.
- Dodds, D.R. ve Gross, R.A. (2007). CHEMISTRY: chemicals from biomass. *Science*, 318, 1250-1251.
- Dominguez-Robles, J., Espinosa, E., Savy, D., Rosal, A. ve Rodriguez, A. (2016). Biorefinery process combining Specel® process and selective lignin precipitation using mineral acids. *BioResources*, 11(3), 7061-7077.
- Durruty, J., Sewring, T., Schneider, H., Schneider, L., Mattsson, T. ve Theliander, H. (2017). Filtration properties of kraft lignin: The influence of xylan and precipitation conditions.

- Duval, A. ve Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro- and nano-structured materials. *Reactive & Functional Polymers*, 85, 78-96.
- El Achkar, T., Greige-Gerges, H. ve Fourmentin, S. (2021). Basics and properties of deep eutectic solvents: a review. *Enviromental Chemistry Letters*, 19, 3397-3408.
- El-Cheikh, F.M., Rashwan, F.A., Mahmoud, H.A. ve El-Rouby, M. (2010). Electrochemical response of the two isomers conjugated acids, maleic and fumaric acid, on glassy carbon electrode modified with paltinum nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 79-89.
- Ela, R.C.A., Spahn, L., Safaie, N., Ferrier, Jn., R.C. ve Ong, R.G. (2020). Understanding the Effect of Precipitation Process Variables on Hardwood Lignin Characteristics and Recovery from Black Liquor. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 13997-14005.
- El-Mekkawi, S.A., Ismail, I.M., El-Attar, M.M., Fahmy, A.A. ve Mohammed, S.S. (2011). Utilization of black liquor as concrete admixture and set retarder aid. *Journal of Advanced Research*, 2, 163-169.
- Eroğlu, H. (1990). *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Yayınları.
- Eskiköy Bayraktepe, D. (2017). *Antikanser özellik gösteren bazı maddelerin voltametrik yöntemlerle tayini için modifiye karbon pasta elektrotların geliştirilmesi ve ds-dna ile etkileşimlerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Espinoza-Acosta, J.L., Torres-Chavez, P.I., Olmedo-Martinez, J.L., Vega-Rios, A., Flores-Gallardo, S. ve Zaragoza-Contreras, E.A. (2018). Lignin in storage and renewable energy applications: A review. *Journal of Energy Chemistry*, 27, 1422-1438.
- Evstigneyev, E.I. ve Shevchenko, S.M. (2019). Structure, chemical reactivity and solubility of lignin: a fresh look. *Wood Science and Technology*, 53, 7-47.
- Faggian, M., Sut, S., Perissutti, B., Baldan, V., Grabnar, I. ve Dall'Acqua, S. (2016). Natural Deep Eutectic Solvents (NADES) as a Tool for Bioavailability Improvement: Pharmacokinetics of Rutin Dissolved in Proline/Glycine after Oral Administration in Rats: Possible Application in Nutraceuticals. *Molecules*, 21(11), 1531.
- Faustino, H., Gil, N., Baptista, C. ve Duarte, A.P. (2010). Antioxidant activity of lignin phenolic compounds extracted from kraft and sulphite black liquors. *Molecules*, 15, 9308-9322.
- Fengel, D. ve G. Wegener. (1989). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter.
- Fernandez, J. M., Omil, F., Mendez, R. ve Lema J. M. (2001). Anaerobic Treatment of Fibreboard Manufacturing Wastewaters in a Pilot Scale Hybrid USBF Reactor. *Water*

Resources, 35(17), 4150-4158.

- Ferro, E.I., Ruuttunen, K., Perrin, J. ve Vuorinen, T. (2021). Sustainable bleaching of *Eucalyptus* sp. kraft pulp with hypochlorous acid, ozone and hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Production*, 172, 114004.
- FitzPatrick, M., Champagne, P., Cunningham, M.F. ve Whitney, R.A. (2010). A biorefinery processing perspective: Treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource Technology*, 101, 8915-8922.
- Forino, M., Picariello, L., Rinaldi, A., Moio, L. ve Gambuti, A. (2020). How must pH affects the level of red wine phenols. *LWT- Food Science and Technology*, 129, 109546.
- Freeman, H. M. (1995). *Industrial Pollution Prevention Handbook*, New York: McGraw-Hill, Inc.
- Fu, K., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y. ve Zhu, L. (2013). Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1074-1082.
- Gao, D., Ouyang, D. ve Zhao, X. (2022). Electro-oxidative depolymerization of lignin for production of value-added chemicals. *Green Chemistry*, 24, 8585.
- Ghareh Bagh, F.S., Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Hashim, M.A. ve AlNashef, I.M. (2015). Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 204, 76-83.
- Gellerstedt, G., Tomani, P., Axegård, P. ve Backlund, B. (2013). Lignin recovery and lignin-based products. C. Lew (Ed.), *Integrated Forest Biorefineries – Challenges and Opportunities (180-210)*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Gençer A., Eroğlu, H. ve Usta M. (2000). Pamuk Saplarından HDF (Yüksek Yoğunlukta Lif Levha) Üretim Olanaklarının Araştırılması. *ZKÜ Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 1-2.
- Gençer, A. ve Eroğlu, H. (2017). Buğday Saplarından (*Triticum aestivum* L.) KOH-Hava Metodu İle Kağıt Hamuru Üretimi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(2), 63-68.
- Gomes, E.D., Mota, M.I. ve Rodrigues, A.E. (2018). Fractionation of acids, ketones and aldehydes from alkaline lignin oxidation solution with SP700 resin. *Separation and Purification Technology*, 194, 256-264.
- Gomes, E.D. (2019). *Development of a Continuous Process for the Production of Vanillin and Syringaldehyde from Kraft Black Liquor*. Doktora Tezi. Porto Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Gomes, E.D. ve Rodrigues, A.E. (2020). Recovery of vanillin from kraft lignin depolymerization with water as desorption eluent. *Separation and Purification Technology*, 239, 116551.
- Gómez, A.V., Biswas, A., Tadini, C.C., Furtado, R.F., Alves, C.R. ve Cheng, H.N. (2019). Use

- of Natural Deep Eutectic Solvents for Polymerization and Polymer Reactions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(4), 717-726.
- Gonzalez, M.D., Vidal, T. ve Tzanov, T. (2009). Electrochemical Study of Phenolic Compounds as Enhancers in Laccase-Catalyzed Oxidative Reactions. *Electroanalysis*, 21(20), 2249-2257.
- Gonzalez, C.G., Mustafa, N.R., Wilson, E.G., Verpoorte, R. ve Choi, Y.H. (2018). Application of natural deep eutectic solvents for the “green” extraction of vanillin from vanilla pods. *Flavour Fragrance Journal*, 33, 91-96.
- Gordobil, O., Moriana, R., Zhang, L., Labidi, J. ve Sevastyanova, O. (2016). Assesment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Industrial Crops and Products*, 83, 155-165.
- Gregorio, G.F.D., Weber, C.C., Gräsvik, J., Welton, T., Brandt, A. ve Hallett, J.P. (2016). Mechanistic insights into lignin depolymerisation in acidic ionic liquids. *Green Chemistry*, 18, 5456.
- Gu, T., Zhang, M., Tan, T., Chen, J., Li, Z., Zhang, Q. ve Qiu, H. (2014). Deep eutectic solvents as novel extraction media for phenolic compounds from model oil. *Chemical Communications*, 50(79), 11749-11752.
- Gulaboski, R., Spirevska, I., Soptrajanova, L. ve Slavevska, R. (2001). Square-Wave Voltammetric Method for Determination of Fumaric and Maleic acid-Determination of Fumaric acid in Wine. *Analytical Letters*, 34(10), 1719-1731.
- Gullichsen, J. ve Fogelholm, C.J. (1999). *Chemical pulping, Volume 2*. Fapet Oy.
- Gulsoy, S.K. ve Tufek, S. (2013). Effect of chip mixing ratio of Pinus pinaster and Populus tremula on kraft pulp and paper properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2304-2308.
- Gulsoy, S.K., Gitti, Ü.B. ve Gençer, A. (2021). Comparison of Soda, Kraft, and DES Pulp Properties of European Black Poplar. *DRVNA INDUSTRIJA*, 73(2), 215-226.
- Gulsoy, S.K., Küçüle, A. ve Gençer, A. (2022). Deep eutectic solvent pulping from sorghum stalks. *Maderas: Ciencia Y Tecnologia*, 24(50), 1-12.
- Gulsoy, S.K. (2023). Comparison of kraft and ternary deep eutectic solvent pulping of scots pine. *Industrial Crops and Products*, 206(15), 117596.
- Gupta, G.K., Kapoor, R.K. ve Shukla, P. (2020). Advanced techniques for enzymatic and chemical bleaching for pulp and paper industries. P. Shukla (Ed.). *Microbial Enzymes and Biotechniques* (43-56). Singapore: Springer.
- Gülsoy, S.K. ve Kilic-Pekgözlü, A. (2021). Derin ötektik çözücüler ve delignifikasyon uygulamaları. T. Akar, T., E. Küçüker, E. Gürsoy (Ed.) *Ziraat, Orman ve Su Ürünlerinde Araştırma ve Değerlendirmeler*, Gece Kitaplığı.

- Gürler, B. (2011). *Bazı Tetrasiklinlerin Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi ve Voltametrik Tayinleri için Moleküler Baskılanmış Polimer Modifiye Elektrotların Hazırlanması*. Doktora Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Haidekker, M.A., Brady, T.P., Lichlyter, D. ve Theodorakis, E.A. (2005). Effects of solvent polarity and solvent viscosity on the fluorescent properties of molecular rotors and related probes. *Bioorganic Chemistry*, 33, 415-425.
- Hammond, O.S., Bowron, D.T. ve Edler, K.J. (2017). The effect of water upon deep eutectic solvent nanostructure: An unusual transition from ionic mixture to aqueous solution. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(33), 9782-9785.
- Hamzeh, Y., Chirat, C., Haarlemmer, G., Lachenal, D., Ashori, A., Mortha, G. ve Cedeno, H.D. (2023). Extraction of phenolic compounds from hydrothermal processing of black liquor: Effect of reactor type and pH of recovered liquid phase. *Chemical Engineering Journal*, 470, 144269.
- Hasanov, I., Raud, M. ve Kikas, T. (2020). The role of ionic liquids in the lignin separation from lignocellulosic biomass. *Energies*, 13(18),1-24.
- Higuchi, T., Ito, T., Umezawa, T., Hibino, T. ve Shibata, D. (1994). Red-brown color of lignified tissues of transgenic plants with antisense CAD gene: Wine-red lignin from coniferyl aldehyde. *Journal of Biotechnology*, 37, 151-158.
- Hilgers, R., Vincken, J.-P., Gruppen, H. ve Kabel, M.A. (2018). Laccase/Mediator Systems: Their Reactivity toward Phenolic Lignin Structures. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6, 2037-2046.
- Holladay, J.E., White, J.F., Bozell, J.J. ve Johnson, D. (2007). *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*. United States: Pacific Northwest National Laboratory.
- Hubbe, M.A., Alen, R., Paleologou, M., Kannangara, M. ve Kihlman, J. (2019). Lignin Recovery from Spent Alkaline Pulp Lignin Liquors Using Acidification, Membrane Separation, and Related Processing Steps: A Review. *Bioresources*, 14(1), 2300-2351.
- Humpert, D., Ebrahimi, M. ve Czermak, P. (2016). Membrane Technology for the Recovery of Lignin: A Review. *Membranes*, 6, 42.
- Huxoll, F., Jameel, F., Bianga, J., Seidensticker, T., Stein, M., Sadowski, G. ve Vogt, D. (2021). Solvent Selection in Homogeneous Catalysis-Optimization of Kinetics and Reaction Performance. *ACS Catalysis*, 11(2), 590-594.
- İslamoğlu, N.(2024). *Pediyatrik Şuruplarda Parasetamol Tayini İçin Karbonsu Elektrokimyasal Sensör Elektrot Geliştirilmesi*. Doktora Tezi. Konya: Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Jardim, J.M., Hart, P.W., Lucia, L.A., Jameel, H. ve Chang, H.-M. (2022). The Effect of the

- Kraft Pulping Process, Wood Species, and pH on Lignin Recovery from Black Liquor. *Fibers*, 10, 16.
- Jeon, W., Choi, I.-H., Park, J.-Y., Lee, J.-S. ve Hwang, K.-R. (2020). Alkaline wet oxidation of lignin over Cu-Mn mixed oxide catalysts for production of vanillin. *Catalysis Today*, 352, 95-103.
- Jia, Y., Wen, Y., Han, X., Qi, J., Liu, Z., Zhang, S. ve Li, G. (2018). Electrocatalytic degradation of rice straw lignin in alkaline solution through oxidation on a Ti/SnO₂-Sb₂O₃/α-PbO₂/β-PbO₂ anode and reduction on an iron or tin doped titanium cathode. *Catalysis Science & Technology*, 8, 4665.
- Jia, Y., Wang, Y., Wang, M., Li, B., Song, X., Wu, M., Nong, G. ve Yin, Y. (2024). Efficient separation of biofuel, lignin and alkali from black liquor by acid precipitation and ethanol extraction for valorization. *Industrial Crops and Products*, 209, 117987.
- Joffres, B., Lorentz, C., Vidalie, M., Laurenti, D., Quoineaud, A.-A., Charon, N., Daudin, A., Quignard, A. ve Geantet, C. (2014). Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 145, 167–176.
- Karagoz, P., Khiawjan, S., Marques, M.P.C., Santzouk, S., Bugg, T.D.H. ve Lye, G.J. (2023). Pharmaceutical applications of lignin-derived chemicals and lignin-based materials: linking lignin source and processing with clinical indication. M. Kaltschmitt ve Hofbauer (Ed.). *Biomass Conversion and Biorefinery*. Springer.
- Kebbi-Benkeder, Z., Colin, F., Dumarçay, S. ve Gerardin, P. (2015). Quantification and characterization of knotwood extractives of 12 European softwood and hardwood species. *Annals of Forest Science*, 72, 277-284.
- Khan, Z.A., Siddiquee, A.N. ve Kamaruddin, S. (2012). Optimization of in-feed centreless cylindrical grinding process parameters using grey relational analysis. *Pertanika Journal of Science & Technology*, 20(2), 257-268.
- Kırcı, H. (2006). *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*. Trabzon: Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları.
- Kihlman, J. (2016). The sequential liquid-lignin recovery and purification process: Analysis of integration aspects for a kraft pulp mill. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(4), 573-582.
- Kilic, A., Sariusta, S.E. ve Hafizoğlu, H. (2010). Chemical Structure of Compression Wood of *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* and *Pinus brutia*. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 12, 33–39.
- Kim, G.-H., Park, S.-J. ve Um, B.-H. (2016). Response surface methodology for optimization of solvent extraction to recovery of acetic acid from black liquor derived from *Typha latifolia* pulping process. *Industrial Crops and Products*, 89, 34-44.
- Koch, G. (2008). Raw material for pulp. S. Herbert (Ed.). *Handbook of pulp*. Weinheim: Wiley-

- Kouisni, L., Gagne, A., Maki, K., Holt-Hindle, P. ve Paleologou, M. (2016). LignoForce system for the recovery of lignin from black liquor: Feedstock options, odor profile, and product characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10), 5152-5159.
- Ksibi, M., Amor, S.B., Cherif, S., Elaloui, E., Houas, A. ve Elaloui, M. (2003). Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/TiO₂ system. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 154(2-3), 211-218.
- Kumar, H. ve Alén, R. (2015). Recovery of aliphatic low-molecular-mass carboxylic acids from hardwood kraft black liquor. *Separation and Purification Technology*, 142, 293-298.
- Kumar, A.K., Parikh, B.S. ve Pravakar, M. (2016). Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 9265-9275.
- Kumar, A.K. ve Sharma, S. (2017). Recent updates on different methods of pretreatment of lignocellulosic feedstocks: a review. *Bioresources and Bioprocessing*, 4, 7.
- Kumar, N., Vijayshankar, S., Pasupathi, P., Kumar, S.N., Elangovan, P., Rajesh, M. ve Tamilarasan, K. (2018). Optimal extraction, sequential fractionation and structural characterization of soda lignin. *Research on Chemical Intermediates*, 44, 5403-5417.
- Kutlu, N., Yılmaz, M.S., İşçi, A. ve Şakıyan, Ö. (2021). Gıdalardan biyoaktif bileşiklerin ekstraksiyonunda derin ötektik çözücülerin kullanımı. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 591-597.
- Laurichesse, S. ve Averous, L. (2014). Chemical modifications of lignins: towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266-1290.
- Lee, J.H.O., Lauw, S.J.L. ve Webster, R.D. (2016). The Electrochemical Study of Vanillin in Acetonitrile. *Electrochimica Acta*, 211, 533-544.
- Li, W., Wang, F., Li, M., Chen, X., Ren, Z., Tian, H., Li, X., Lu, Y. ve Han, G. (2018). Polarization-dependent epitaxial growth and photocatalytic performance of ferroelectric oxide heterostructures. *Nano Energy*, 45, 304-310.
- Li, L., Wu, Z., Xi, X., Liu, B., Cao, Y., Xu, H. ve Hu, Y. (2021). A Bifunctional Brønsted Acidic Deep Eutectic Solvent to Dissolve and Catalyze the Depolymerization of Alkali Lignin. *Journal of Renewable Materials*, 9(2), 219-235.
- Li, P., Zhou, H., Tao, Y., Ren, J., Wu, C. ve Wu, W. (2022). Recent Development and Perspectives of Solvent and Electrode Materials for Electrochemical Oxidative Degradation of Lignin. *Electroanalysis*, 34, 1-12.
- Liang, J., Han, J., Zhou, M., Fakayode, O.A., Yagoub, A.E.A., Li, H., Ren, M., Kong, F. ve Zhou, C. (2024). Ultrasonic-enhanced photocatalysis through piezoelectric and cavitation effects for lignin depolymerization. *International Journal of Biological Macromolecules*,

- Liitiä, T.M., Maunu, S.L., Hortling, B., Toika, M. ve Kilpeläinen, I. (2003). Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2136–2143.
- Liu, M., Wen, Y., Qi, J., Zhang, S. ve Li, G. (2017a). Fine Chemicals Prepared by Bamboo Lignin Degradation through Electrocatalytic Redox between Cu Cathode and Pb/PbO₂ Anode in Alkali Solution. *ChemistrySelect*, 2, 4956.
- Liu, Y., Chen, W., Xia, Q., Guo, B., Wang, Q., Liu, S., Liu, Y., Li, J. ve Yu, H. (2017b). Efficient cleavage of lignin-carbohydrate complexes and ultrafast extraction of lignin oligomers from wood biomass by microwave-assisted treatment with deep eutectic solvent. *ChemSusChem*, 10, 1692-1700.
- Liu, H.-M., Zou, Y., Yao, C.-Y. ve Yang, Z. (2019). Enzymatic synthesis of vanillin and related catalytic mechanism. *Flavour Fragrance Journal*, 35, 51– 58.
- Liu, X., Li, Y., Meng, Y., Lu, J., Cheng, Y., Tao, Y. ve Wang, H. (2021). Pulping black liquor-based polymer hydrogel as water retention material and slow-release fertilizer. *Industrial Crops & Products*, 165, 113445.
- Liu, Y., Wu, Y., Liu, J., Wang, W., Yang, Q. ve Yang, G. (2022). Deep eutectic solvents: Recent advances in fabrication approaches and pharmaceutical applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 622, 121811.
- Llamas, P., Dominguez, T., Vargas, J.M., Llamas, J., Franco, J.M. ve Llamas, A. (2007). A novel viscosity reducer for kraft process black liquors with a high dry solids content. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46(3), 193-197.
- Llano, T., Alexandri, M., Koutinas, A., Gardeli, C., Papapostolou, H., Coz, A., Quijorna, N., Andres, A. ve Komaitis, M. (2015). Liquid-liquid Extraction of Phenolic Compounds from Spent Sulphite Liquor. *Waste Biomass Valorization*, 6, 1149-1159.
- Lourençon, T.V., Hansel, F.A., Da Silva, T.A., Ramos, L.P. ve de Muniz, G.I.B. (2015). Hardwood and softwood kraft lignins fractionation by simple sequential acid precipitation. *Separation and Purification Technology*, 154(5), 82–88.
- Lupoi, J.S., Singh, S., Parthasarathi, R., Simmons, B.A. ve Henry, R.J. (2015). Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 871-906.
- Lynd, L.R., Weimer, P.J., van Zyl, W.H. ve Pretorius, I.S. (2002). Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66, 506-577.
- Ma, Q., Yu, C., Zhou, Y., Hu, D., Chen, J. ve Zhang, X. (2024). A review on the calculation and application of lignin Hansen solubility parameters. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256(2), 128506.

- Magnin, J.-P., Papaiconomou, N. ve Billard, I. (2018). Polyphenol, polysaccharide and lactate extraction from pulping factory black liquor by ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 196, 140-148.
- Mamman, A.S., Lee, J.-M., Kim, Y.-C., Hwang, I.T., Park, N.-J., Hwang, Y.K., Chang, J.-S. ve Hwang, J.-S. (2008). Furfural: Hemicellulose/xylose derived biochemical. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2(5), 438-454.
- Mante, O.D., Thompson, S.J., Mustapha, S. ve Dayton, D.C. (2019). A selective extraction method for recovery of monofunctional methoxyphenols from biomass pyrolysis liquids. *Green Chemistry*, 21, 2257-2265.
- Mboowa, D. (2024). A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 1-12.
- Medvidović-Kosanović, M., Šeruga, M., Jakobek, L. ve Novak, I. (2010). Electrochemical and Antioxidant Properties of (+)-Catechin, Quercetin and rutin. *Croatica Chemica Acta*, 83(2), 197-207.
- Melro, E., Filipe, A., Sousa, D., Valente, A.J.M., Romano, A., Antunes, F.E. ve Medronho, B. (2020). Dissolution of kraft lignin in alkaline solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 688-695.
- Mijangos, F., Varona, F. ve Villota, N. (2006). Changes in colution color during phenol oxidation by Fenton reagent. *Environmental Science & Technology*, 40(17), 5538-43.
- Moodley, B., Mulholland, D.A. ve Brookes, H.C., 2011. The Electro-oxidation of Lignin in Sappi Saiccor Dissolving Pulp Mill Effluent. *Water SA*, 37(1), 33-40.
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y. ve Holtzapple, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96, 673-686.
- Morya, R., Kumar, M., Tyagi, I., Pandey, A.K., Park, J., Raj, T., Sirohi, R., Kumar, V. ve Kim, S.-H. (2022). Recent advances in black liquor valorization. *Bioresource Technology*, 350, 126916.
- Mota, M.I.F., Pinto, P.C.R., Loureiro, J.M. ve Rodrigues, A.E. (2016) Recovery of Vanillin and Syringaldehyde from Lignin Oxidation: A Review of Separation and Purification Processes. *Separation & Purification Reviews*, 45, 227–259.
- Mota, I.F., Pinto, P.R., Loureiro, J.M. ve Rodrigues, A.E., (2020). Purification of syringaldehyde and vanillin from an oxidized industrial kraft liquor by chromatographic processes. *Separation and Purification Technology*, 234, 116083.
- Movil-Cabrera, O., Rodriguez-Silva, A., Arroyo-Torres ve Staser, J.A. (2016). Electrochemical conversion of lignin to useful chemicals. *Biomass and Bioenergy*, 88, 89-96.
- Movil-Cabrera, O., Rodriguez-Silva, A., Arroyo-Torres, C., Ndibewu, P.P. ve Tchieta, P.G. (2018). Utilisation of Lignins in the Bioeconomy: Projections on Ionic Liquids and

Molecularly Imprinted Polymers for Selective Separation and Recovery of Base Metals and Gold. M. Poletto (Ed.). *Lignin Trends and Applications*. IntechOpen.

- Namane, M., José García-Mateos, F., Sithole, B., Ramjugernath, D., Rodríguez-Mirasol, J. ve Cordero, T. (2016). Characteristics of Lignin Precipitated With Organic Acids As a Source for Valorisation of Carbon Products. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(March), 3-4.
- Navas, L.E., Dexter, G., Liu, J., Levy-Booth, D., Cho, M., Jang, S.-K., Mansfield, S.D., Renneckar, S., Mohn, W.W. ve Eltis, L.D. (2021). Bacterial transformation of aromatic monomers in softwood black liquor, *Frontiers in Microbiology*, 12, 735000.
- Niemelä, K., Tamminen, T. ve Ohra-aho, T. (2010). *Characterisation of black liquor constituents Main topics*. FP0901 Workshop. Wien: Abo Akademi.
- Norfarhana, A.S., Ilyas, R.A., Ngadi, N., Othman, M.H.D., Misenan, M.S.M. ve Norrahim, M.N.F. (2024). Revolutionizing lignocellulosic biomass: A review of harnessing the power of ionic liquids for sustainable utilization and extraction. *International Journal of Biological Macromolecules*, 256, 128256.
- Ojani, R., Khanmohammadi, A. ve Raoof, J.-B. (2015). Photoelectrocatalytic degradation of p-hydroxybenzoic acid at the surface of a titanium/titanium dioxide nanotube array electrode using electrochemical monitoring. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 651-657.
- Oliveira, R.C.P., Mateus, M. ve Santos, D.M.F. (2018). Chronoamperometric and chronopotentiometric investigation of Kraft black liquor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(35), 16817-16823.
- Osman, E.O., Mahmoud, A.M., El-Mosallamy, S.S. ve El-Nassan, H.B. (2022). Electrochemical synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives in deep eutectic solvents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 920, 116629.
- Ouyang, X., Ruan, T. ve Qiu, X. (2016). Effect of solvent on hydrothermal oxidation depolymerization of lignin for the production of monophenolic compounds. *Fuel Processing Technology*, 144, 181-185.
- Palmelund, H., Boyd, B.J., Rantanen, J. ve Löbmann, K. (2020). Influence of water of crystallization on the ternary phase behavior of a drug and deep eutectic solvent. *Journal of Molecular Liquids*, 315, 113727.
- Pan, K., Tian, M., Jiang, Z.-H., Kjartanson, B. ve Chen, A. (2012). Electrochemical oxidation of lignin at lead dioxide nanoparticles photoelectrodeposited on TiO₂ nanotube arrays. *Electrochimica Acta*, 60, 147-153.
- Panda, A., Sahoo, A. ve Rout, R. (2016). Multi-attribute decision making parametric optimization and modeling in hard turning using ceramic insert through grey relational analysis: A case study. *Decision Science Letters*, 5(4), 581-592.
- Pawade, R.S. ve Joshi, S.S. (2011). Multi-objective optimization of surface roughness and

- cutting forces in high-speed turning of Inconel 718 using Taguchi grey relational analysis (TGRA). *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 56(1-4), 47-62.
- Pinto, P.C.R., Da Silva, E.A.B. ve Rodrigues, A.E. (2010) Comparative study of solid-phase extraction and liquid-liquid extraction for the reliable quantification of high value added compounds from oxidation processes of wood-derived lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 12311–12318.
- Pola, L., Collado, S., Oulego, P. ve Diaz, M. (2022). Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137728.
- Ponnuchamy, V., Gordobil, O., Diaz, R.H., Sandak, A. ve Sandak, J. (2021). Fractionation of lignin using organic solvents: A combined experimental and theoretical study. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 792–805.
- Ponnusamy, V.K., Nguyen, D.D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, J.R., Saratale, R.G., Chang, S.W. ve Kumar, G. (2019). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology*, 271, 462–472.
- Putra, F.J.N., Kahar, P., Kondo, A. ve Ogino, C. (2023). The bioconversion of lignin derivative aldehydes into high-value aromatic alcohols and lipids via *Lipomyces starkeyi*. *Biochemical Engineering Journal*, 200, 109065.
- Qi, X., Chen, Y., Zhao, J., Su, D., Liu, F., Lu, L., Jin, H. ve Guo, L. (2023). Thermodynamic and environmental assessment of black liquor supercritical water gasification integrated online salt recovery polygeneration system. *Energy*, 278, 127835.
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Bidy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A. ve Wyman, C.E. (2014). Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*, 344(6185), 1246843.
- Ragauskas, A.J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick Jn., W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.L., Mielenz, J.R., Murphy, R., Templer, R. ve Tschaplinski, T. (2006). The path forward for biofuels and biomaterials. *Science*, 311, 484-489.
- Ramesh, S., Chaurasia, A., Mahalingam, H. ve Rao, N. (2013). Kinetics of Devolatilization of Black Liquor Droplets in Chemical Recovery Boilers - Pyrolysis of Dry Black Liquor Solids. *International Journal Chemical Engineering and Applications*, 4(1), 1-5.
- Razali, M., Didaskalou, C., Kim, J.F., Babaei, M., Drioli, E., Lee, Y.M. ve Szekely, G. (2017). Exploring and Exploiting the Effect of Solvent Treatment in Membrane Separations. *Applied Materials & Interfaces*, 9, 11279-11289.
- Redha, A.A. (2021). Review on Extraction of Phenolic Compounds from Natural Sources Using Green Deep Eutectic Solvents. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(3), 878–912.

- Reichert, E., Wintringer, R., Volmer, D.A. ve Hempelmann, R. (2012). Electro-catalytic oxidative cleavage of lignin in a protic ionic liquid. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 5214-5221.
- Roy, R., Rahman, M.S., Amit, T.A. ve Jadhav, B. (2022). Recent Advances in Lignin Depolymerization Techniques: A Comparative Overview of Traditional and Greener Approaches. *Biomass*, 2, 130-154.
- Rozas, S., Benito, C., Alcalde, R., Atilhan, M. ve Aparicio, S. (2021). Insights on the water effect on deep eutectic solvents properties and structuring: The archetypical case of choline chloride + ethylene glycol. *Journal of Molecular Liquids*, 344, 117717.
- Ruesgas-Ramón, M., Figueroa-Espinoza, M.C. ve Durand, E. (2017). Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(18), 3591–3601.
- Rumpf, J., Do, X.T., Burger, R., Monakhova, Y. ve Schulze, M. (2021). Chapter 4- Types of lignin, properties, and structural characterization techniques. H. Santos, P. Figueiredo (Ed.). *Lignin-Based Materials for Biomedical Applications: Preparation, Characterization, and Implementation*. Elsevier.
- Samanta, A., Bera, A., Ojha, K. ve Mandal, A. (2010). Effects of Alkali, Salts, and Surfactant on Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55, 4315-4322.
- Samet, Y., Abdelhedi, R. ve Savall, A. (2002). A Study of the Electrochemical Oxidation of Guaiacol. *Physical and Chemical News*, 8, 89-99.
- Santos, R.B., Hart, P.W., Jameel, H. ve Chang, H.-M. (2013). Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries. *Bioresources*, 8(1), 1456-1477.
- Santos, P.S.B.D., Erdocia, X., Gatto, D.A. ve Labidi, J. (2014). Characterisation of kraft lignin separated by gradient acid precipitation. *Industrial Crops and Products*, 55, 149-154.
- Sattlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro, J. ve Ragauskas, A.J. (2018). Natural deep eutectic solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Recent developments, challenges and novel opportunities. *Biotechnology Advances*, 36, 2032-2050.
- Sen, S., Patil, S., Argyropoulos ve D.S. (2015). Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review. *Green Chemistry*, 17(11), 4862-4887.
- Sarkanen, K.V. ve Ludwig, C.H. (Ed.). (1971). *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. ABD: John Wiley & Sons, Inc.
- Shao, D., Liang, J., Cui, X., Xu, H. ve Yan, W. (2014). Electrochemical oxidation of lignin by two typical electrodes: Ti/SbSnO₂ and Ti/PbO₂. *Chemical Engineering Journal*, 244, 288-295.
- Sharma, A., Sharma, R., Thakur, R.C. ve Singh, L. (2023). An overview of deep eutectic

- solvents: Alternative for organic electrolytes, aqueous systems & ionic liquids for electrochemical energy storage. *Journal of Energy Chemistry*, 82, 592-626.
- Simic, A., Manojlovic, D., Segan, D. ve Todorovic, M. (2007). Electrochemical Behavior and Antioxidant and Prooxidant Activity of Natural Phenolics. *Molecules*, 12, 2327-2340.
- Singh, S. ve Ghatak, H.R. (2017). Vanillin Formation by Electrooxidation of Lignin on Stainless Steel Anode: Kinetics and By-Products. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37, 407-422.
- Sjöström, E. (1981). *Wood Chemistry, Fundamental and Applications*. New York: Academic Press.
- Sjöström, E. (1993). The Structure of Wood. E. Sjöström (Ed.). *Wood Chemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- Sjöström, E. ve Westermarck, U. (1999). Chemical composition of wood and pulps: Basic constituents and their distribution. E. Sjöström ve R. Alén (Ed.). *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping and Papermaking*. Berlin: Springer-Verlag.
- Smith, E.L., Abbott, A.P. ve Ryder, K.S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114, 11060-11082.
- Soto-Salcido, L.A., Anugwom, I., Ballinas-Casarrubias, L., Manttari, M. ve Kallioinen, M. (2020). NADES-based fractionation of biomass to produce raw material for the preparation of cellulose acetates. *Cellulose*, 27, 6831-6848.
- Springer A. M., Dullforce, J. P. ve Wegner, T. H. (1986). Mechanisms by Which White Water System Contaminants Affect the Strength of Paper Produced from Secondary Fiber, *TAPPI Journal*, 69(4).
- Stavropoulos, W. S. (1988) What Can Packaging Manufacturers Do About Municipal Solid Waste? *TAPPI Journal*, 3, 209-211.
- Stepanova, M. ve Korzhikova-Vlakh, E. (2022). Modification of Cellulose Micro- and Nanomaterials to Improve Properties of Aliphatic Polyesters/Cellulose Composites: A Review. *Polymers*, 14(7), 1477.
- Suchsland, O. ve Woodson, G.E. (1986). Fiber Manufacturing Practices in the United States, United States Department of Agriculture Forest Service, 640, 19.
- Sun, R.C., Tomkinson, J. ve Bolton, J. (1999). Effects of precipitation pH on the physico-chemical properties of the lignins isolated from the black liquor of oil palm empty fruit bunch fibre pulping. *Polymer Degradation and Stability*, 63, 195-200.
- Sun, Y. ve Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1-11.
- Sun, G., Zhang, D., An, X., Jahan, M.S., Zhou, J. ve Ni, Y. (2016). A case study for integrated forest biorefinery: recovery of manool from evaporator condensate of a kraft pulp mill.

- Sun, P., Lu, P., Xu, J., Ma, Q., Zhang, W., Shah, A.A., Su, H., Yang, W. ve Xu, Q. (2021). The influence and control of ultrasonic on the transport and electrochemical properties of redox couple ions in deep eutectic solvent (DES) for redox flow battery. *Electrochimica Acta*, 394, 139140.
- Sun, D., Lv, Z.-W., Rao, J., Tian, R., Sun, S.-N. ve Peng, F. (2022). Effects of hydrothermal pretreatment on the dissolution and structural evolution of hemicelluloses and lignin: A review. *Carbohydrate Polymers*, 281, 119050.
- Sundaram, S. ve Kadir, M.R.A. (2017). A New Highly Conducting Carbon Black (CL-08) Modified Electrode Functionalized with Syringic Acid for Sensitive and Selective L-Cysteine Electrocatalysis at Low Potential. *Electrochimica Acta*, 224, 475-486.
- Suota, M.J., da Silva, T.A., Zawadzki, S.F., Sassaki, G.L., Hansel, F.A., Paleologou, M. ve Ramos, L.P. (2021). Chemical and structural characterization of hardwood and softwood LignoForce™ lignins. *Industrial Crops & Products*, 173, 114138.
- Svard, A., Sevastyanova, O., Dobelev, G., Jurkane, V. ve Brannvall, E. (2016). COST Action FP1105: effect of raw material and pulping conditions on the characteristics of dissolved kraft lignins. *Holzforschung*, 70(12), 1105-1114.
- Tan, Y.T., Chua, A.S.M. ve Ngoh, G.C. (2020). Deep eutectic solvent for lignocellulosic biomass fractionation and the subsequent conversion to bio-based products- A review. *Bioresource Technology*, 297, 122522.
- Tanış, H., Karcioğlu, L., Dıraz, E. ve Aygan, A. (2010). Kahramanmaraş Bölgesinde Yetişen Işgın (*Rheum ribes* L.)’ın Antibakteriyal Aktivitesinin Belirlenmesi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 13(2), 1-3.
- Tarigan, M.Y. ve Ebrahimi, M. (2024). Separation and Purification of Vanillin and Syringaldehyde from an Oxidized Kraft Liquor – A Mini Review. *Chemie Ingenieur Technik*, 96(4), 1-15.
- Tejado, A., Pena, C., Labidi, J., Echeverria, J.M. ve Mondragon, I. (2007). Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology*, 98, 1655-1663.
- Tian, X., Fang, Z., Smith, R.L., Wu, Z. ve Liu, M. (2016). Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives. Z. Fang ve Jr. R. Smith (Ed.). *Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. Biofuels and Biorefineries*. Singapore: Springer.
- Todd, D.B. (2014). Chapter 11-Solvent Extraction. H.C. Vogel ve C.M Todaro (Ed.). *Fermentation and Biochemical Engineering Handbook (Third Edition)*. William Andrew.
- Tolba, R., Tian, M., Wen, J., Jiang, Z.-H. ve Chen, A. (2010). Electrochemical oxidation of lignin at IrO₂-based oxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 649, 9-15.
- Tomani, P. E. R. (2010). The lignoboost process. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(1),

- Torres-Valenzuela, L.S., Ballesteros-Gomez, A. ve Rubio, S. (2020). Green Solvents for the Extraction of High Added-Value Compounds from Agri-food Waste. *Food Engineering Reviews*, 12, 83-100.
- Tran, H. ve Vakkilainen, E.K. (2012). The Kraft Chemical Recovery Process. TAPPI Kraft Recover Course 1–8.
- Trygg, J., Trivedi, P. ve Fardim, P. (2016). Controlled Depolymerisation of Cellulose to a Given Degree of Polymerisation. *Cellulose Chemistry and Technology*, 50(5-6), 557-567.
- Tsouko, E., Alexandri, M., Fernandes, K.V., Freire, D.M.G., Mallouchos, A. ve Koutinas, A.A. (2018). Extraction of Phenolic Compounds from Palm Oil Processing Residues and Their Application as Antioxidants. *Food Technology & Biotechnology*, 57(1), 29-38.
- Tuck, C.O., Perez, E., Horvath, I., Sheldon, R.A. ve Poliakoff, M. (2012). Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste. *Science*, 337(6095), 695-699.
- Ünlü, A.E. ve Takaç, S. (2020). Use of Deep Eutectic Solvents in the Treatment of Agro-Industrial Lignocellulosic Wastes for Bioactive Compounds. M.L. Larramendy, S. Soloneski (Ed.). *Agroecosystems- Very Complex Enviromental Systems*. IntechOpen.
- Vakkilainen, E.K. (2000). Estimation of elemental composition from proximate analysis of black liquor. *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 82, 450–454.
- Verdini, F., Gaudino, E.C., Canova, E., Tabasso, S., Behbahani, P.J. ve Cravotto, G. (2022). Lignin as a Natural Carrier for the Efficient Delivery of Bioactive Compounds: From Waste to Health. *Molecules*, 27, 3598.
- Vermaas, J.V., Dixon, R.A., Chen, F., Mansfield, S.D., Boerjan, W., Ralph, J., Crowley, M.F. ve Beckham, G.T. (2019). Passive membrane transport of lignin-related compounds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 116(46), 23117-23123.
- Vermerris, W. ve Nicholson, R. (2008). *Phenolic Compound Biochemistry*. Springer Science+Business Media B.V.
- Vigneault, A., Johnson D.K. ve Chornet, E. (2007). Base-catalyzed depolymerization of lignin: Separation of monomers. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85, 906–916.
- Villemejeanne, B., Legeai, S., Meux, E., Dourdain, S., Mendil-Jakani, H. ve Billy, E. (2022). ElectroLeaching-ElectroChemical Deposition (EL-ECD) of gold and palladium in a deep eutectic solvent (DES). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(3), 108004.
- Vin-Nnaji, M. (2021). Characterization and Upgrade of Endocarp Biomass Derived Lignin to Value Added Products. Yüksek Lisans Tezi. Biosystems and Agricultural Engineering, University of Kentucky.
- Wallberg, O., Jönsson, A.-S. ve Wimmerstedt, R. (2003). Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. *Desalination*, 154, 187-199.

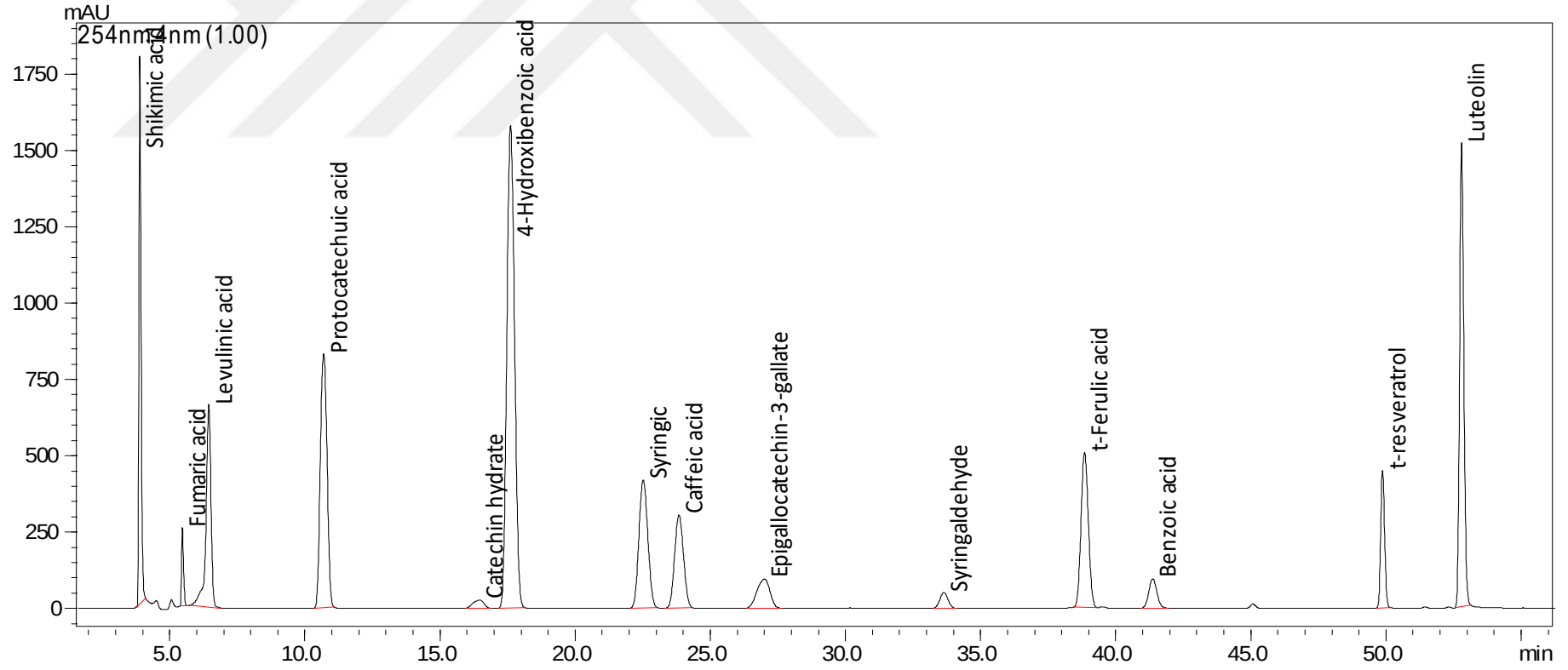
- Wallmo, H., Theliander, H., Jönsson, A.S., Wallberg, O. ve Lindgren, K. (2009). The influence of hemicelluloses during the precipitation of lignin in kraft black liquor. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 24,165–171.
- Walton, N.J., Mayer, M.J. ve Narbad, A. (2003). Vanillin. *Phytochemistry*, 63, 505-515.
- Wang, Z., Chen, K., Li, J., Wang, Q. ve Guo, J. (2010). Separation of vanillin and syringaldehyde from oxygen delignification spent liquor by macroporous resin adsorption. *Clean - Soil, Air, Water*, 38, 1074–1079.
- Wang, Y., Sun, S., Li, F., Cao, X. ve Sun, R. (2018). Production of vanillin from lignin: The relationship between β -O-4 linkages and vanillin yield. *Industrial Crops and Products*, 116, 116–121.
- Wang, Y., Kim, K.H., Jeong, K., Kim, N.-K. ve Yoo, C.G. (2021). Sustainable biorefinery processes using renewable deep eutectic solvents. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 27, 100396.
- Welker, C.M., Balasubramanian, V.K., Petti, C., Rai, K.M., DeBolt, S. ve Mendu, V. (2015). Engineering Plant Biomass Lignin Content and Composition for Biofuels and Bioproducts. *Energies*, 8, 7654-7676.
- Wu, Y., Guo, Z., Sun, C., Ren, Q. ve Li, Q. (2022). High-efficiency electrochemical hydrogenation of biomass-derived benzaldehyde compounds via a durable and versatile dendritic-like Pd/ Cu-CF electrocatalyst. *Fuel Processing Technology*, 237, 107436.
- Yaltırık, F. (1993) *Dendroloji Ders Kitabı II Angiospermae (Kapalı Tohumlular) Bölüm I (2. Baskı)*. İstanbul: İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- Yan-Ying, Y., Wei, Z. ve Shu-Wen, C. (2007). Extraction of Ferulic Acid and Caffeic Acid with Ionic Liquids. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35(12), 1726-1730.
- Yang, T.-X., Zhao, L.-Q., Wang, J., Song, G.-L., Liu, H.-M., Cheng, H. ve Yang, Z. (2017). Improving Whole-Cell Biocatalysis by Addition of Deep Eutectic Solvents and Natural Deep Eutectic Solvents. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(7), 5713–5722.
- Yang, C., Magallanes, G., Maldonado, S. ve Stephenson, C.R.J. (2021). Electro-reductive Fragmentation of Oxidized Lignin Models. *The Journal of Organic Chemistry*, 86(22), 15927-15934.
- Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. (1997). *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Yayınları.
- You, L.X., Fang, Y.M., Guo, J.W., Zhang, L., Chen, J.S. ve Sun, J.J. (2011). Mechanism of electro-catalytic oxidation of shikimic acid on Cu electrode based on in situ FTIRS and theoretical calculations. *Electrochimica Acta*. 58, 165-171.
- Zaman, A.A. ve Fricke, A.L. (1996). Effect of Pulping Conditions and Black Liquor Composition on Newtonian Viscosity of High Solids Kraft Black Liquors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 590-597.

- Zeng, Z., Liu, C., Luo, S., Chen, J. ve Gong, E. (2016). The Profile and Bioaccessibility of Phenolic Compounds in Cereals Influenced by Improved Extrusion Cooking Treatment. *PLoS ONE*, 11(8): e0161086.
- Zhang, Y.P. ve Lynd, L.R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 88, 797-824.
- Zhang, Q., Vigier, K.D.O., Royer, S. ve Jerome, F. (2012). Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41, 7108-7146.
- Zhang, Y.-M., Peng, Y., Yin, X.-L., Liu, Z.-H. ve Li, G. (2014). Degradation of lignin to BHT by electrochemical catalysis on Pb/PbO₂ anode in alkaline solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89, 1954-1960.
- Zhang, L. ve Chen, K. (2016). Effects of pH and suspended matter on the physico-chemical properties of black liquor from alkali-oxygen pulping of rice straw. *BioResources*, 11(2), 4252-4267.
- Zhang, C.-W., Xia, S.-Q. ve Ma, P.-S. (2016). Facile pretreatment of lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents. *Bioresource Technology*, 219, 1-5.
- Zhang, R., Maltari, R., Guo, M., Kontro, J., Eronen, A. ve Repo, T. (2020). Facile synthesis of vanillin from fractionated kraft lignin. *Industrial Crops and Products*, 145.
- Zhang, Y., Chen, H., Sun, H., Liu, Z., Lei, B., Wu, B. ve Feng, Y. (2024). Separation of lignin derivatives from hemp fiber using supercritical CO₂, ethanol, and water at different temperatures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 264, 130390.
- Zeng, Z., Liu, C., Luo, S., Chen, J. ve Gong, E. (2016). The Profile and Bioaccessibility of Phenolic Compounds in Cereals Influenced by Improved Extrusion Cooking Treatment. *PLoS ONE*, 11(8): e0161086.
- Zhao, Y., Man, Y., Wen, J., Guo, Y. ve Lin, J. (2019). Advances in Imaging Plant Cell Walls. *Trends in Plant Science*, 24(9), 867-878.
- Zhao, Y., Tian, Y., Zhou, H. ve Tian, Y. (2020). Hydrothermal conversion of black liquor to phenolics and hydrochar: Characterization, application and comparison with lignin. *Fuel*, 280, 118651.
- Zhao, J., Zhang, W., Shen, D., Zhang, H. ve Wang, Z. (2023). Preparation of porous carbon materials from black liquor lignin and its utilization as CO₂ absorbents. *Journal of the Energy Institute*, 107, 101179.
- Zhong, M., Tang, Q.F., Zhu, Y.W., Chen, X.Y. ve Zhang, Z.J. (2020). An alternative electrolyte of deep eutectic solvent by choline chloride and ethylene glycol for wide temperature range supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 452, 227847.
- Zhou, P., Wang, X., Liu, P., Huang, J., Wang, C., Pan, M. ve Kuang, Z. (2018). Enhanced

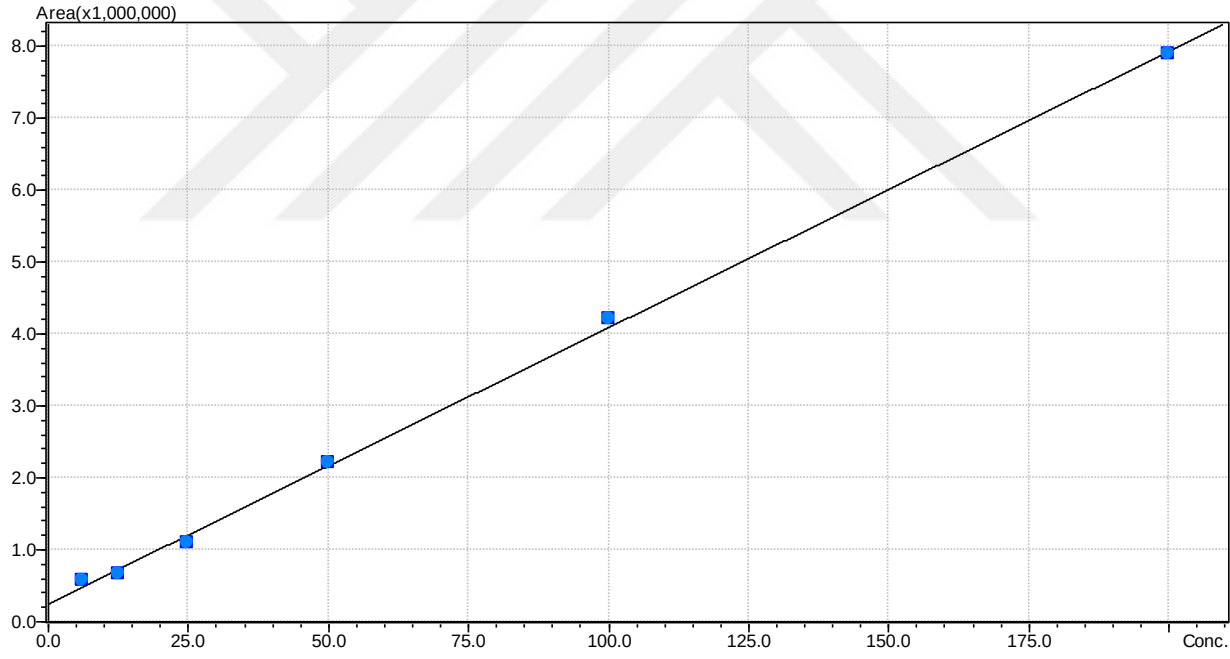
- phenolic compounds extraction from *Morus alba* L. leaves by deep eutectic solvents combined with ultrasonic-assisted extraction. *Industrial Crops and Products*, 120, 147–154.
- Zhou, M., Fakayode, O.A., Yagoub, A.E.A., Ji, Q. ve Zhou, C. (2022). Lignin fractionation from lignocellulosic biomass using deep eutectic solvents and its valorization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 156, 111986.
- Zhou, Y., Zeng, Q., He, H., Wu, K., Liu, F. ve Li, X. (2024). Role of methoxy and C α -based substituents in electrochemical oxidation mechanisms and bond cleavage selectivity of β -O-4 lignin model compounds. *Green Energy & Environment*, 9(1), 114-125.
- Zhu, W. ve Theliander, H. (2015). Precipitation of lignin from softwood black liquor: An investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. *BioResources*, 10.
- Ziyatdinova, G., Kozlova, E., Ziganshina, E. ve Budnikov, H. (2016). Surfactant/carbon nanofibers-modified electrode for the determination of vanillin. *Monatshefte für Chemie*, 147, 191–200.

EKLER

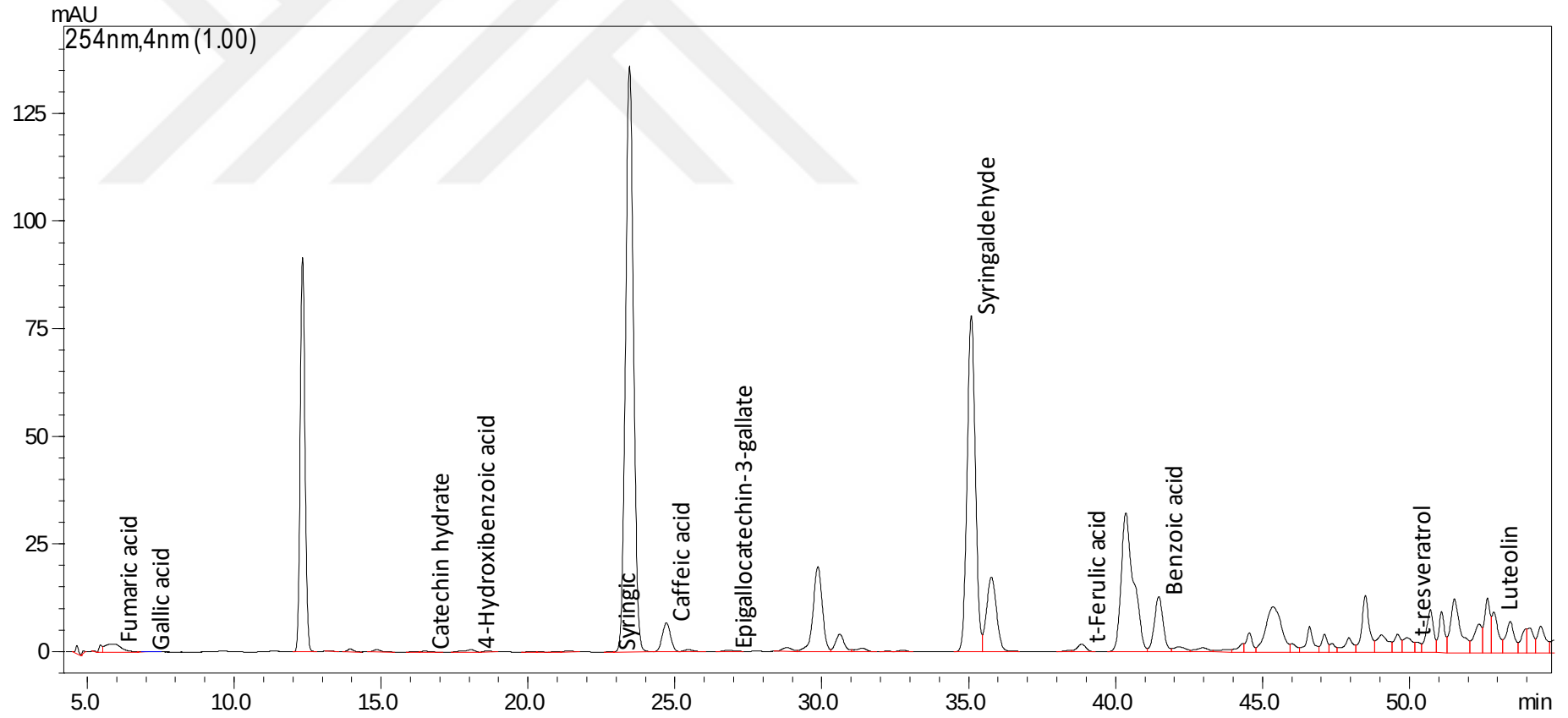
EK 1: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-Standart mix



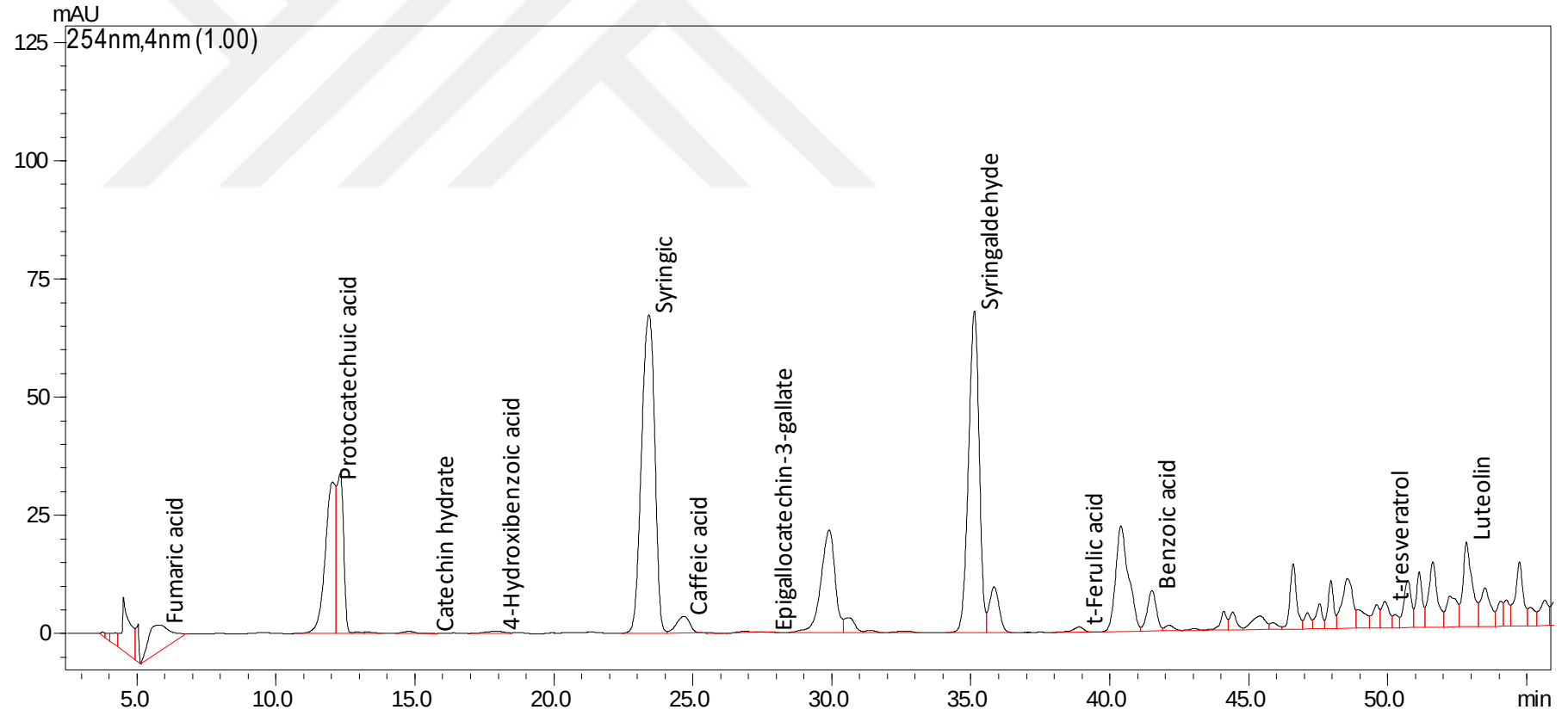
EK 2: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-Standart mix ile hazırlanan kalibrasyon eğrisi



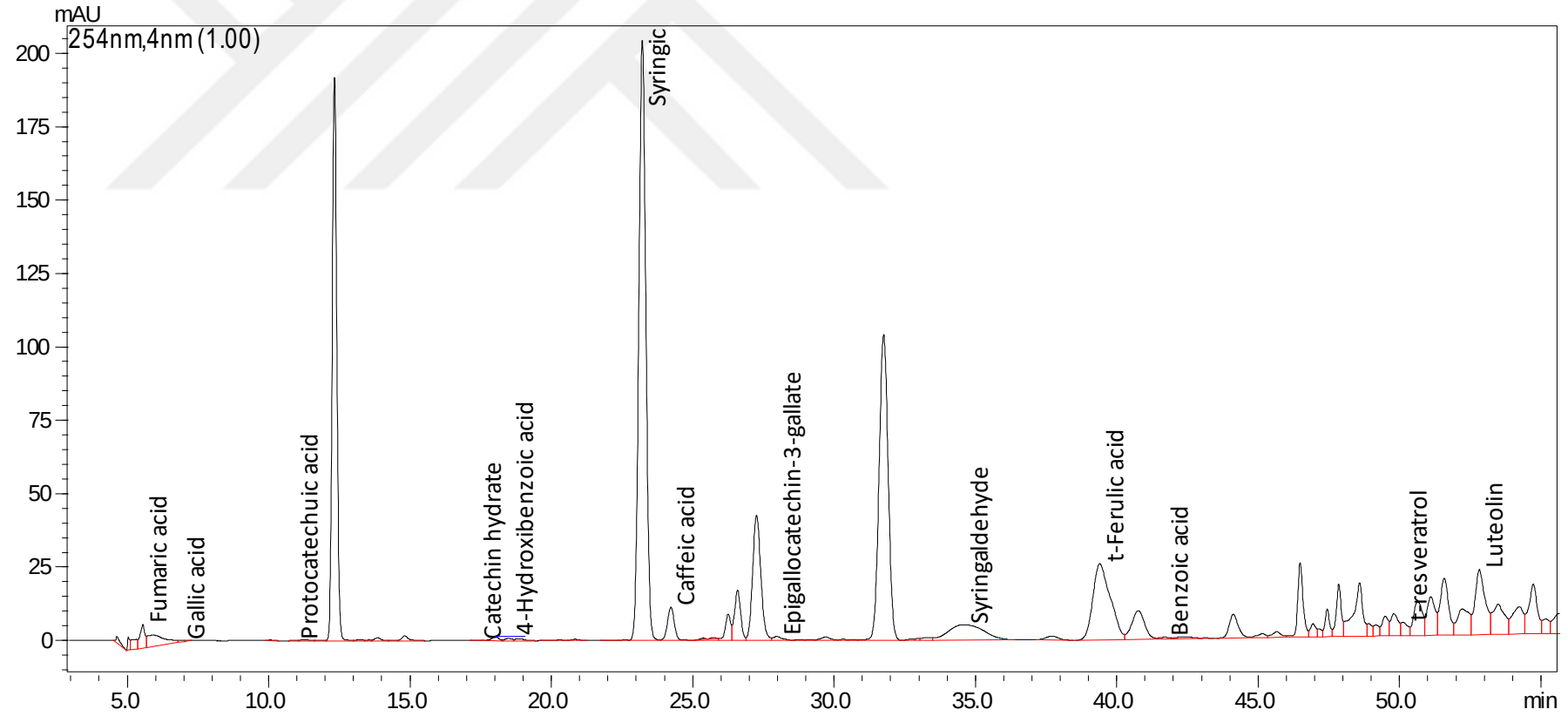
EK 3: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Toluen



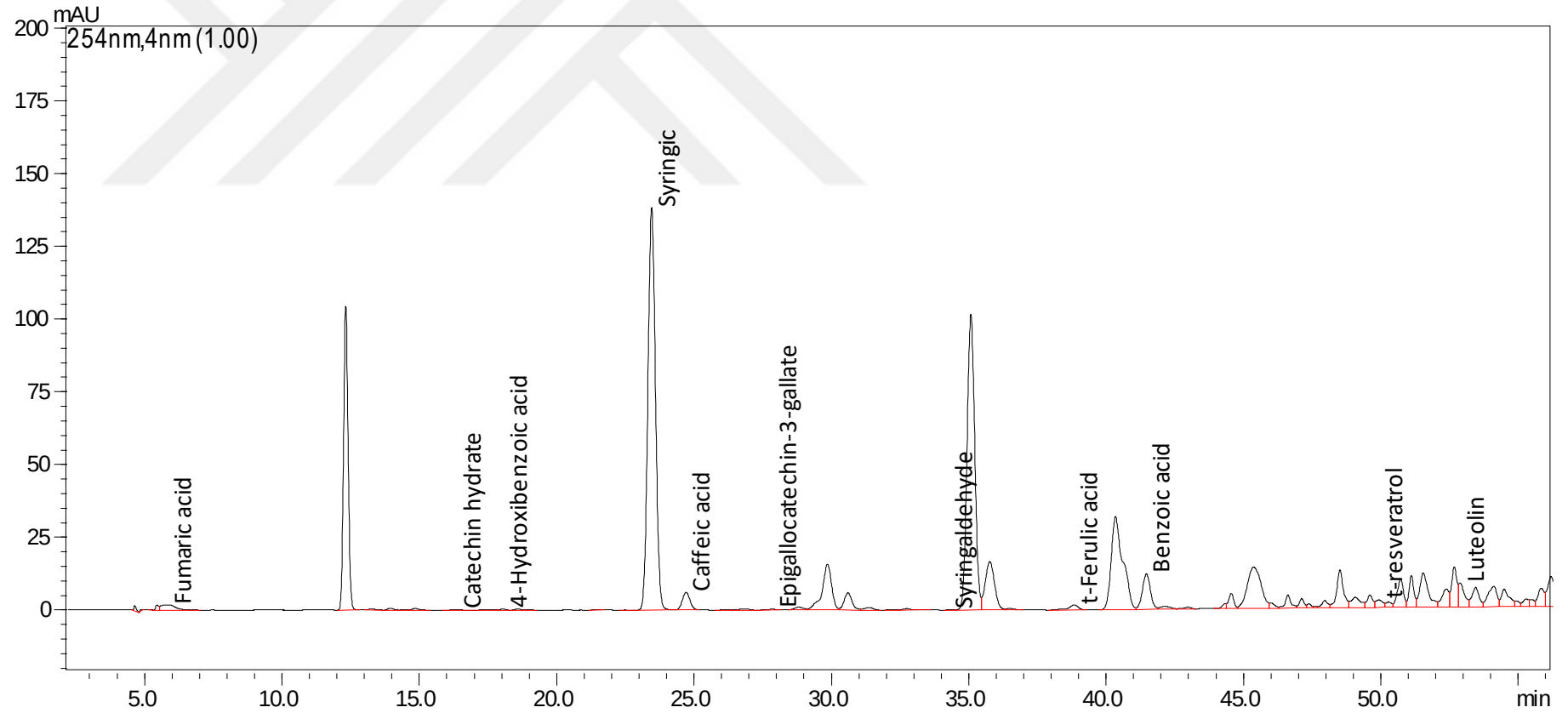
EK 4: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Kloroform



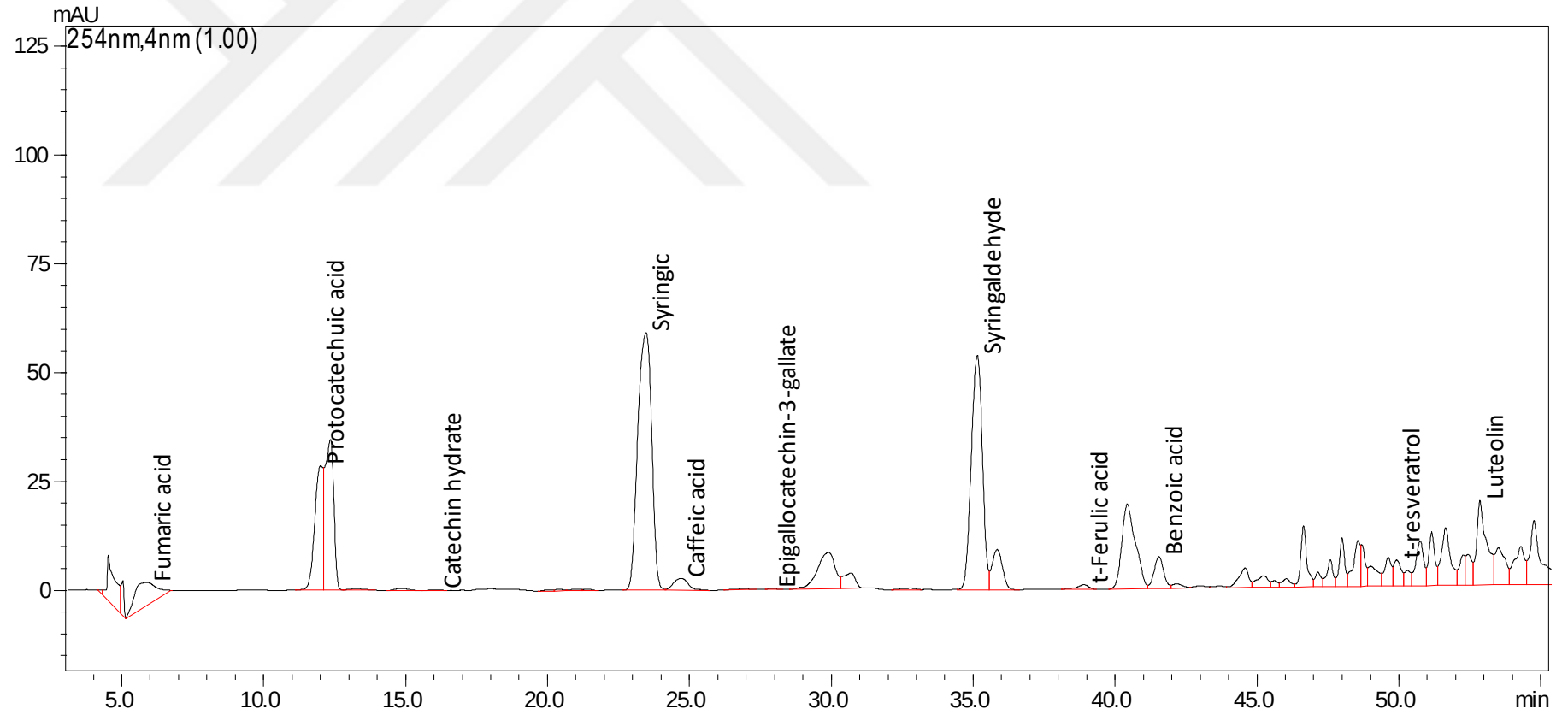
EK 5: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 8.5 Diklormetan



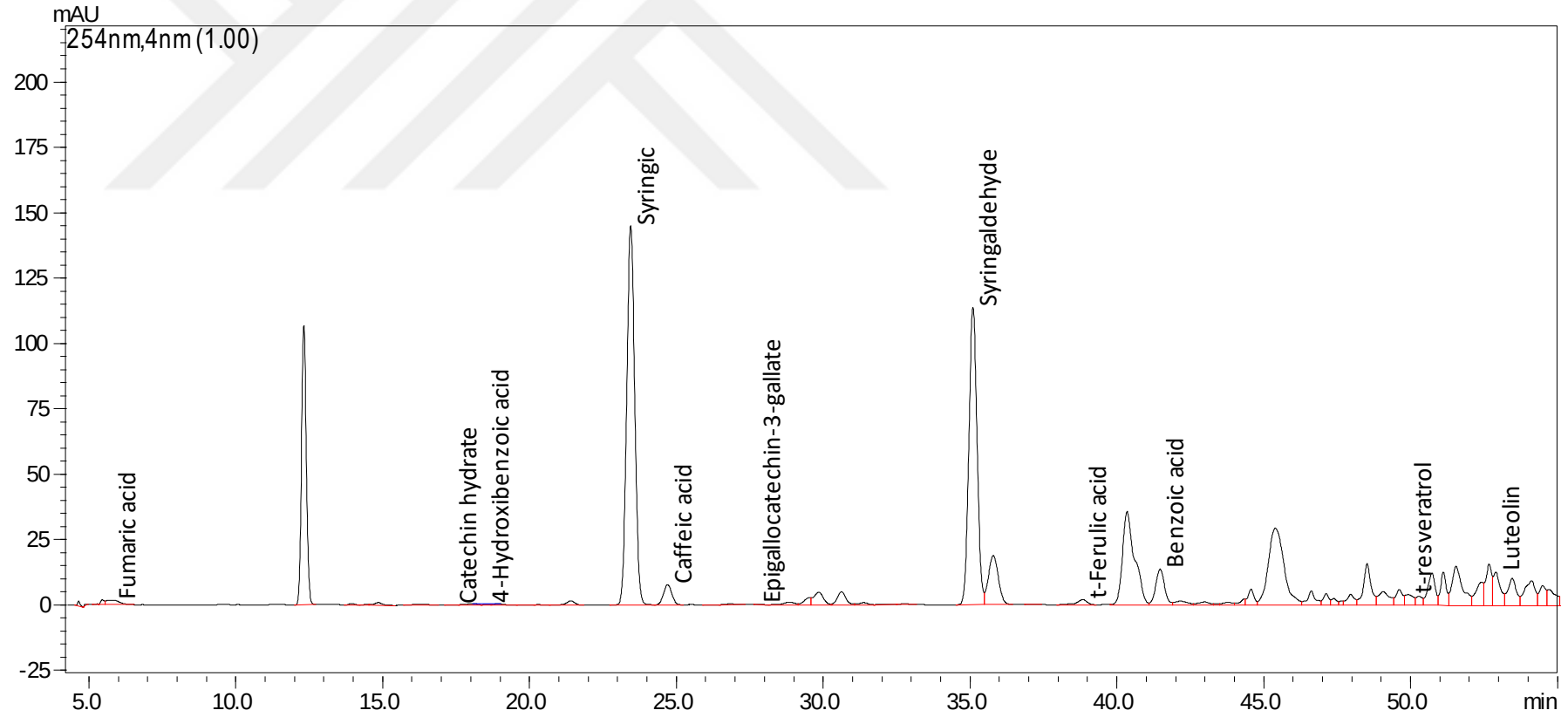
EK 6: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 7 Toluen



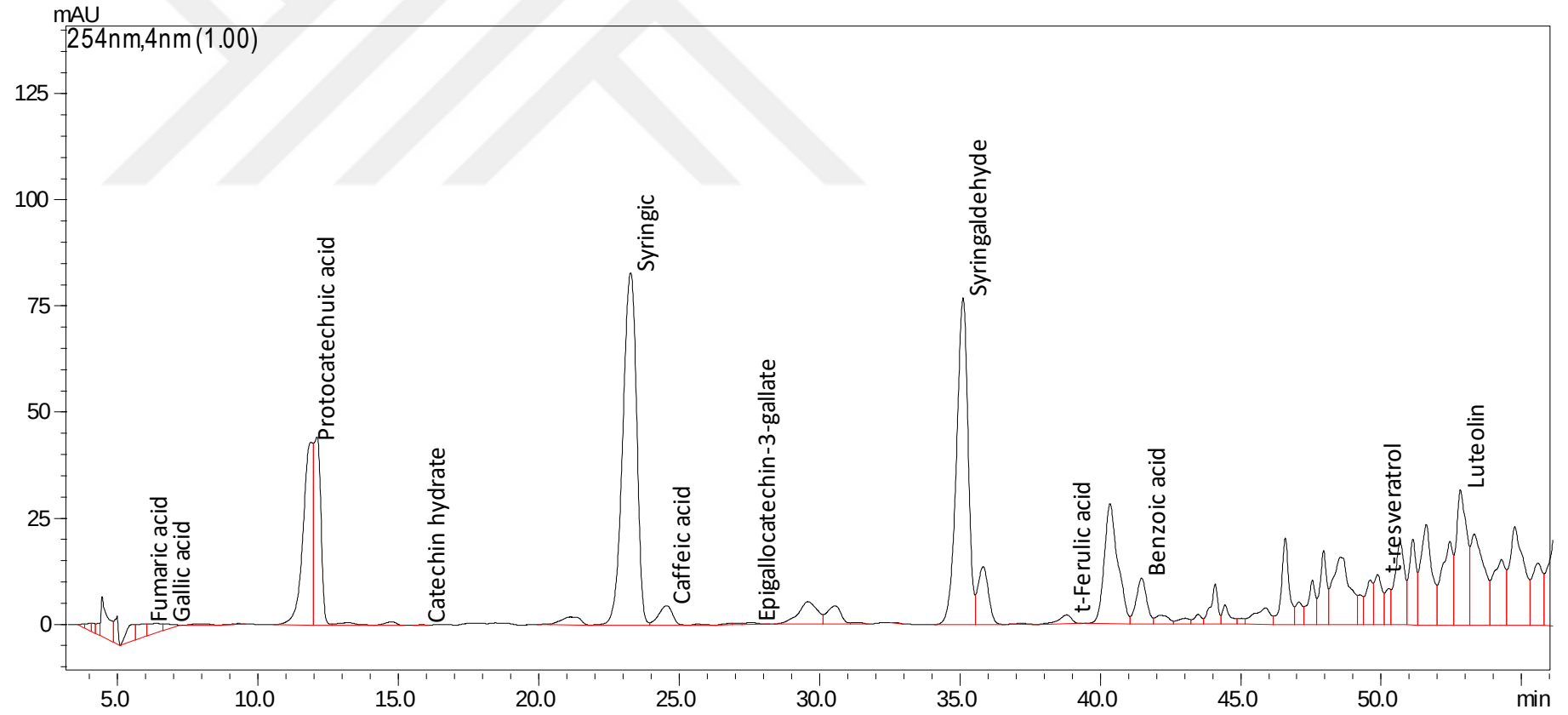
EK 7: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 7 Kloroform



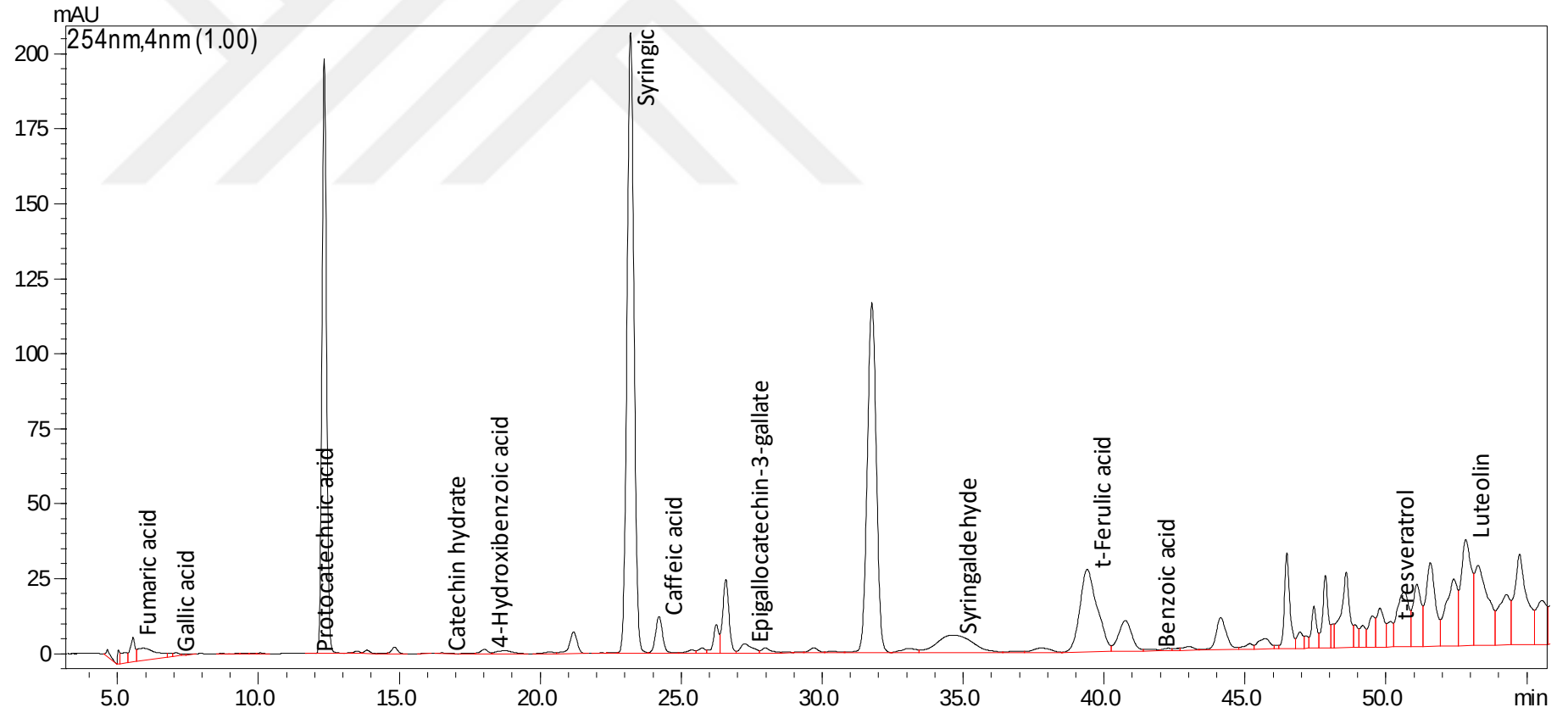
EK 8: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Toluen



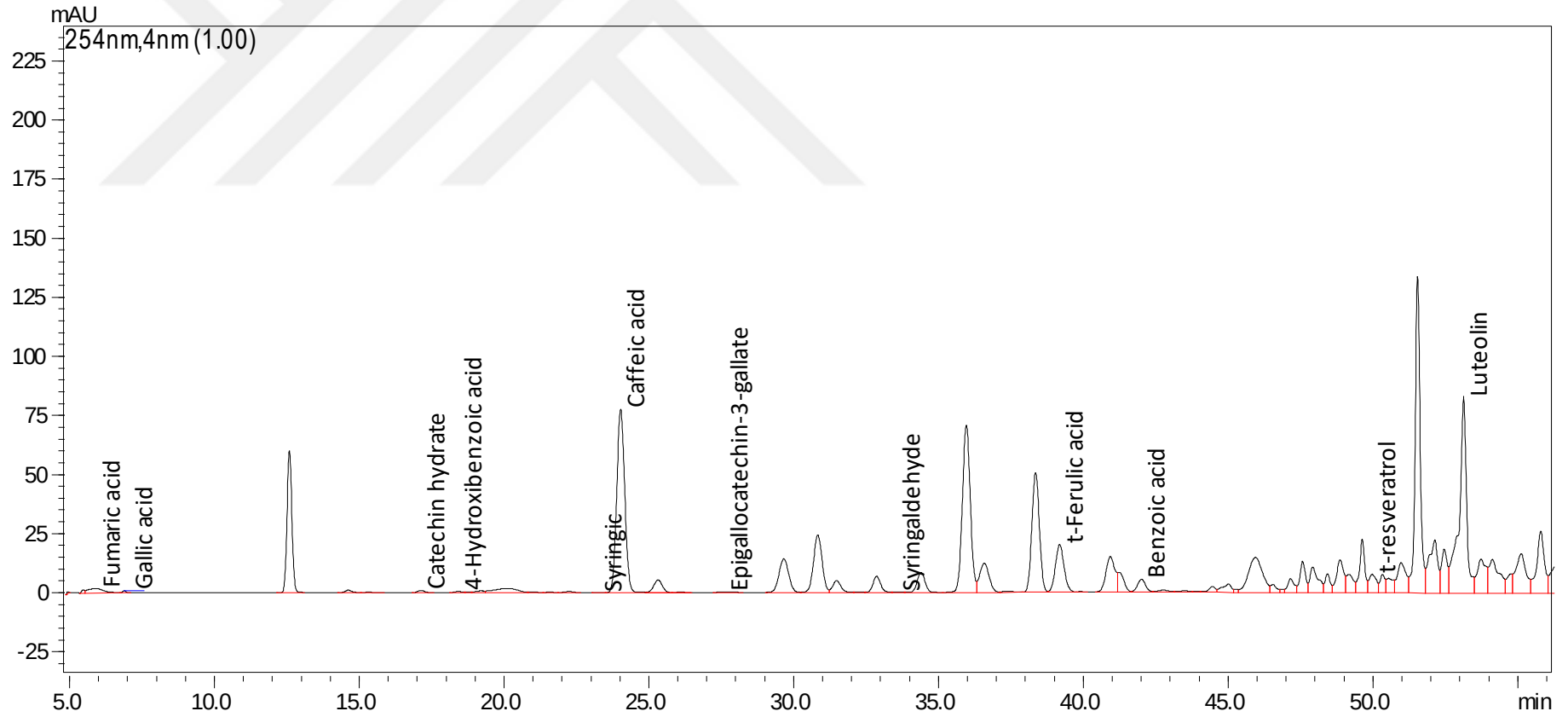
EK 9: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Kloroform



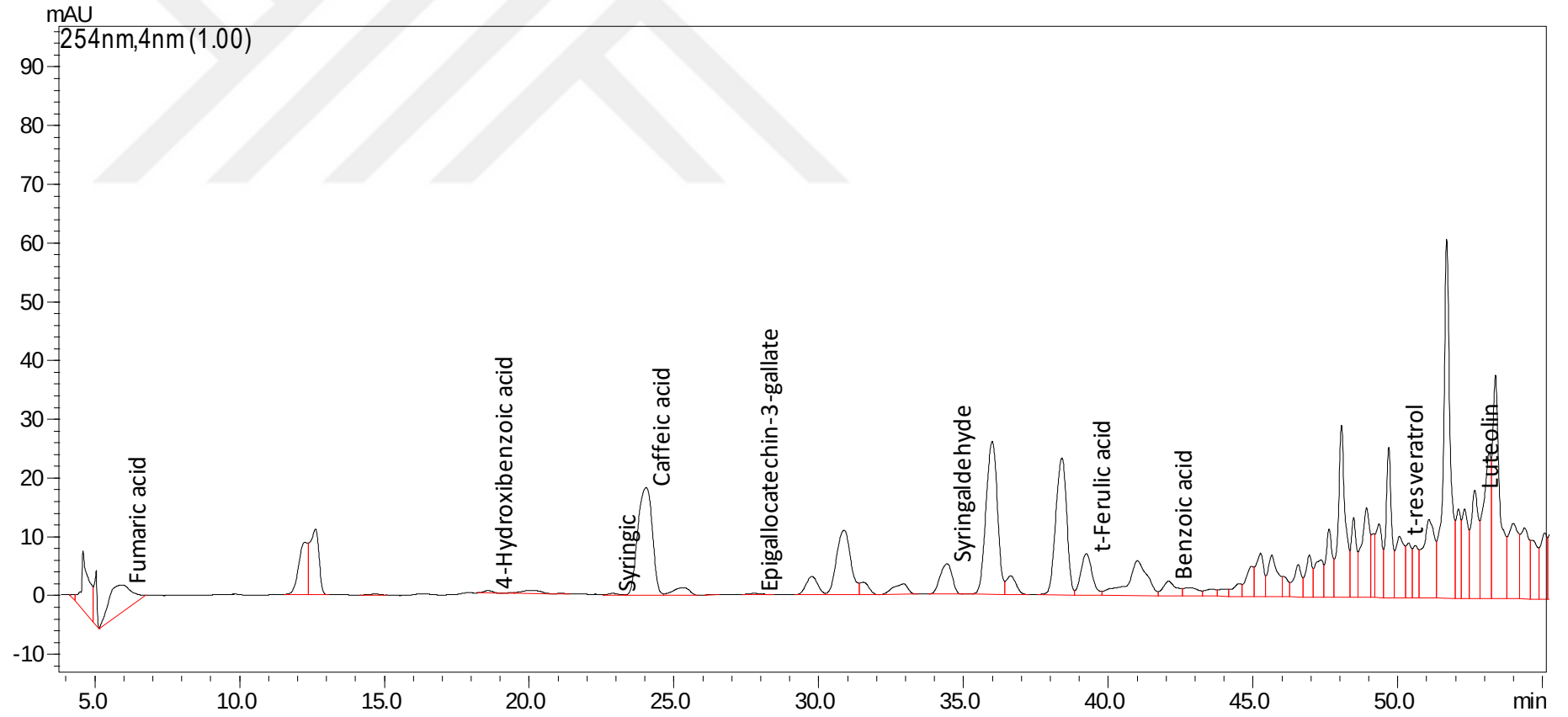
EK 10: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PB-pH 5.5 Diklormetan



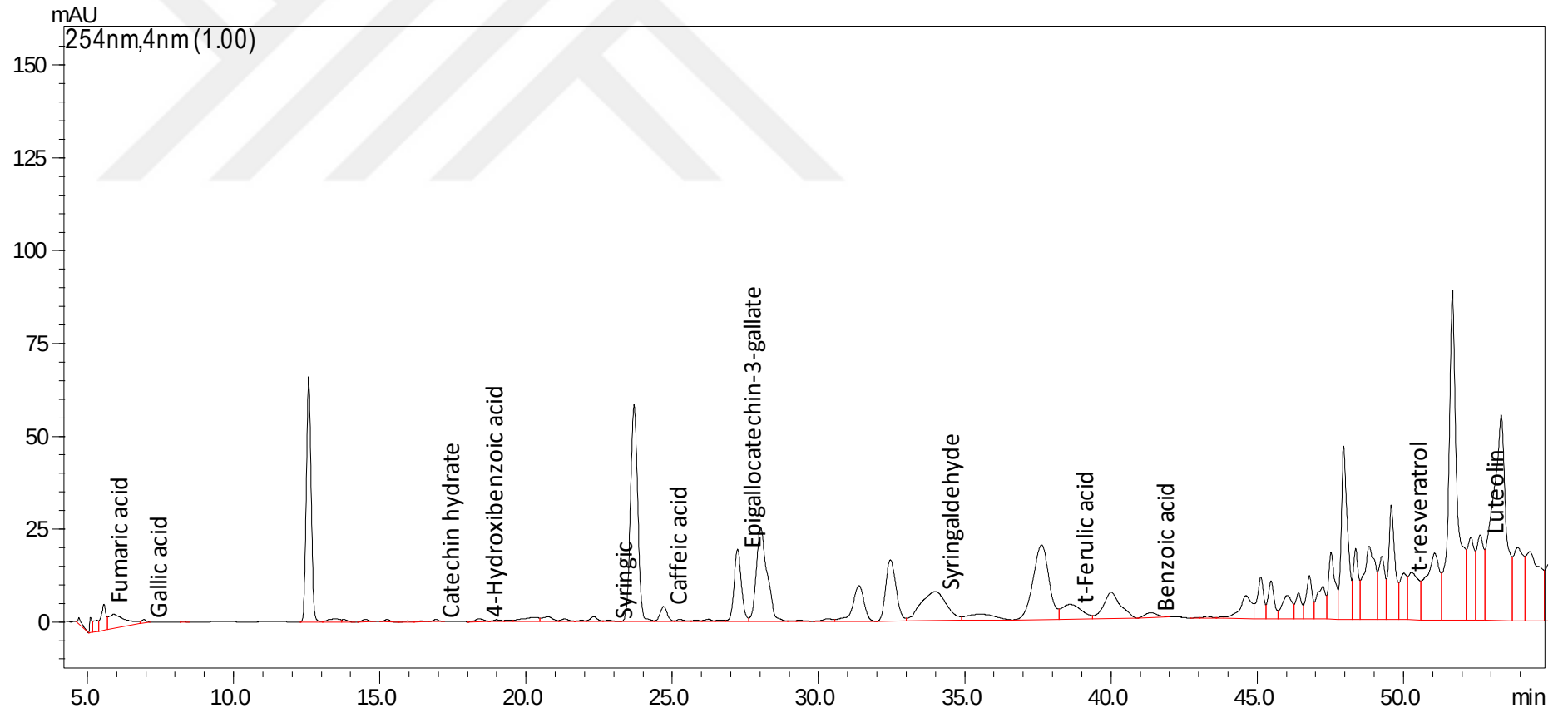
EK 11: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Toluen



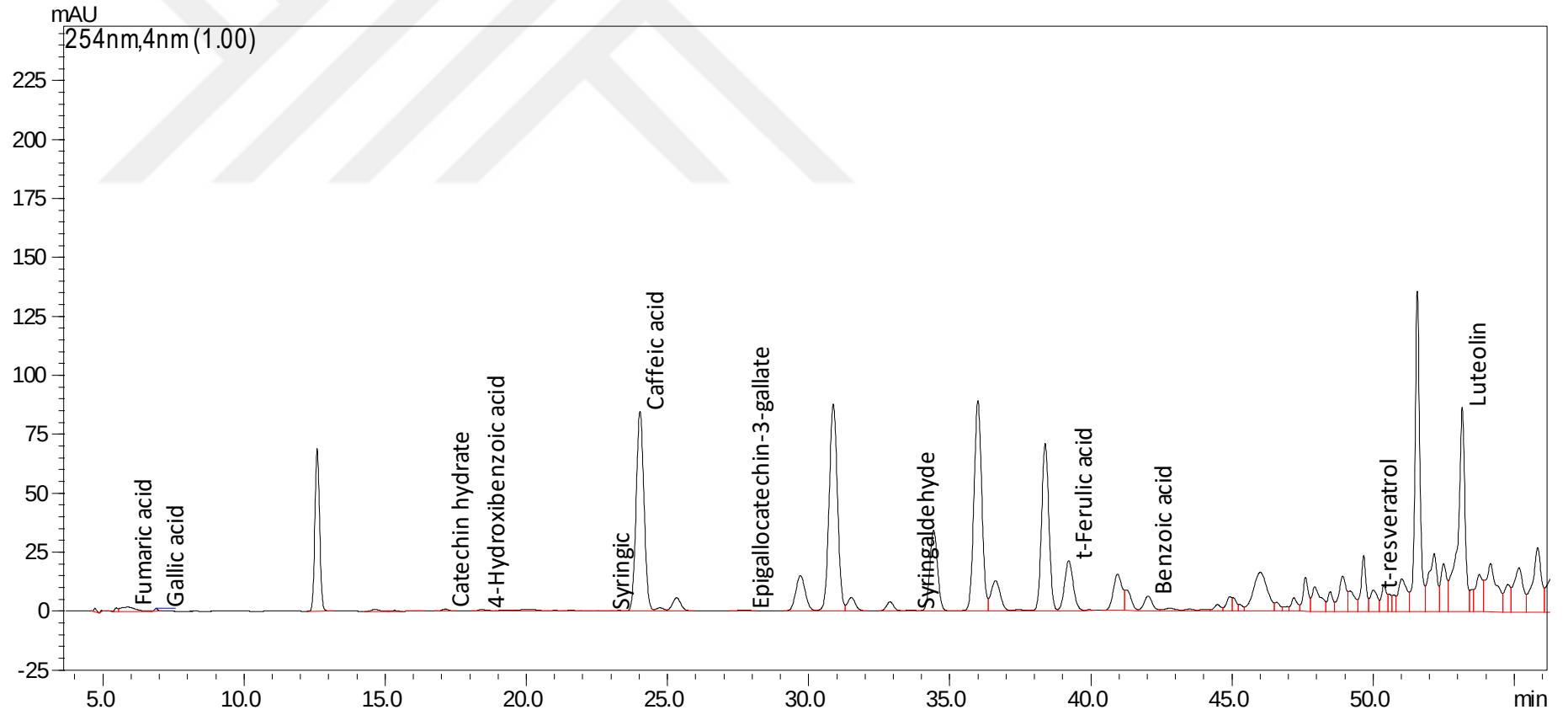
EK 12: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Kloroform



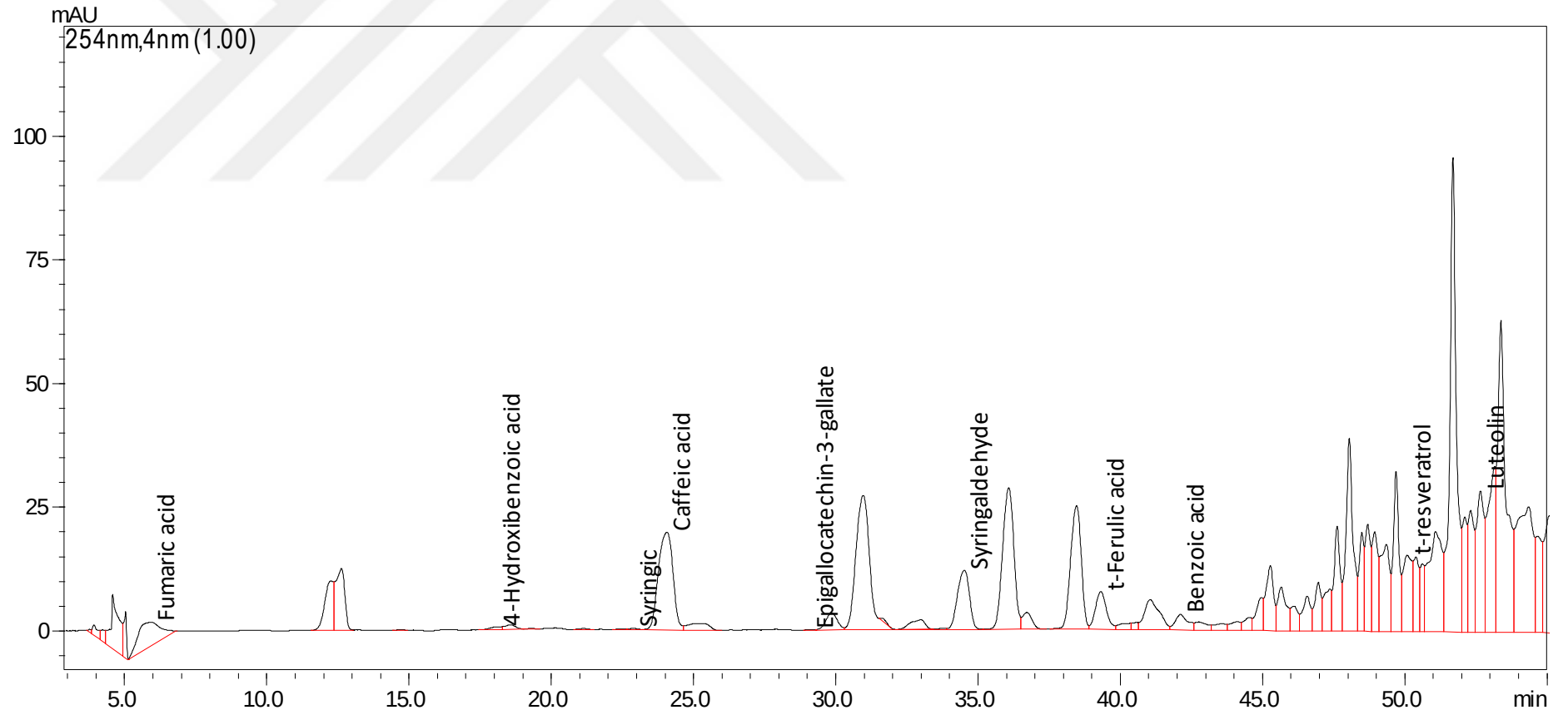
EK 13: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 8.5 Diklormetan



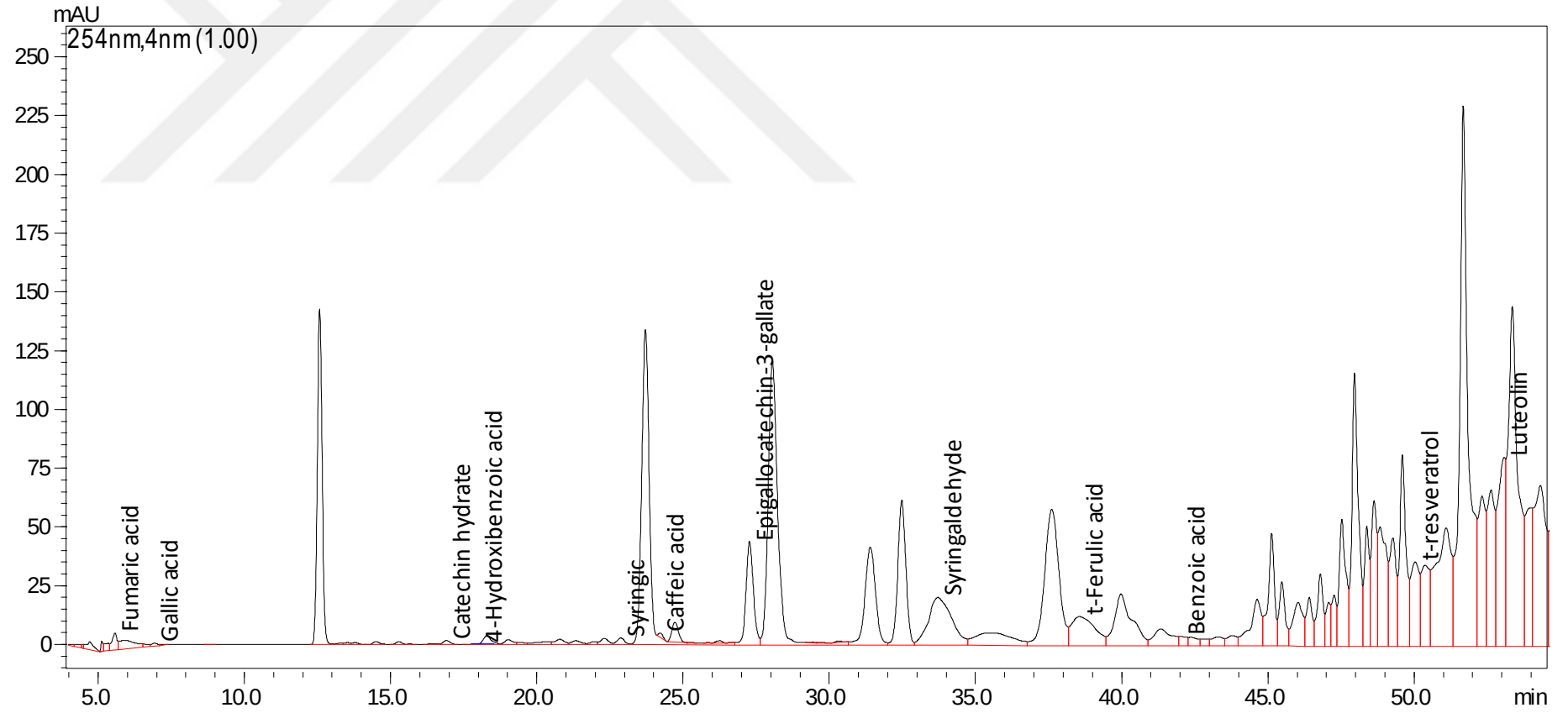
EK 14: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Toluen



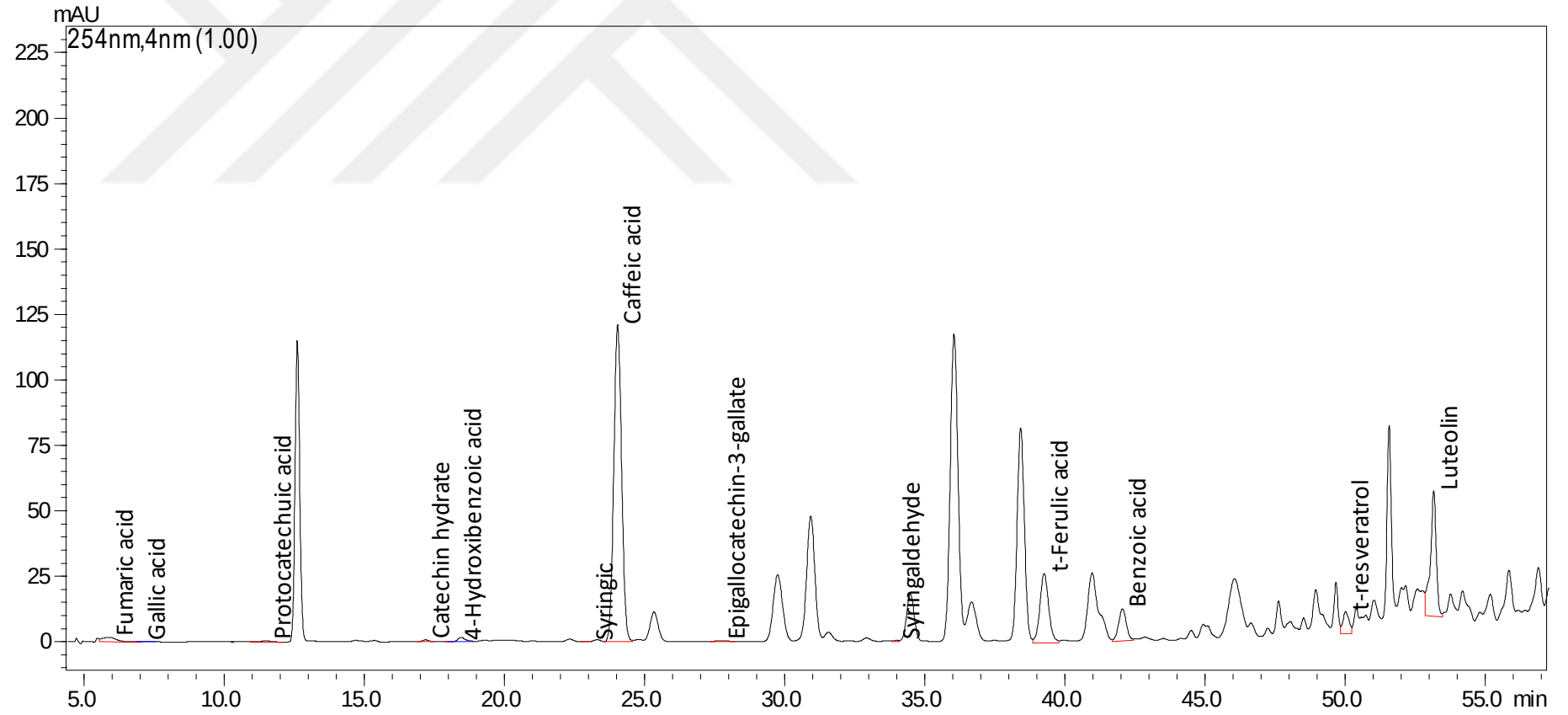
EK 15: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Kloroform



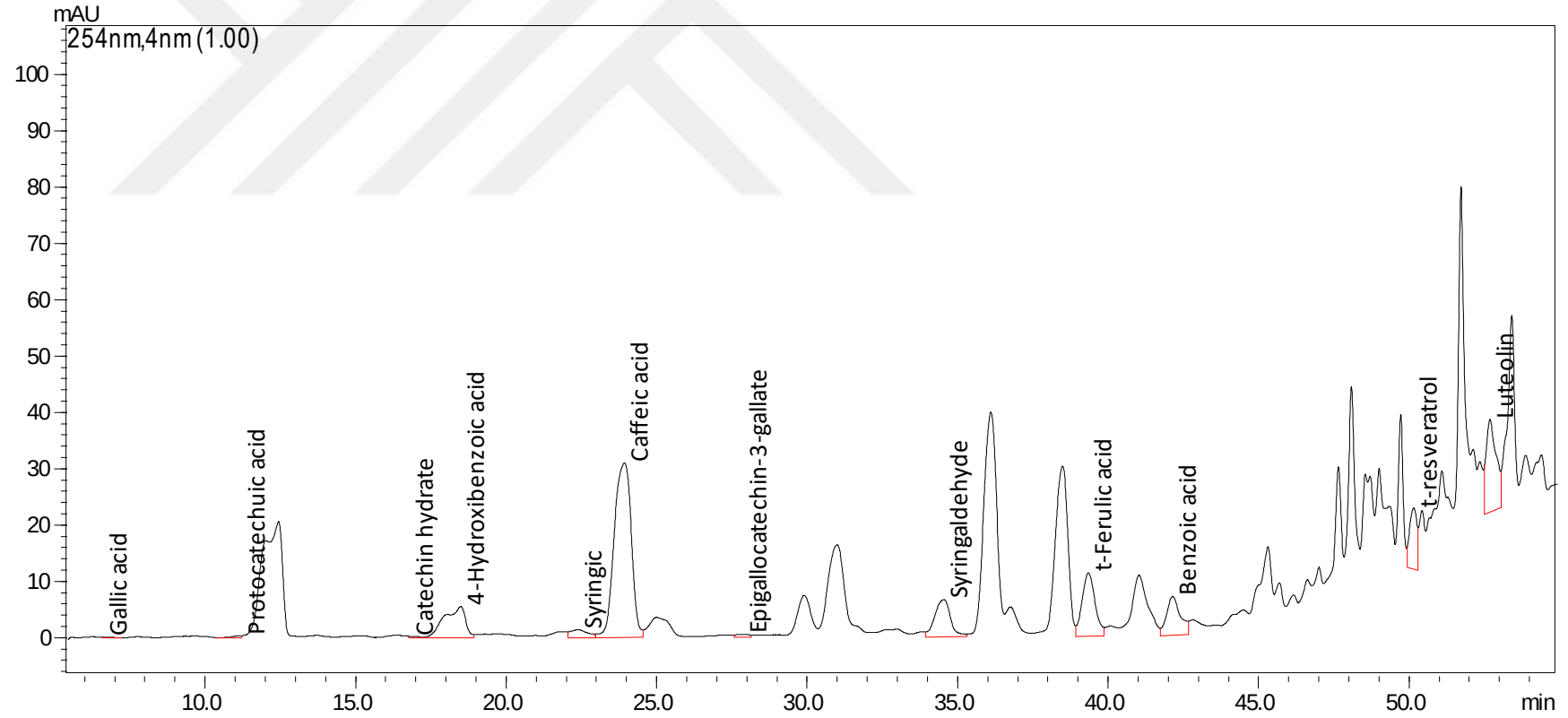
EK 16: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 7 Diklormetan



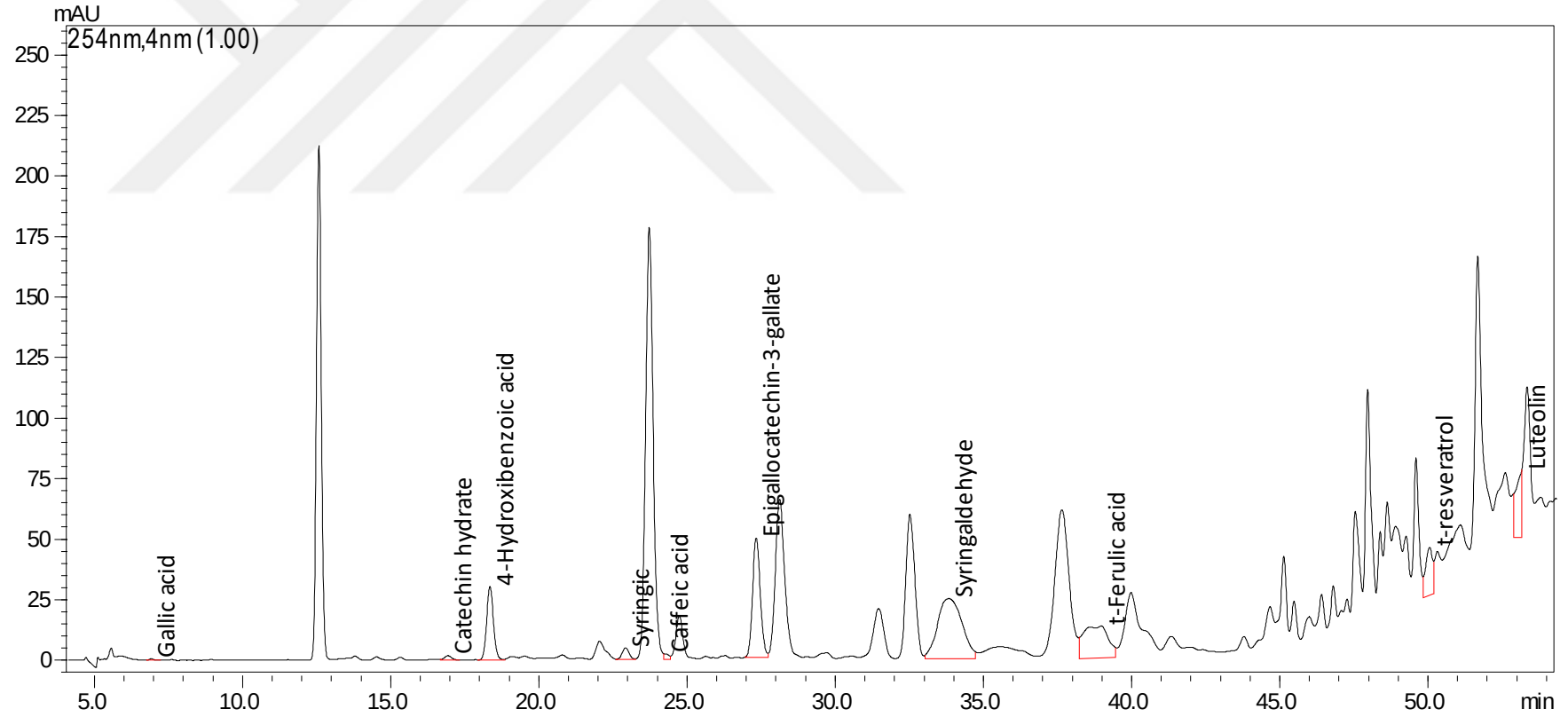
EK 17: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Toluen



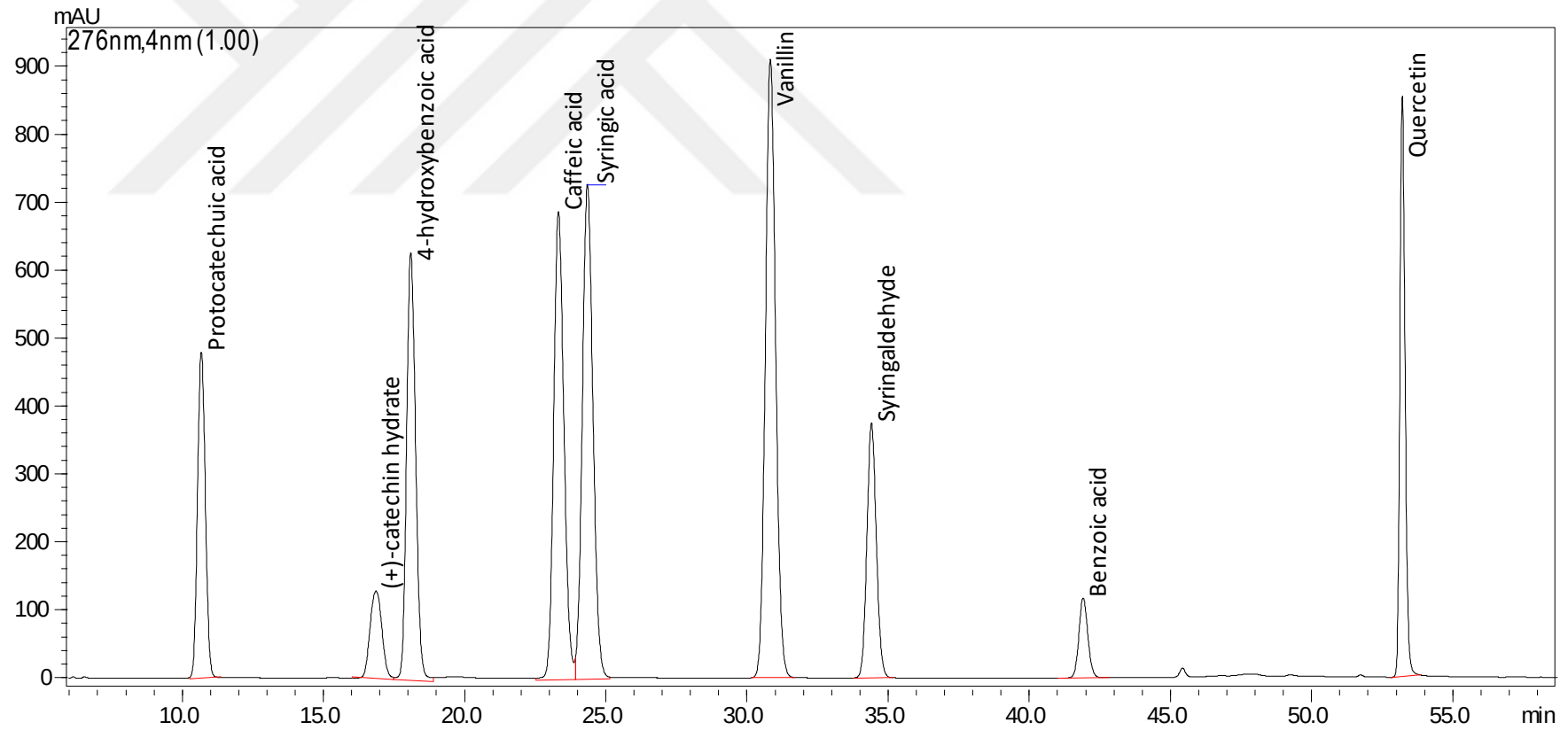
EK 18: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Kloroform



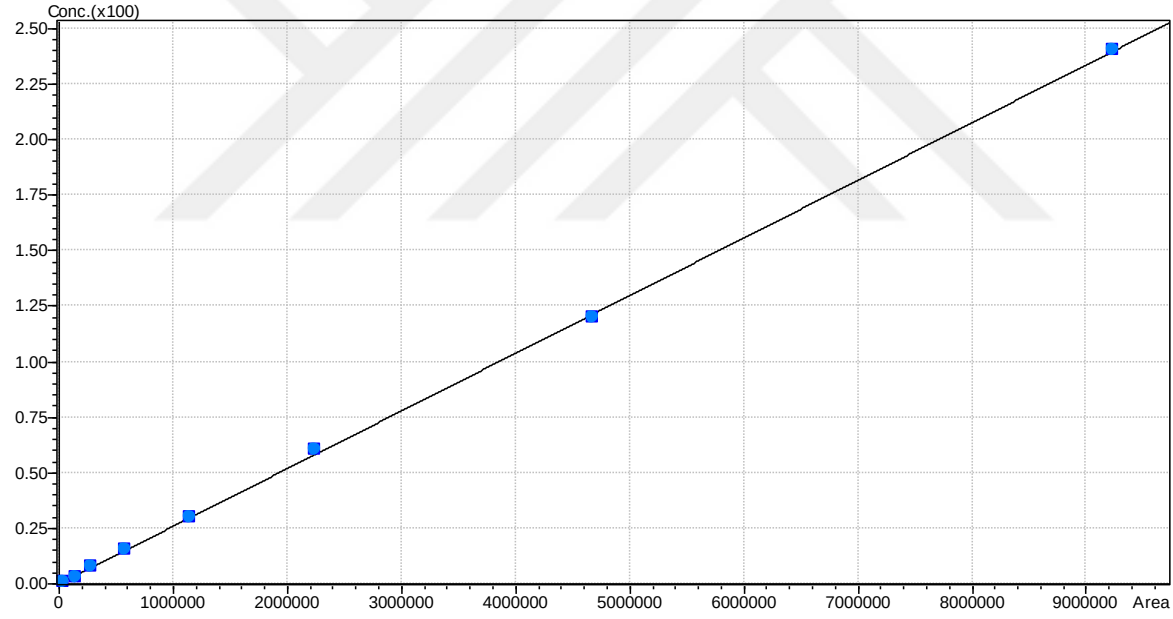
EK 19: HPLC Spektrumları- Farklı Çözücülerin Etkisi-PT-pH 5.5 Diklormetan



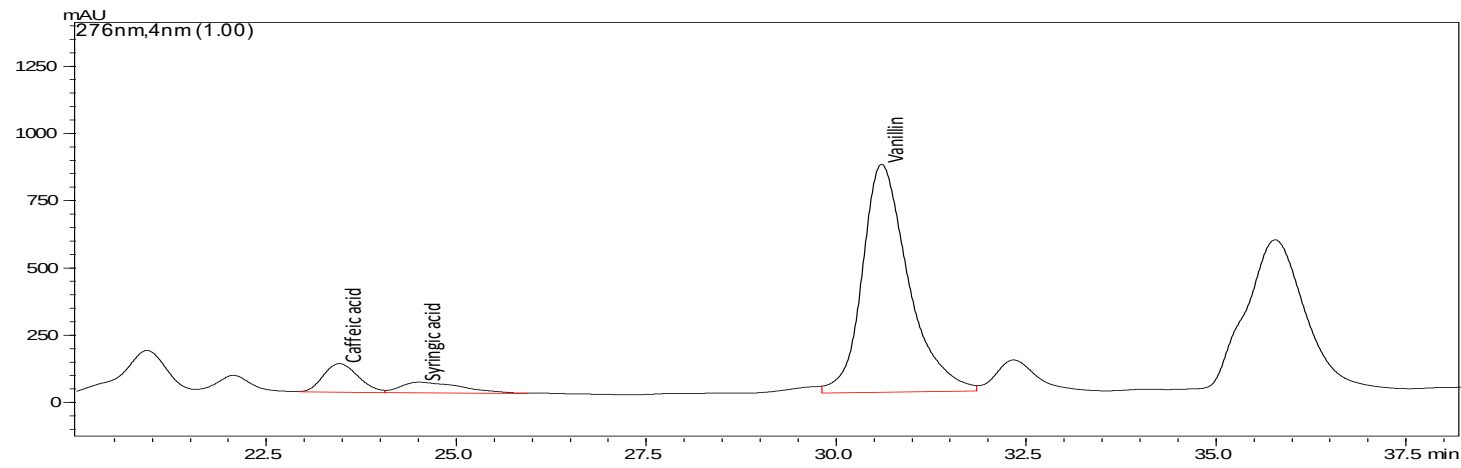
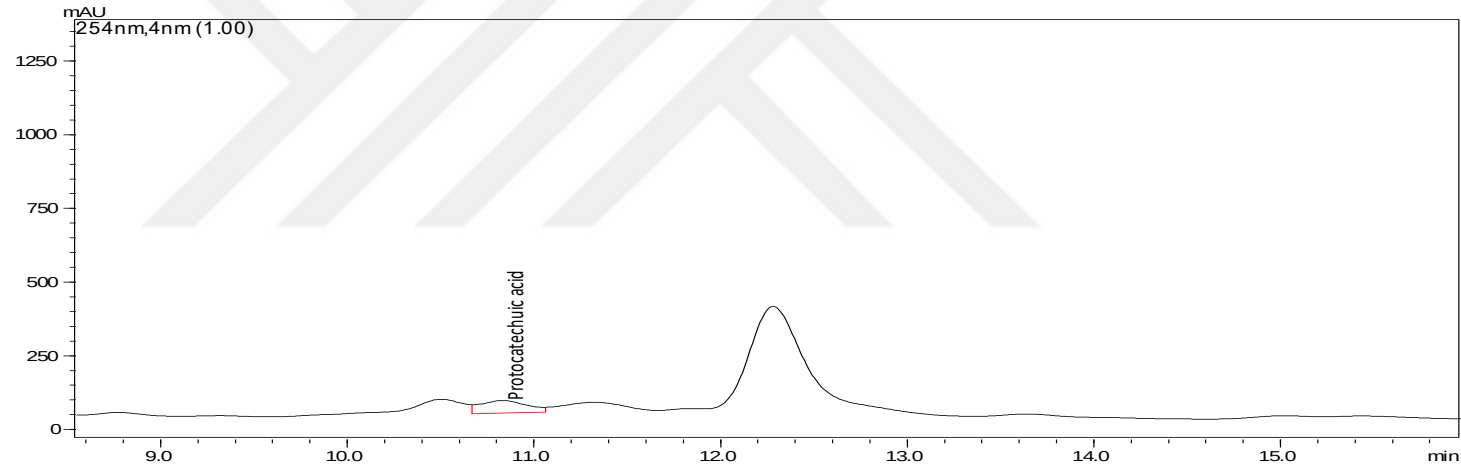
EK 20: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-Standart mix



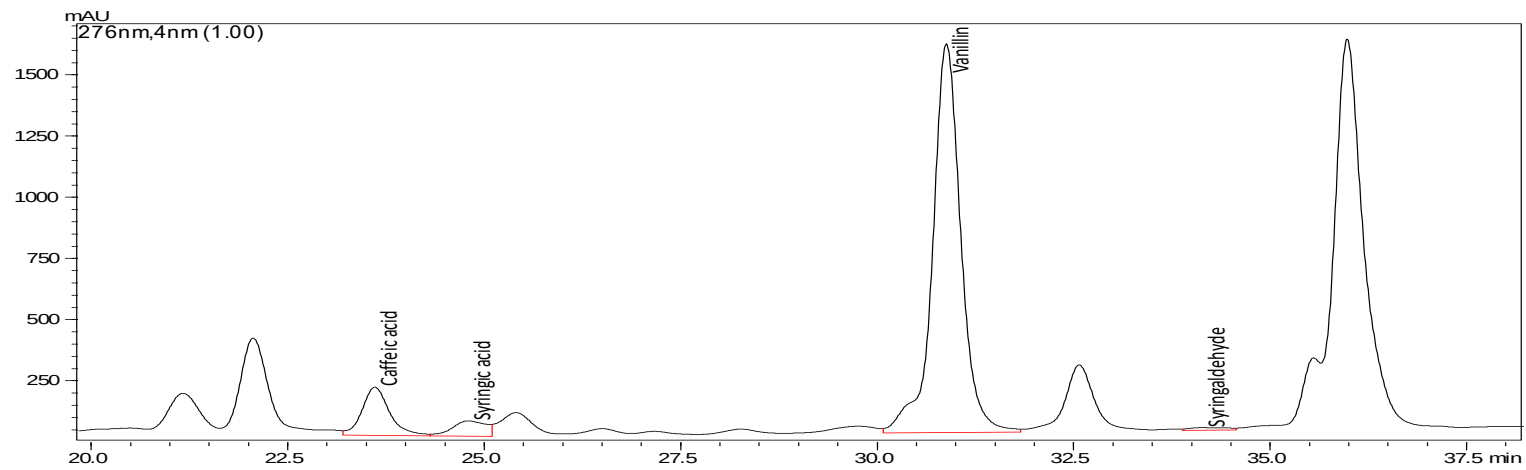
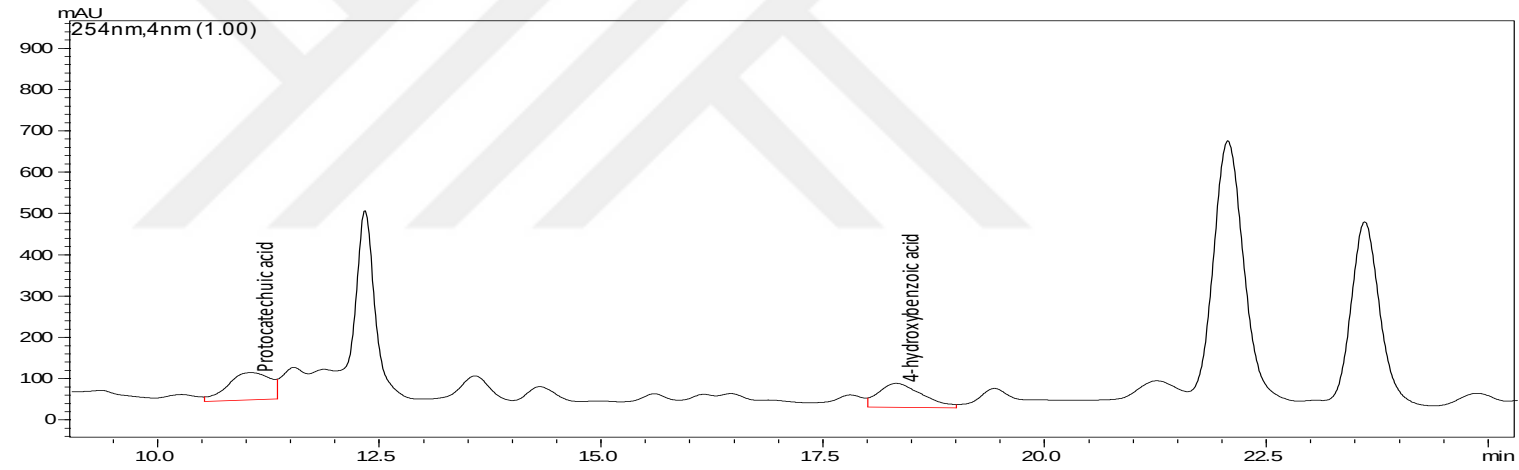
EK 21: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-Kalibrasyon eğrisi



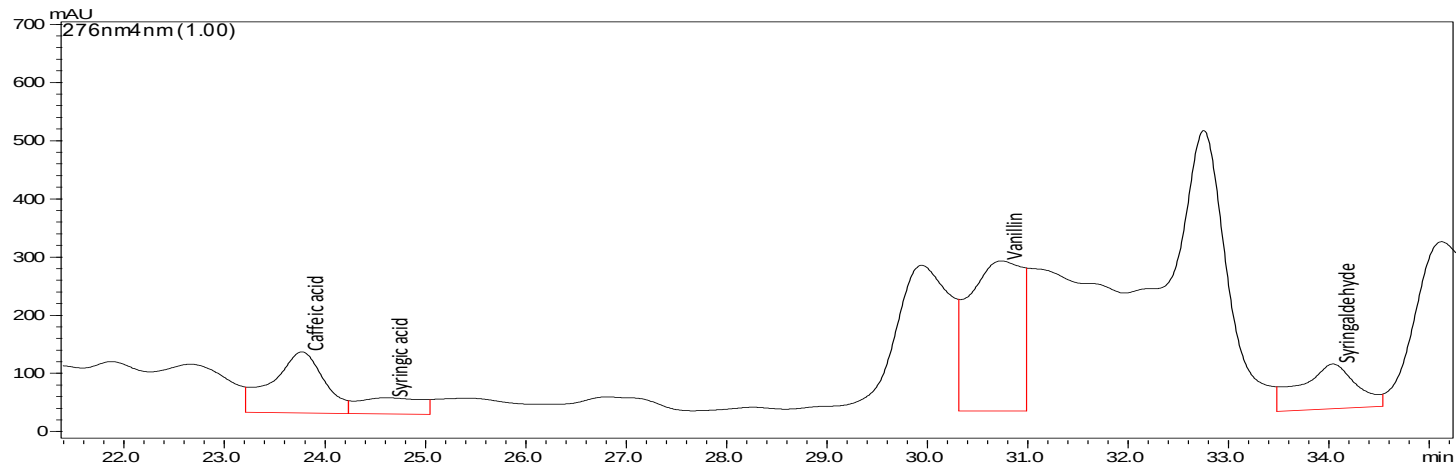
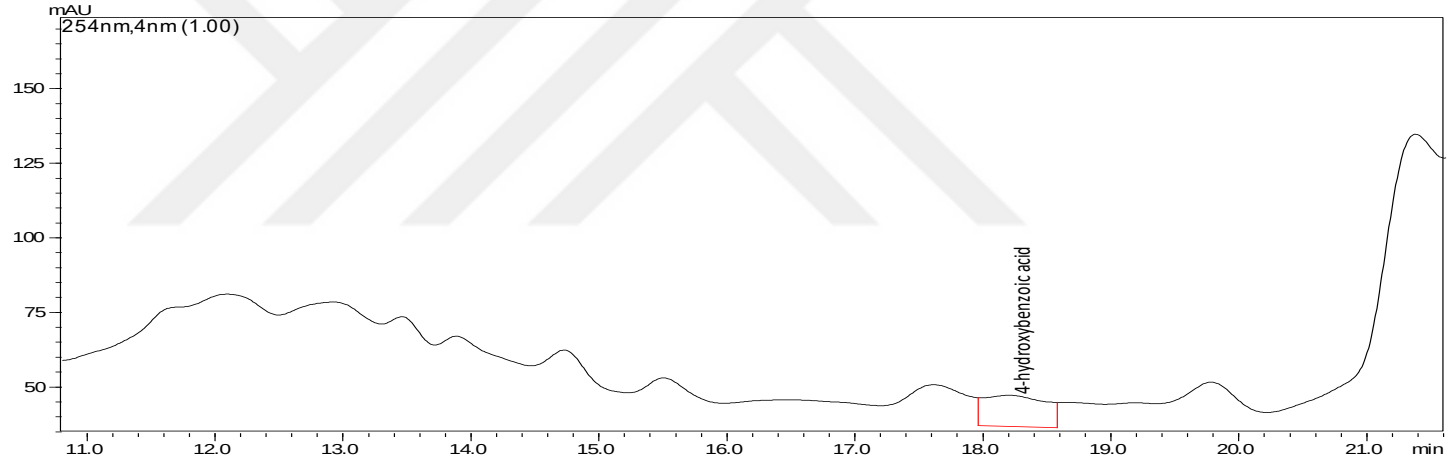
EK 22: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB Kontrol



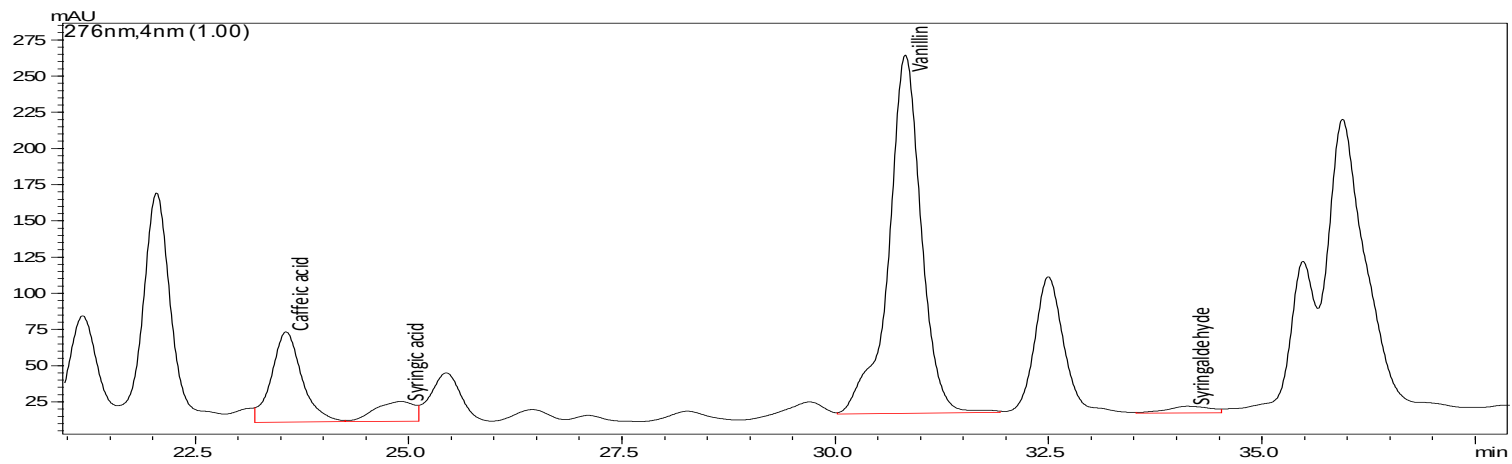
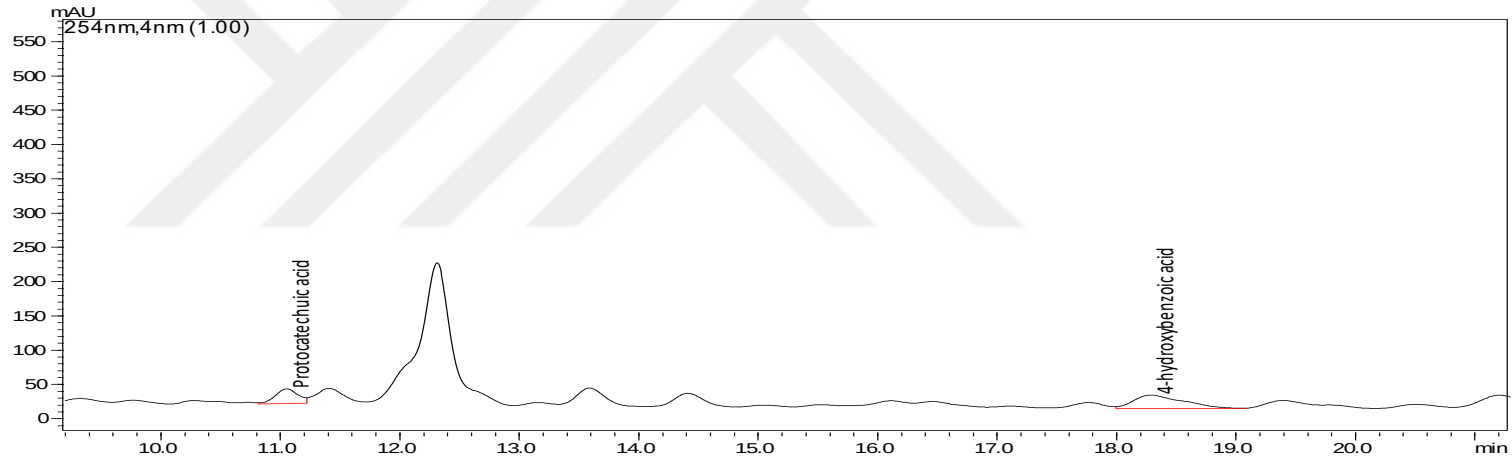
EK 23: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 9 H₃PO₄



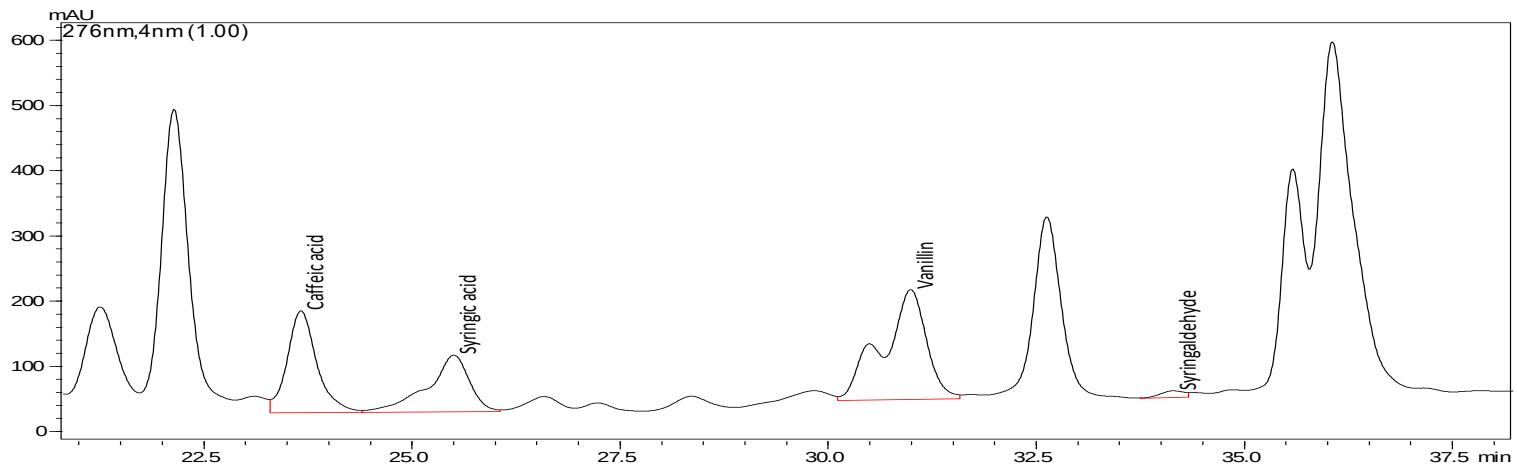
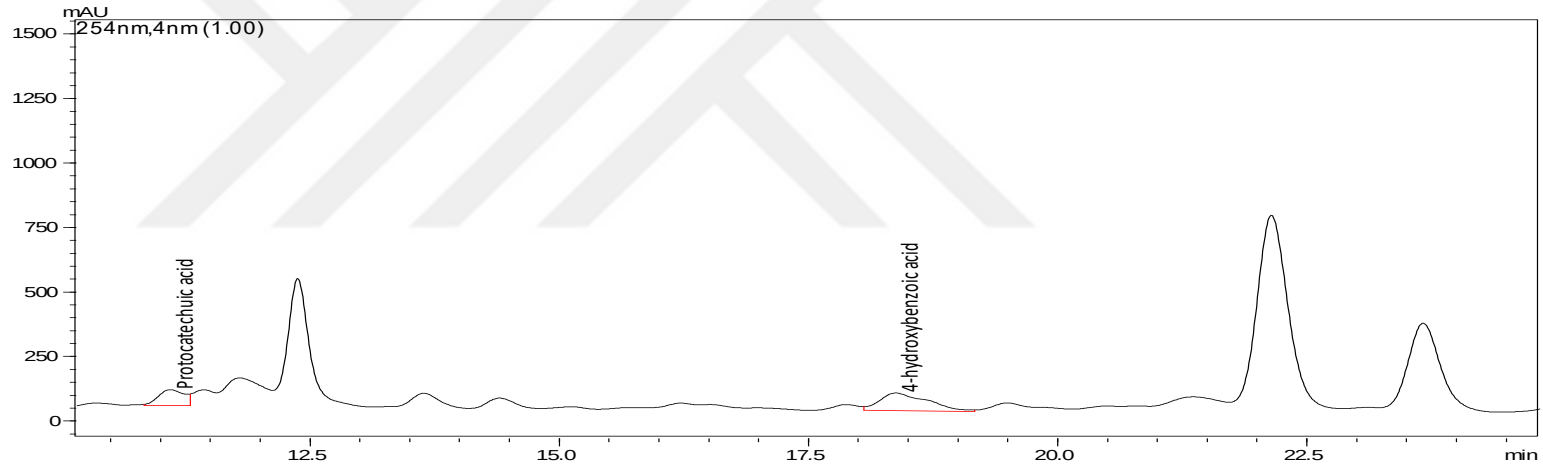
EK 24: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 9 HCl



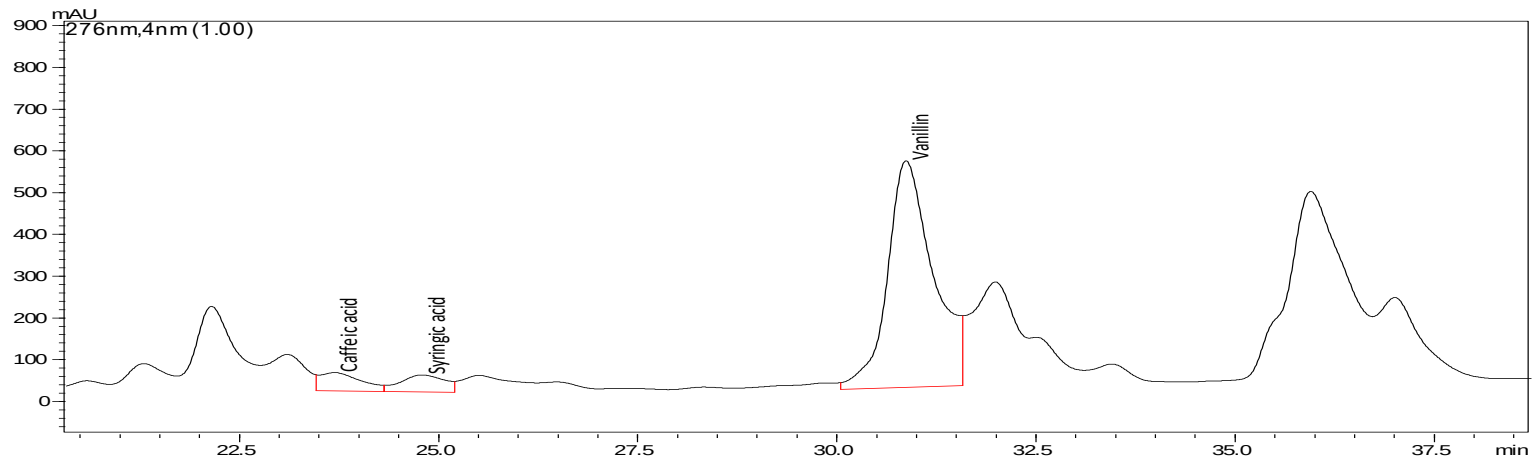
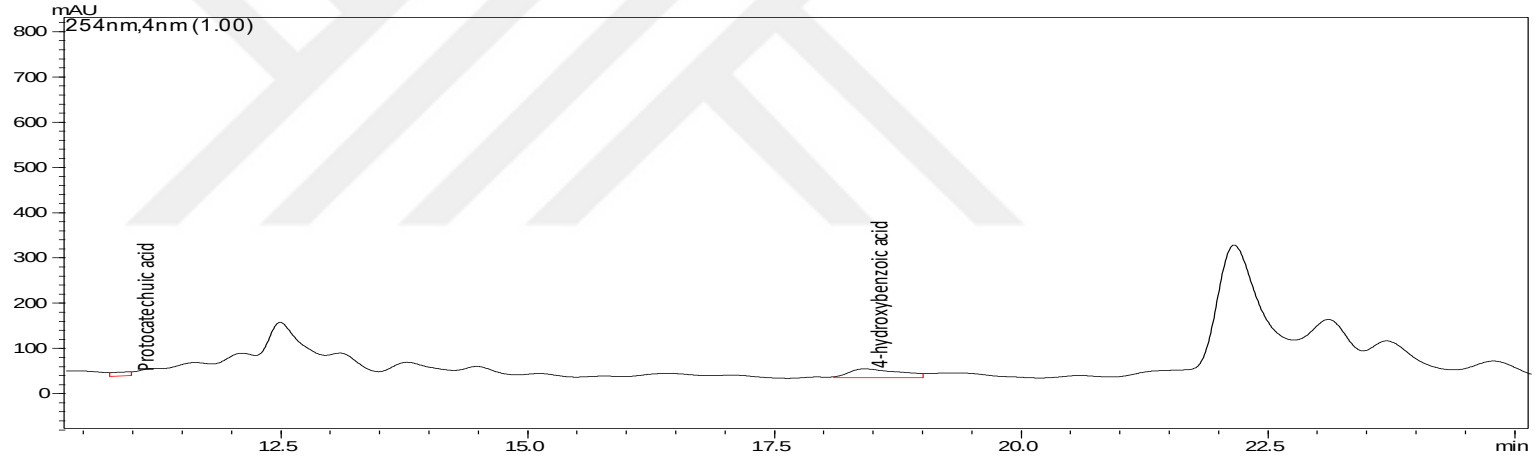
EK 25: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 H₂SO₄



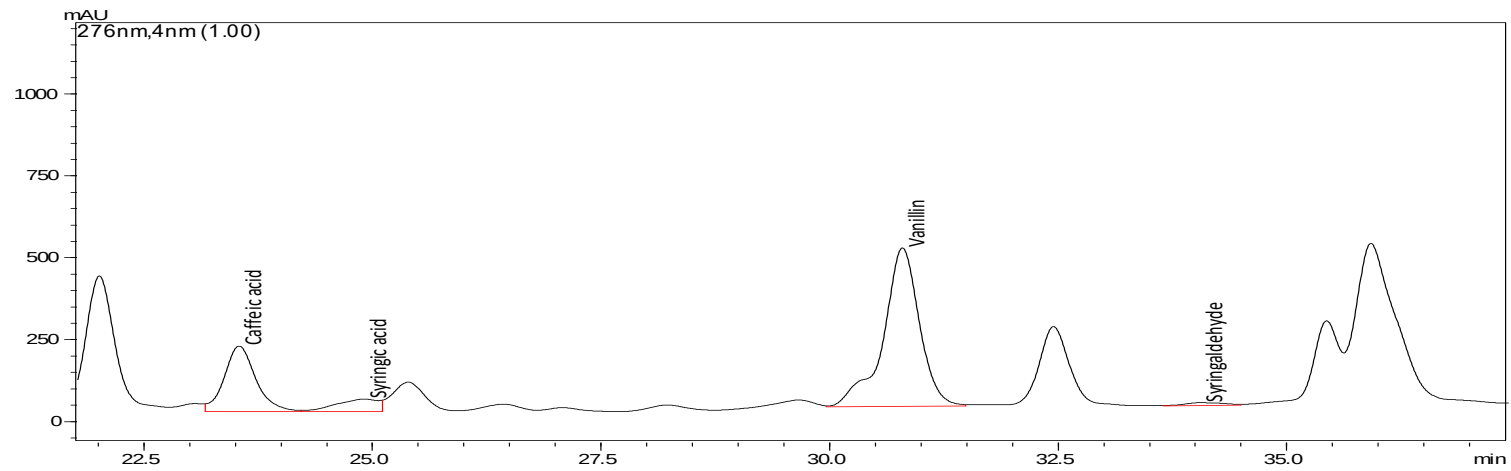
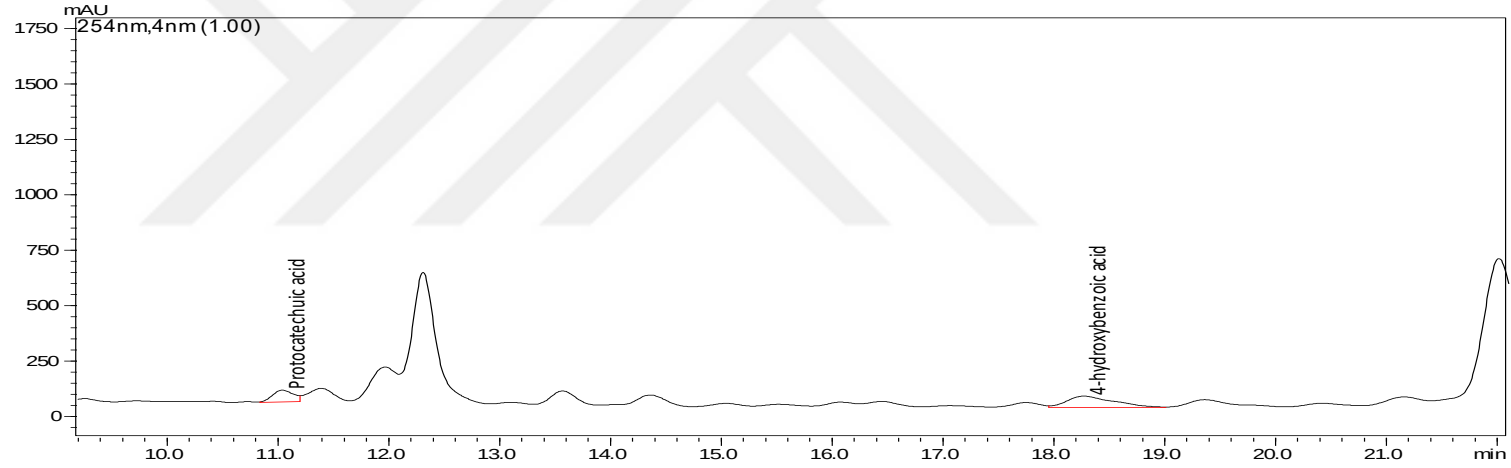
EK 26: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 H₃PO₄



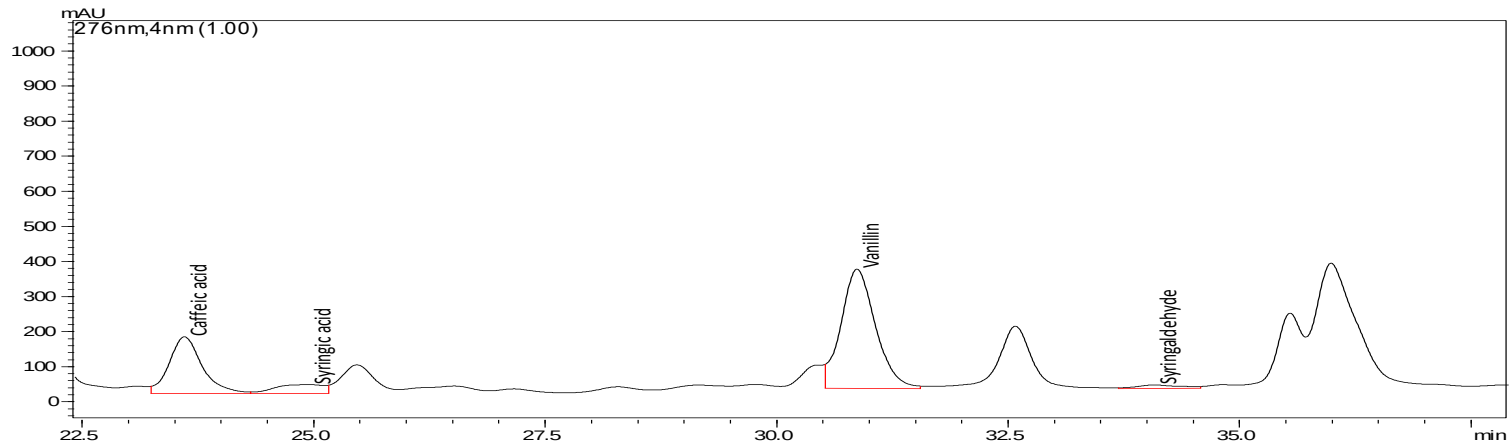
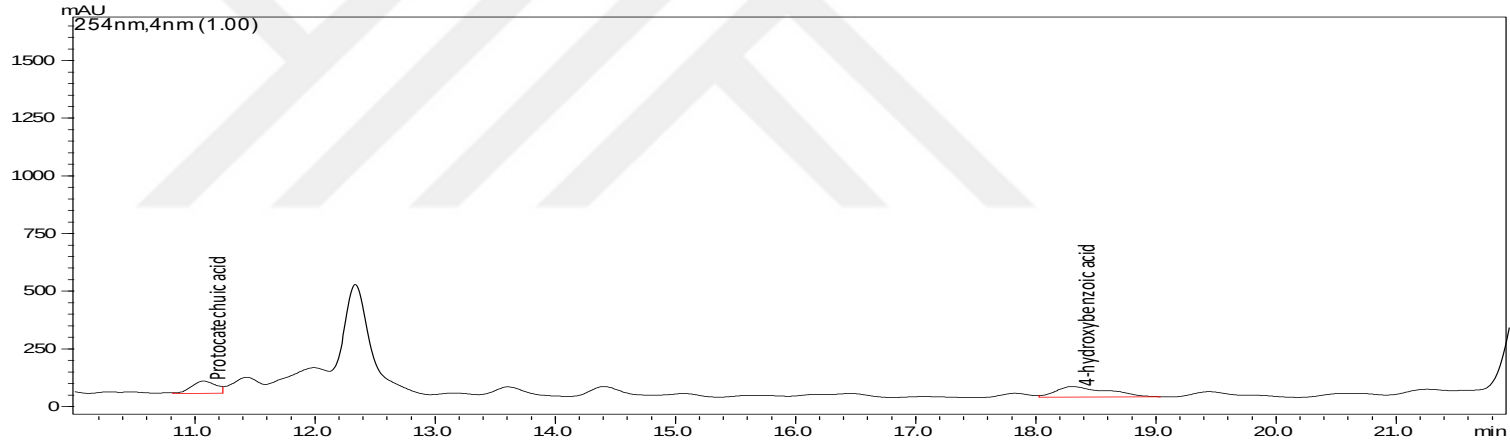
EK 27: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 7 HCl



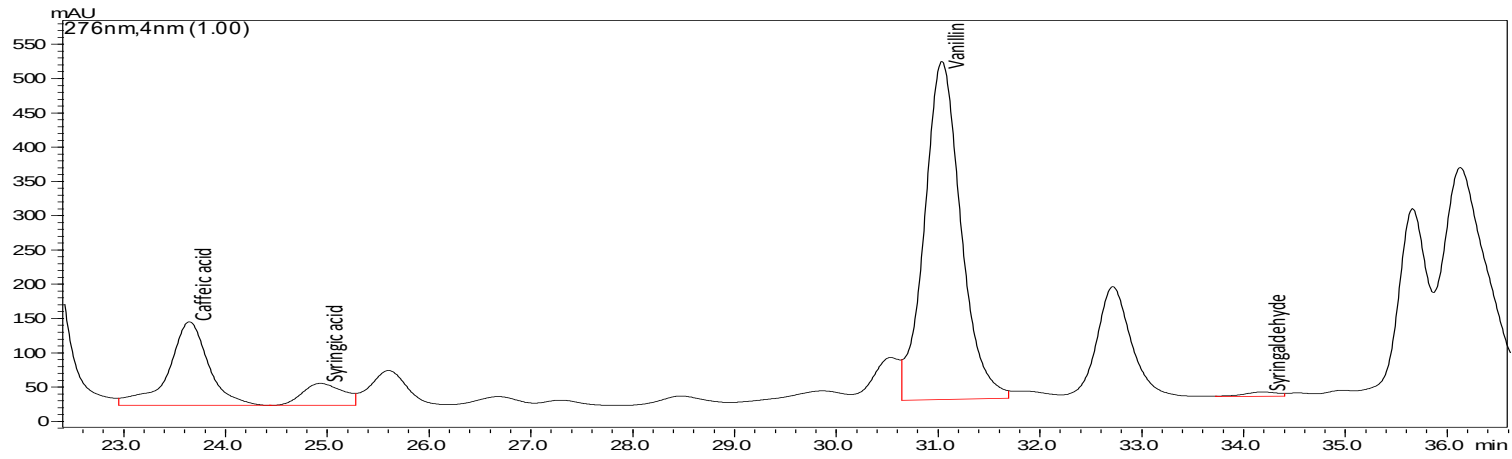
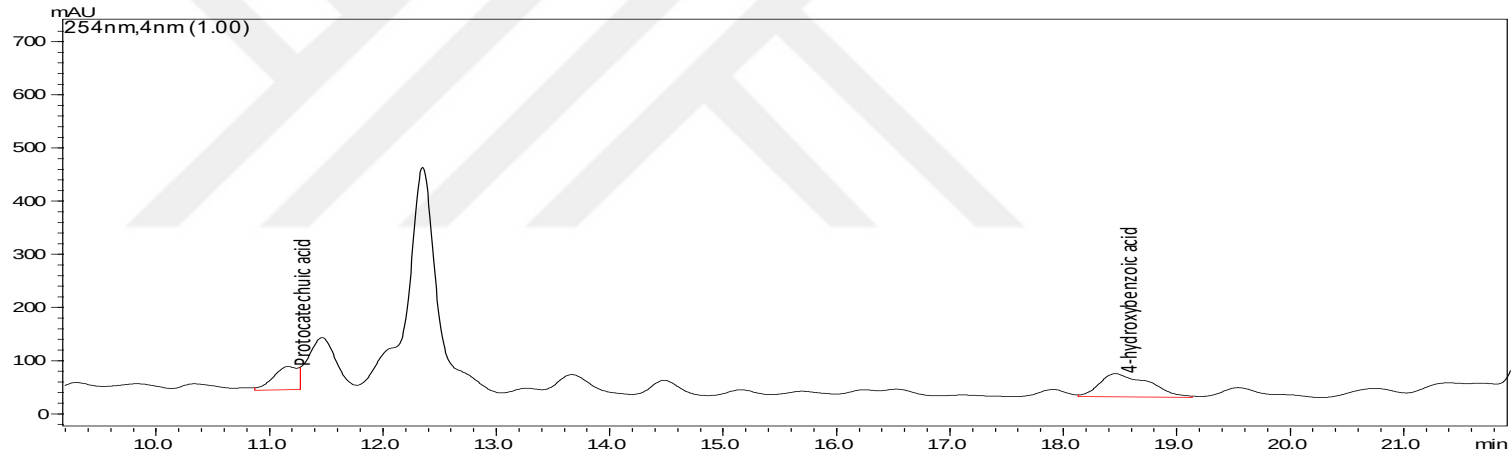
EK 28: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 H₂SO₄



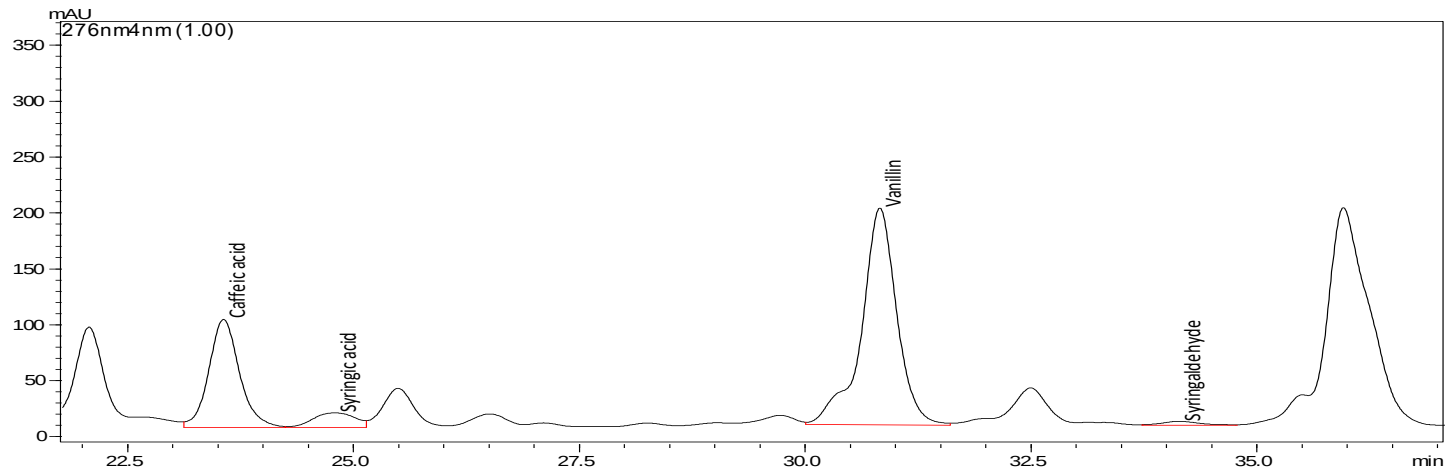
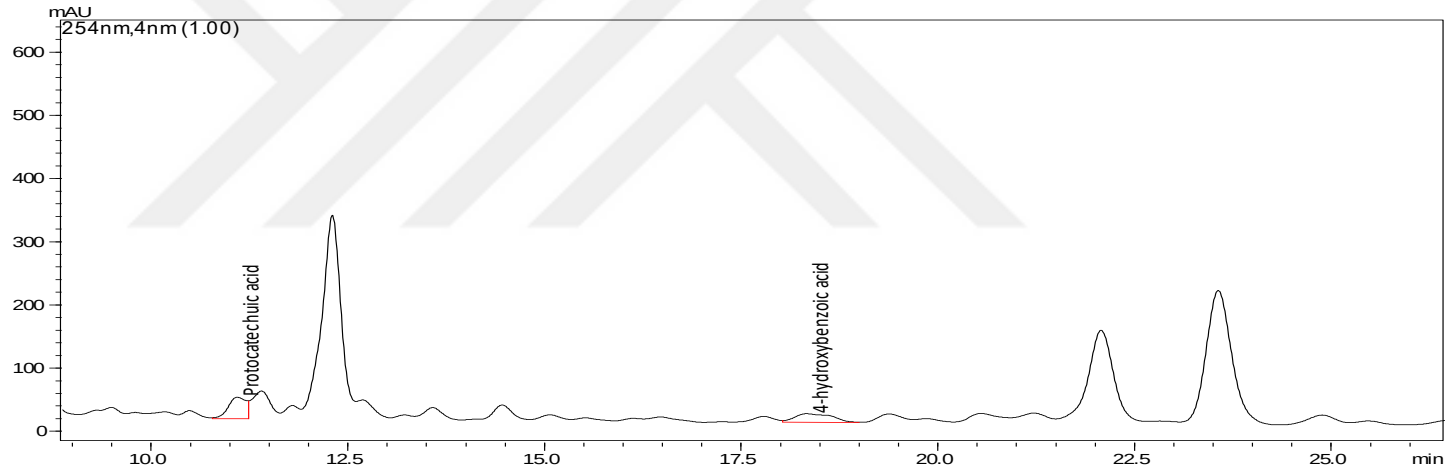
EK 29: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 H₃PO₄



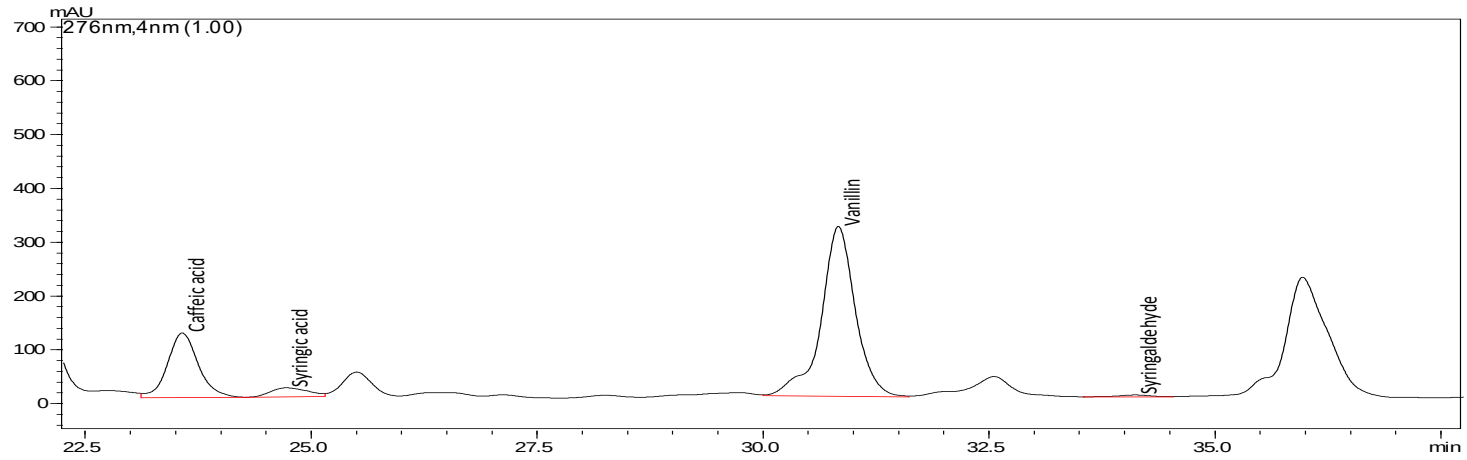
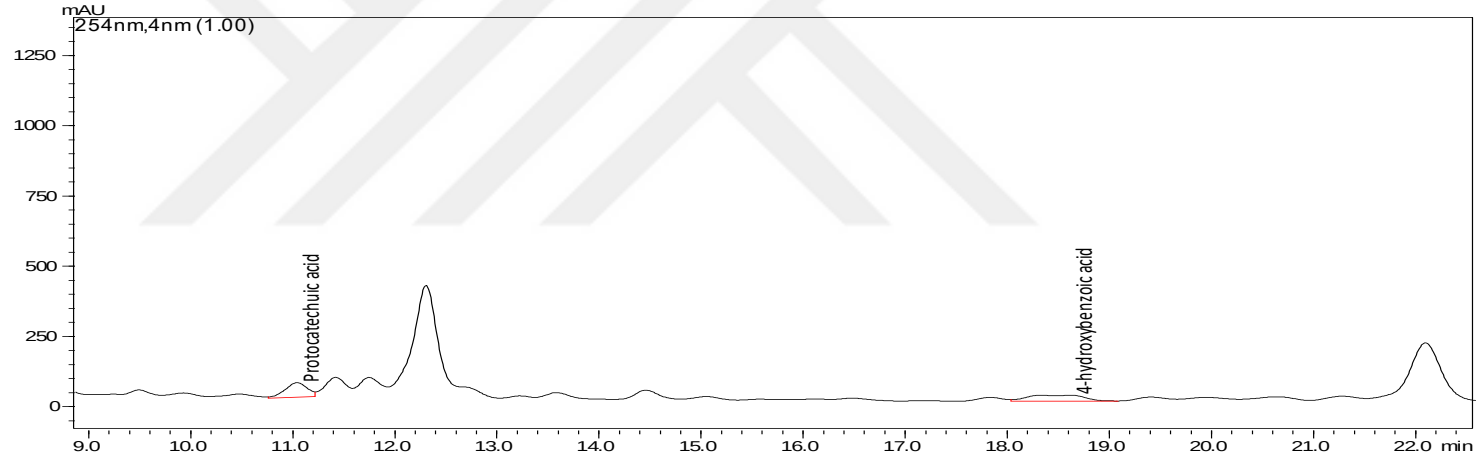
EK 30: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 5.5 HCl



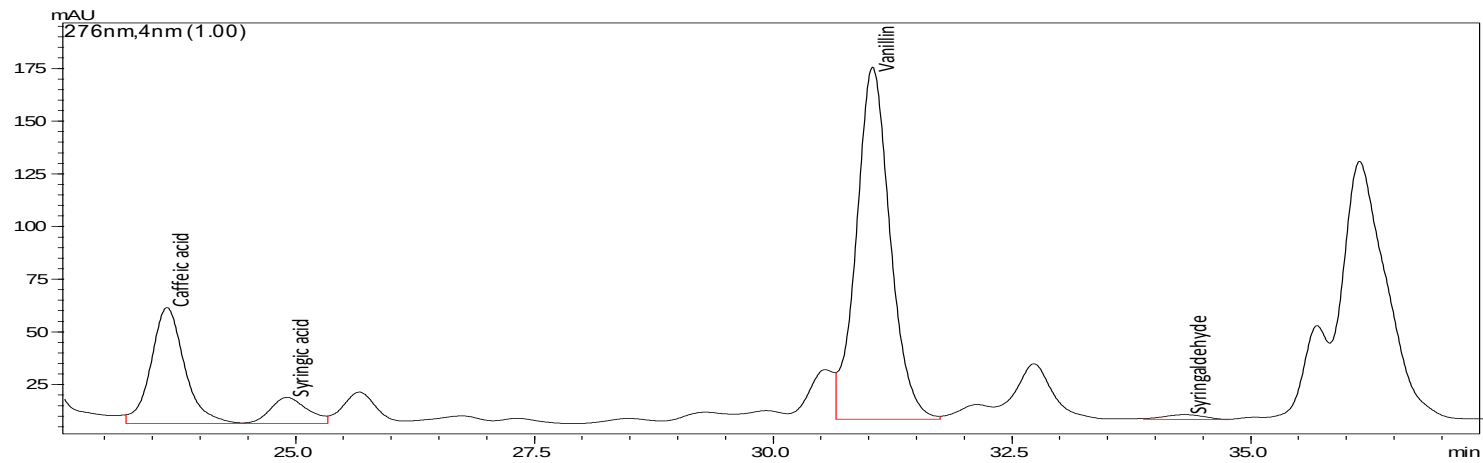
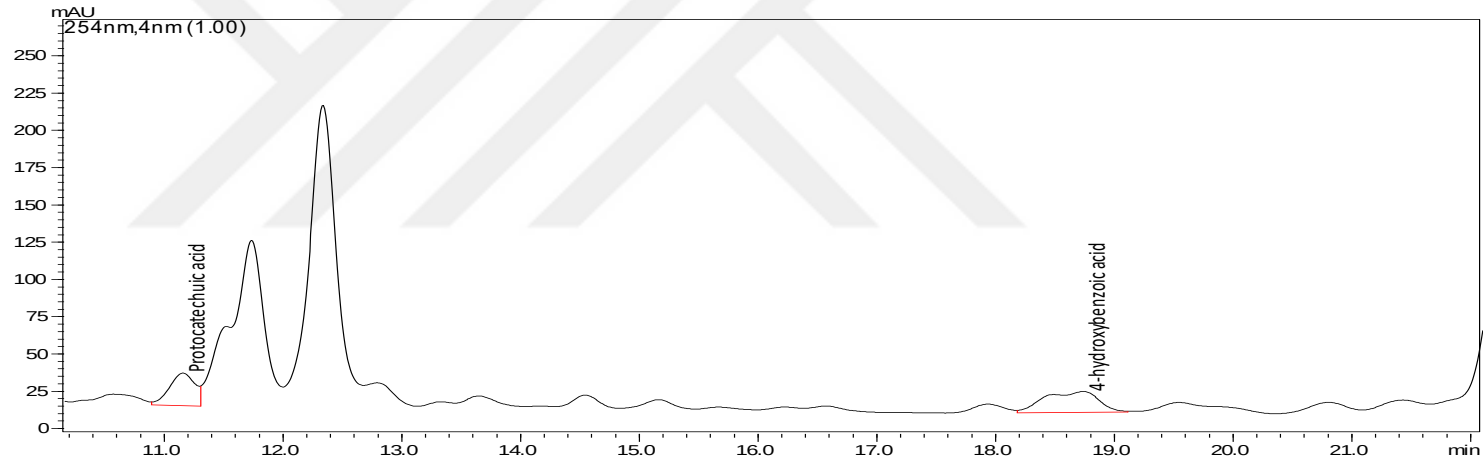
EK 31: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 H₂SO₄



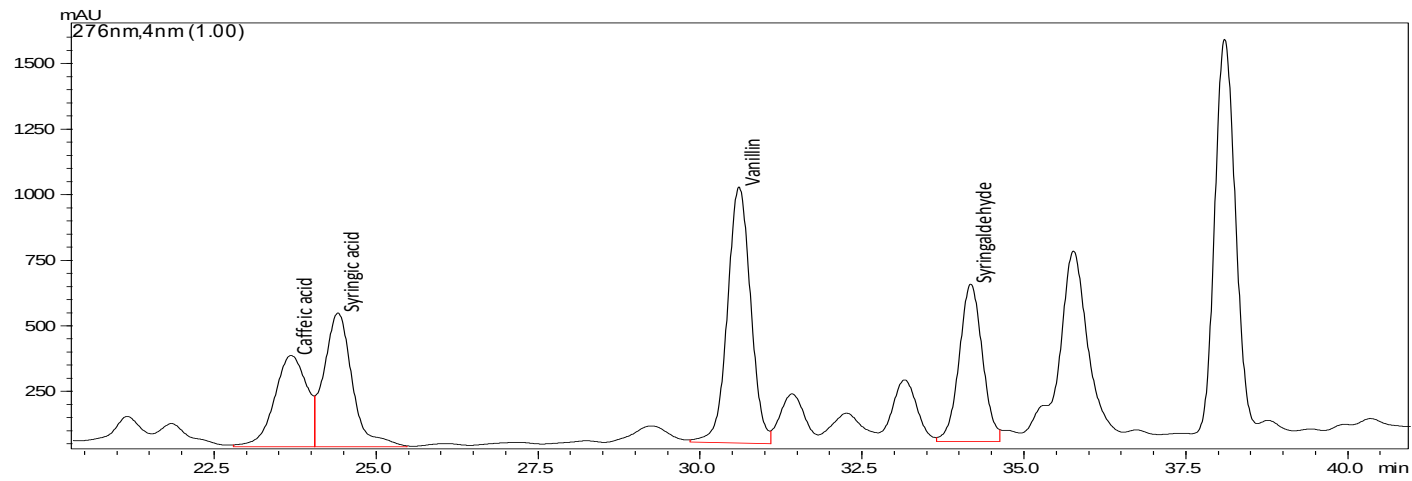
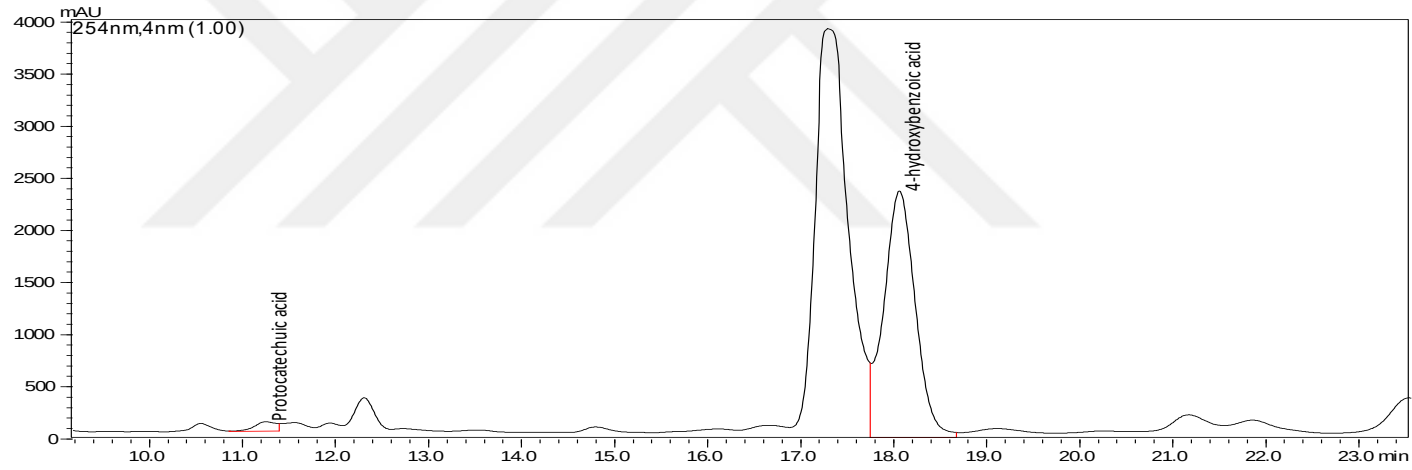
EK 32: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 H₃PO₄



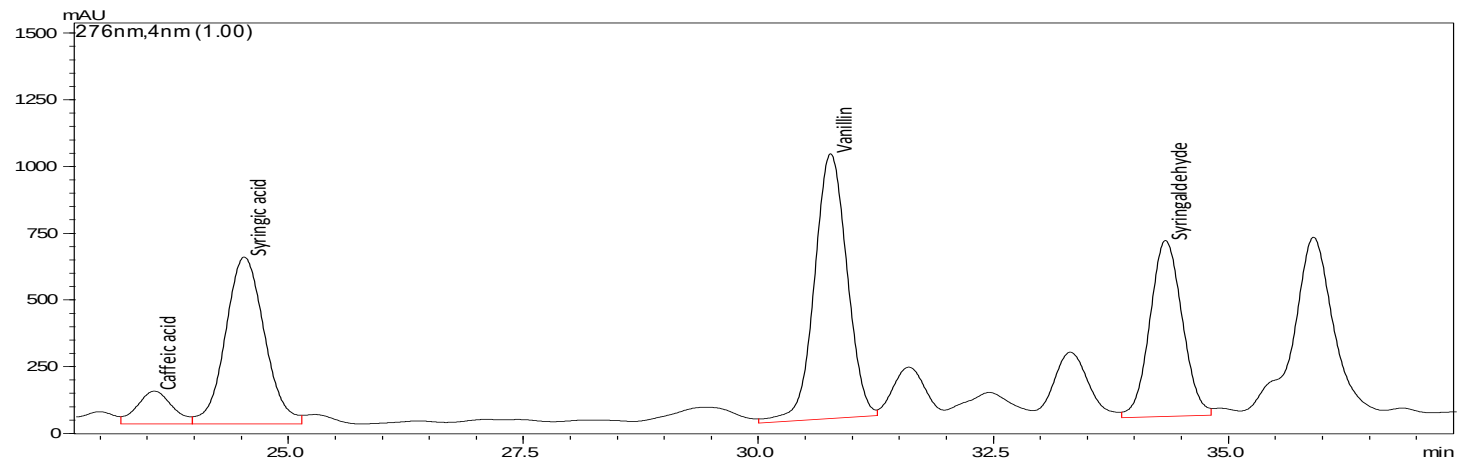
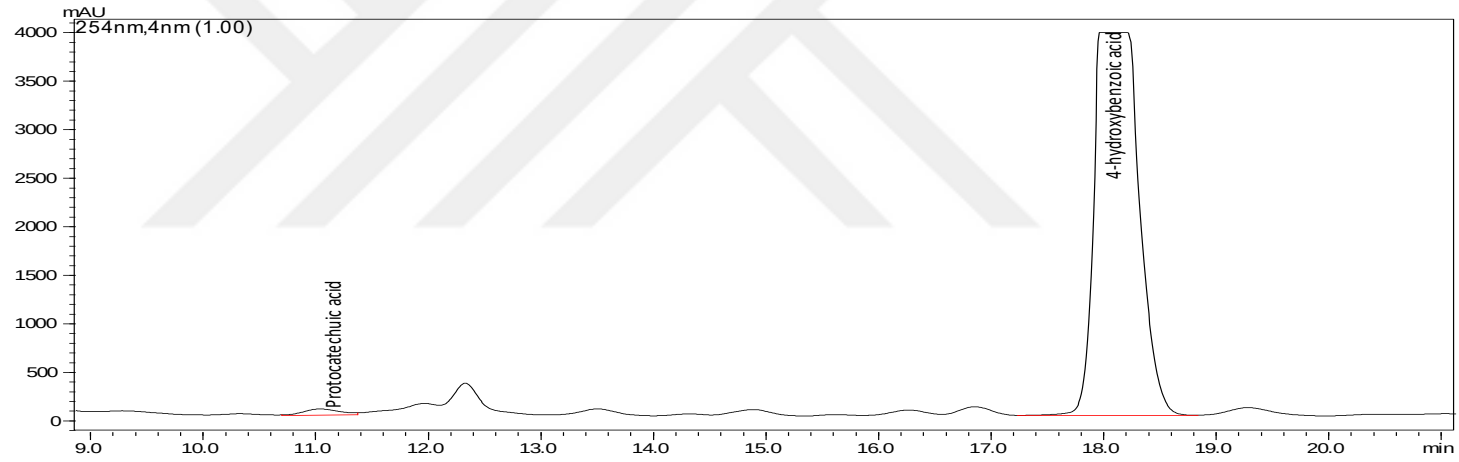
EK 33: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB-pH 2 HCl



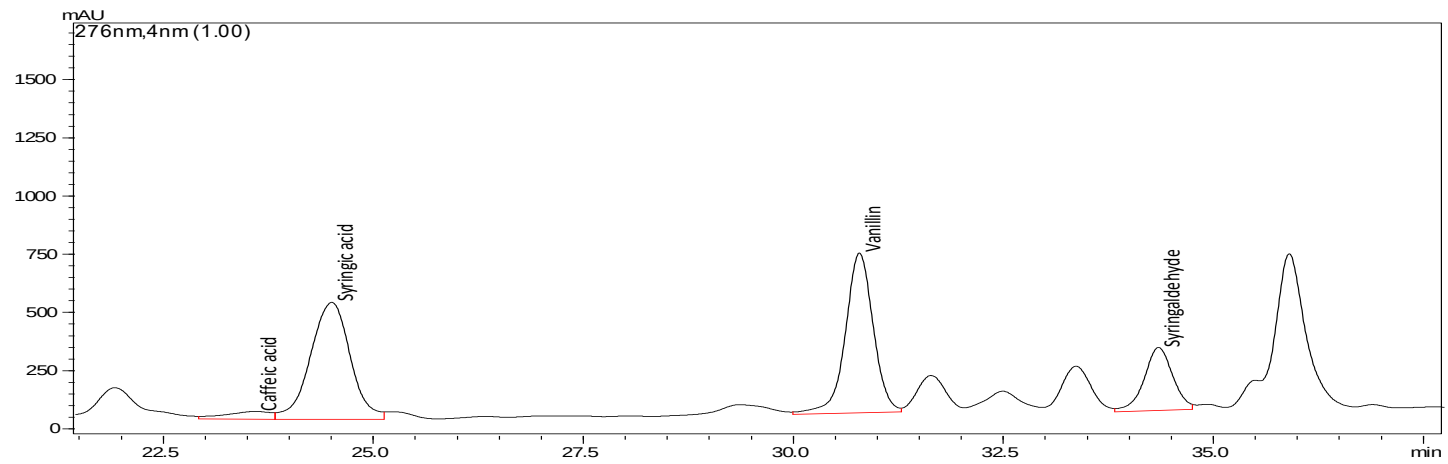
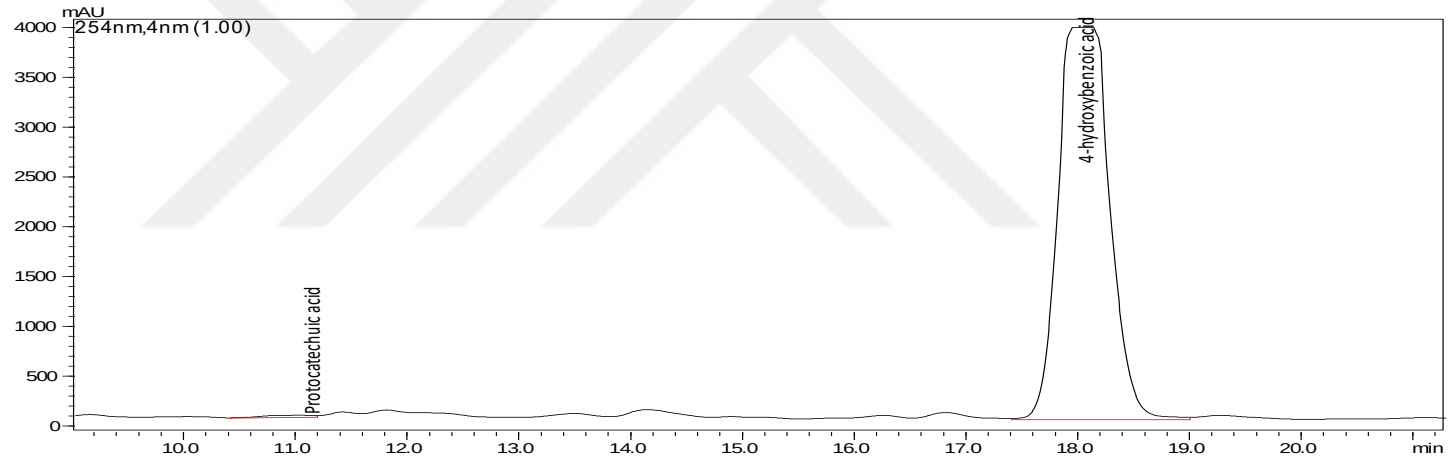
EK 34: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT Kontrol



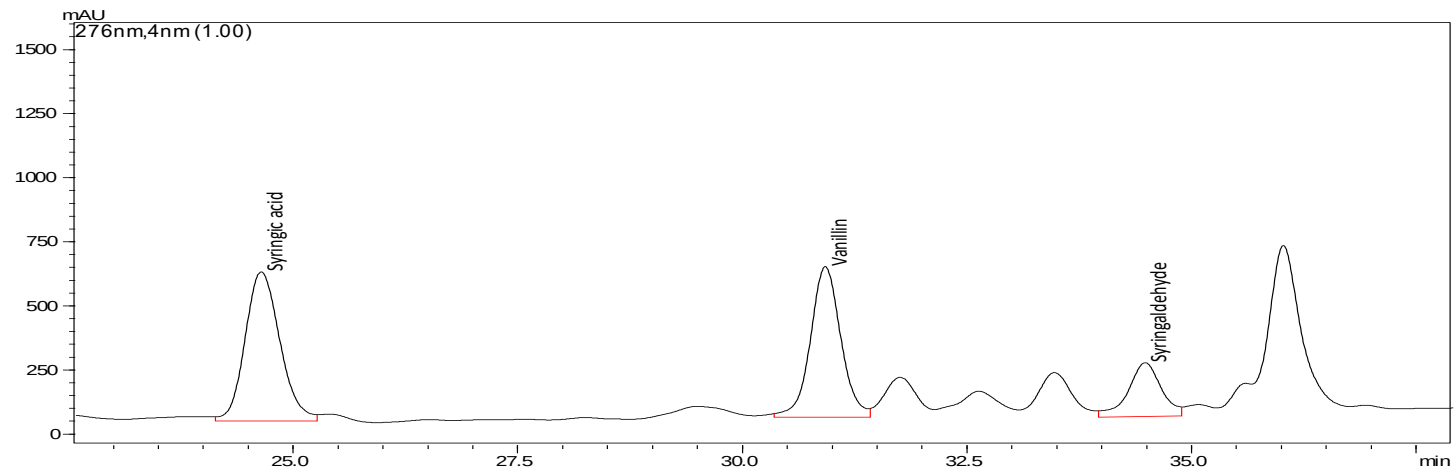
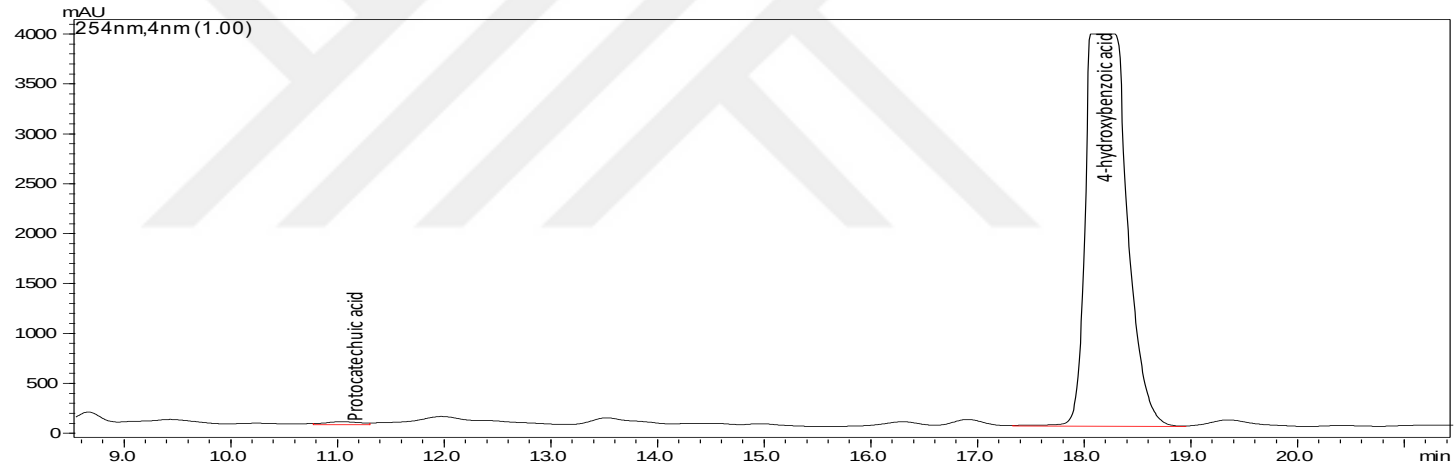
EK 35: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 H₂SO₄



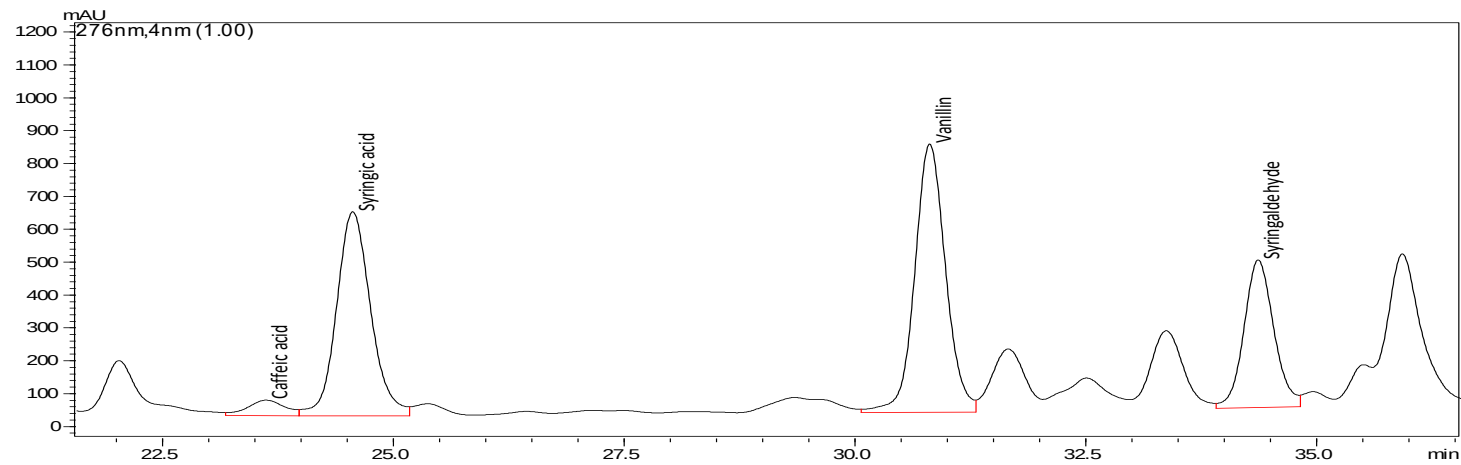
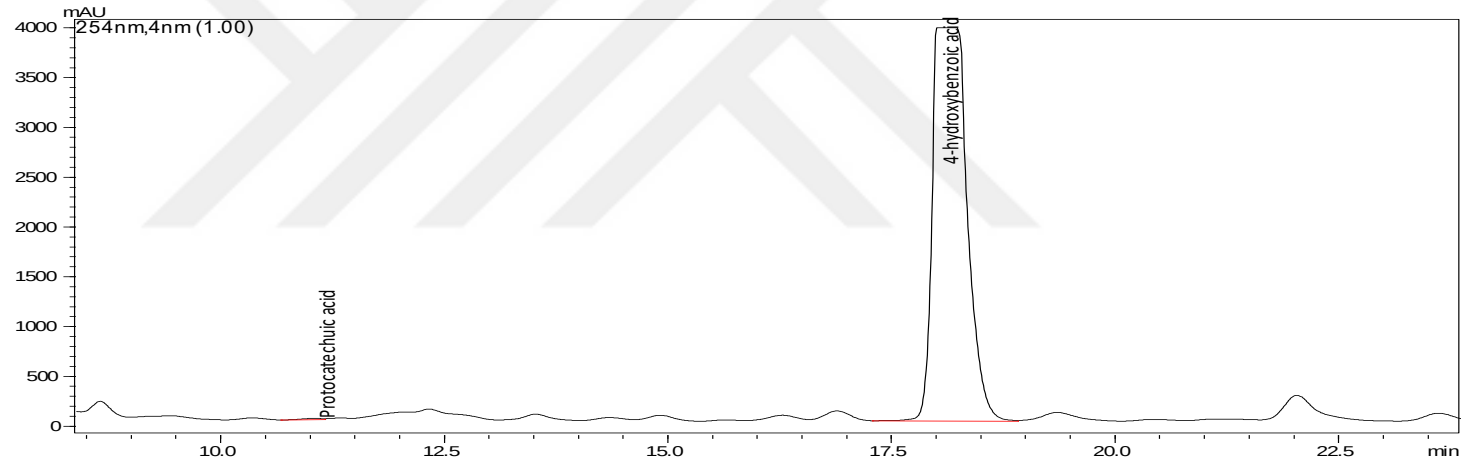
EK 36: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 H₃PO₄



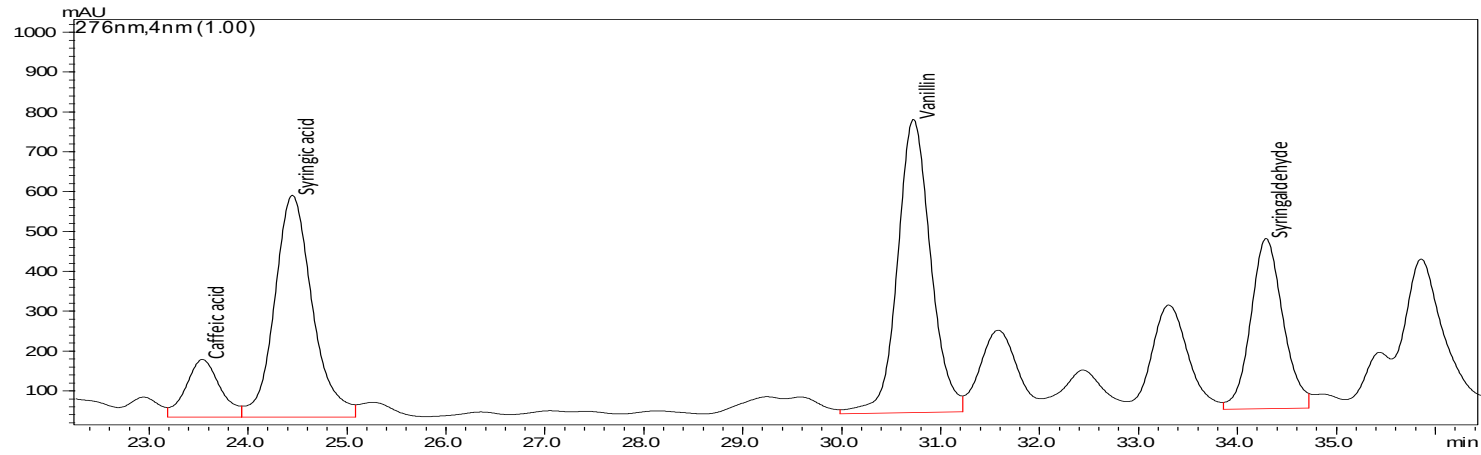
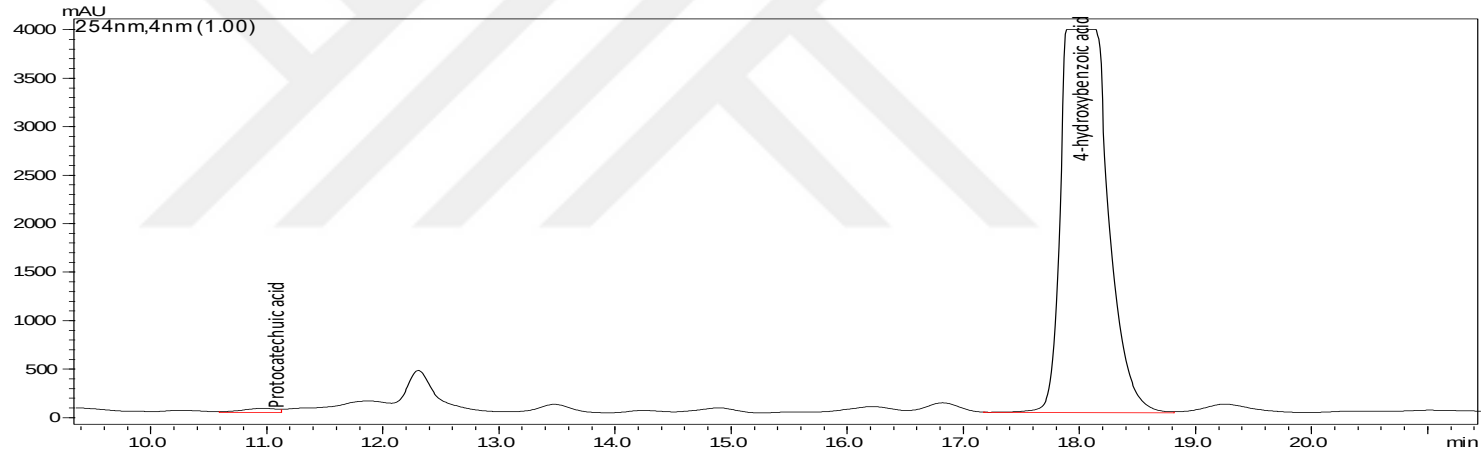
EK 37: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 9 HCl



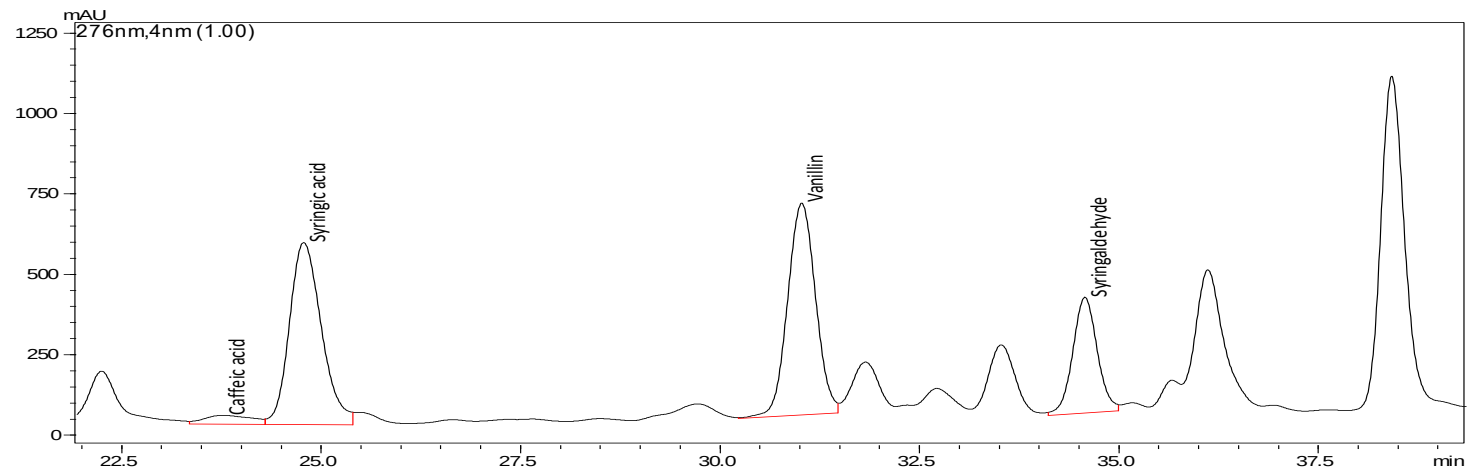
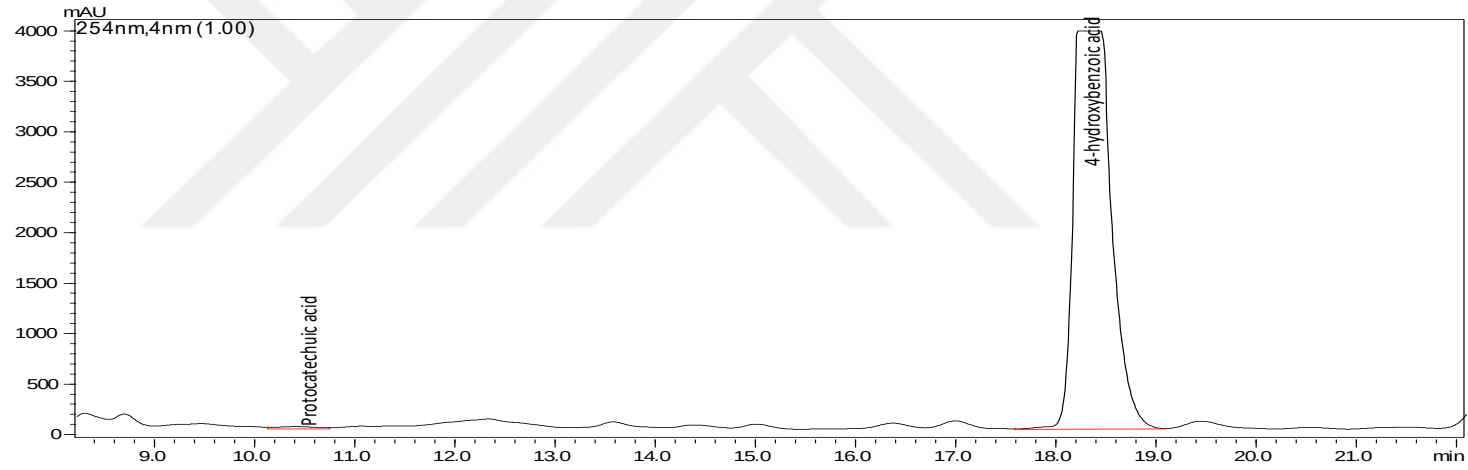
EK 38: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 H₂SO₄



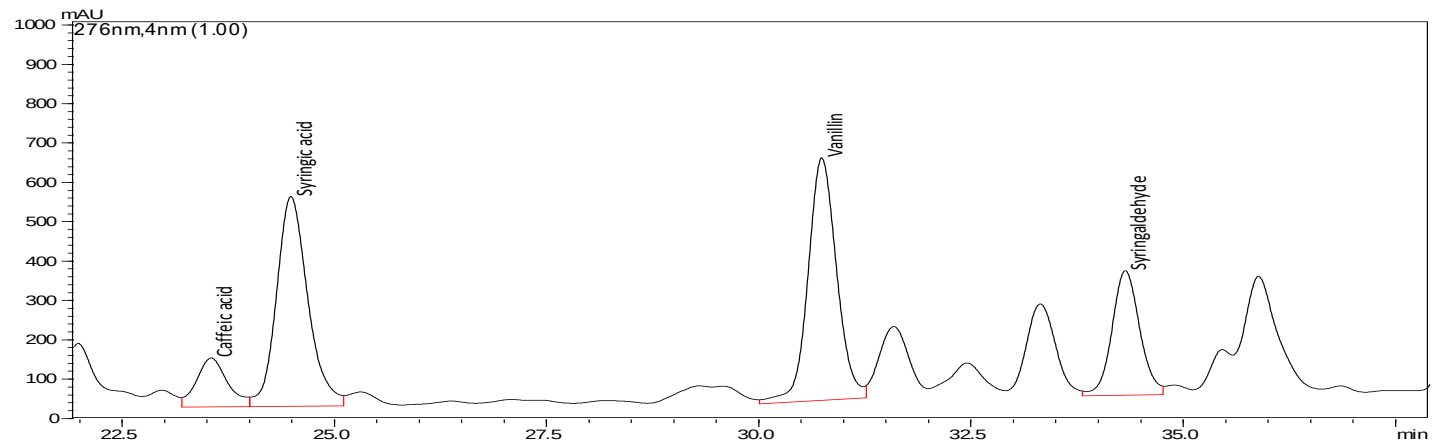
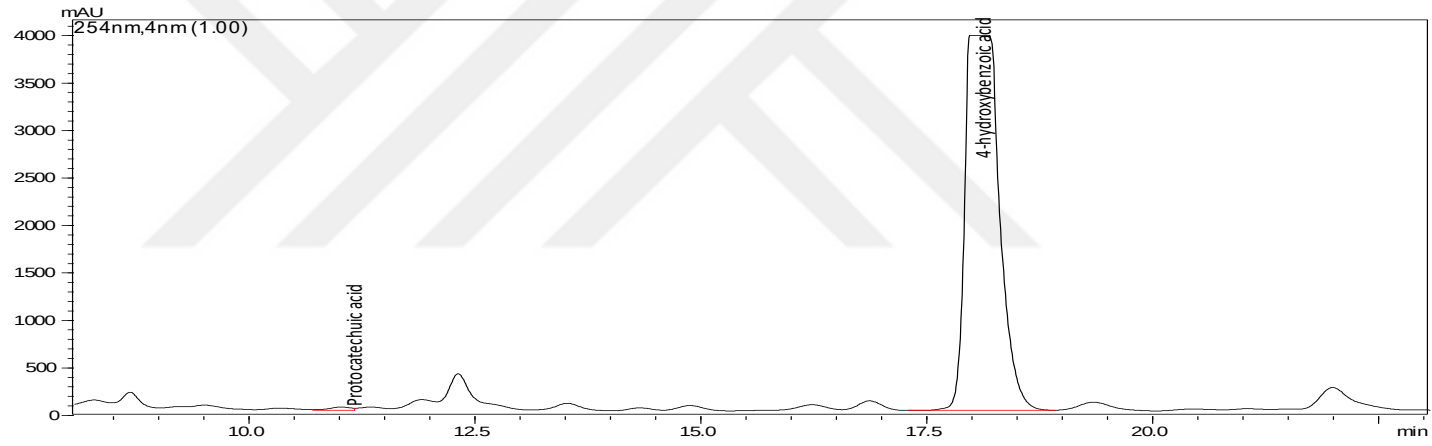
EK 39: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 H₃PO₄



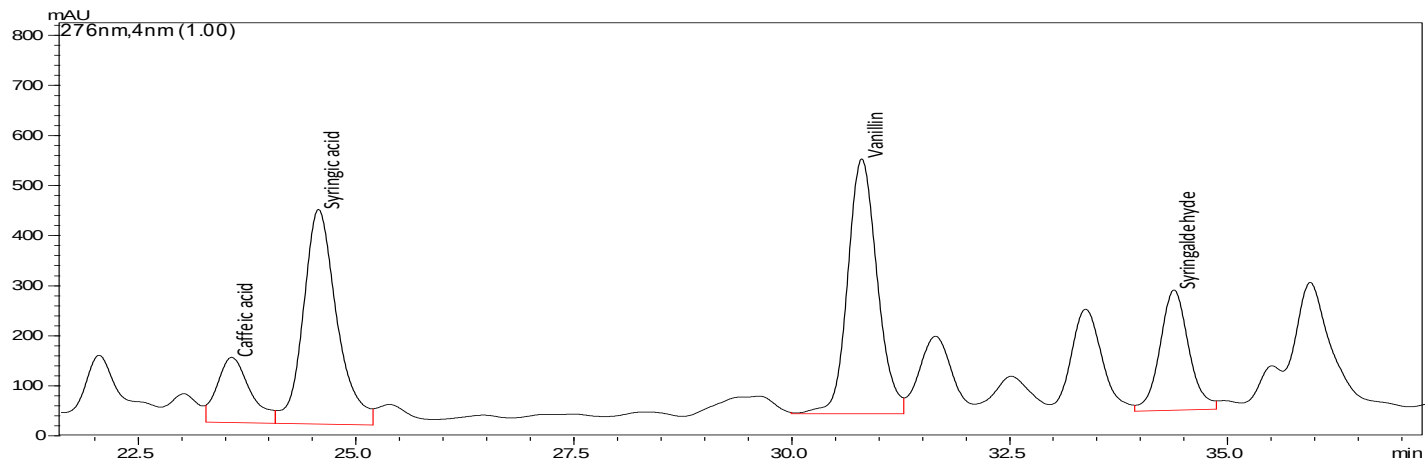
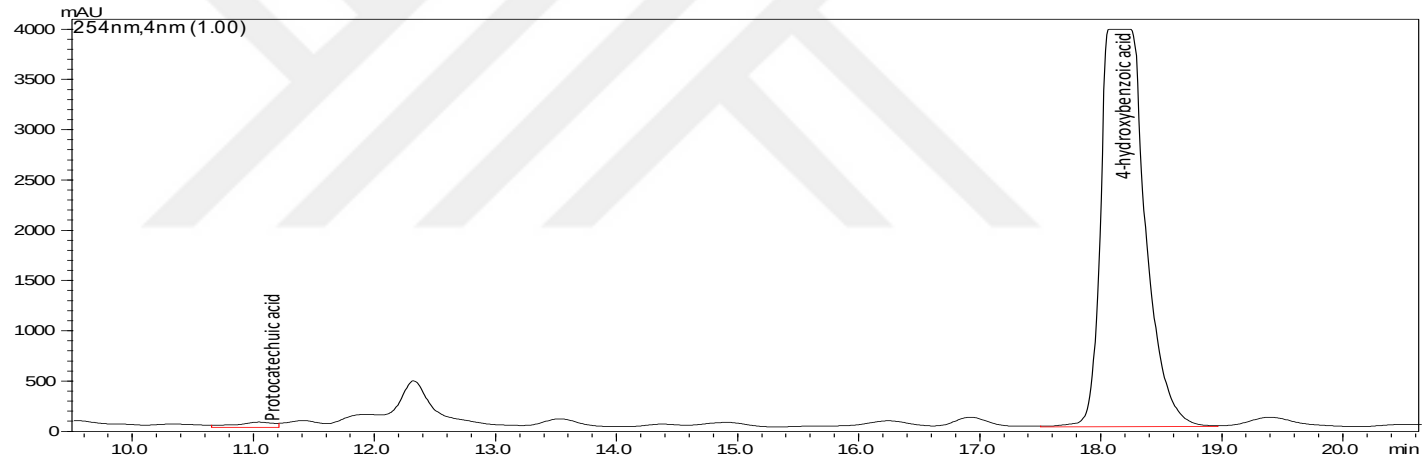
EK 40: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 7 HCl



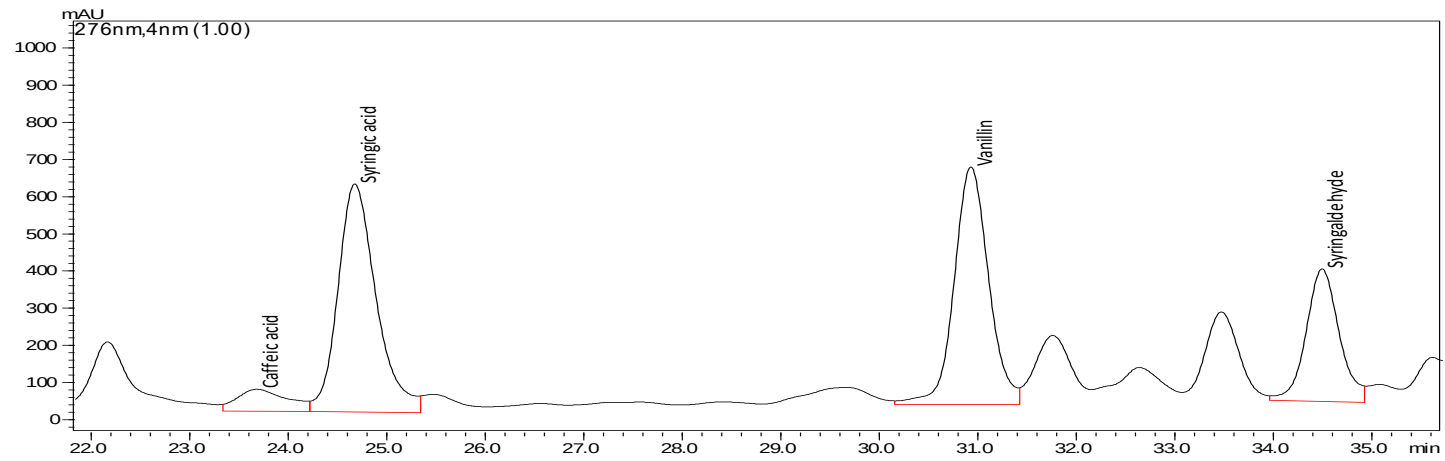
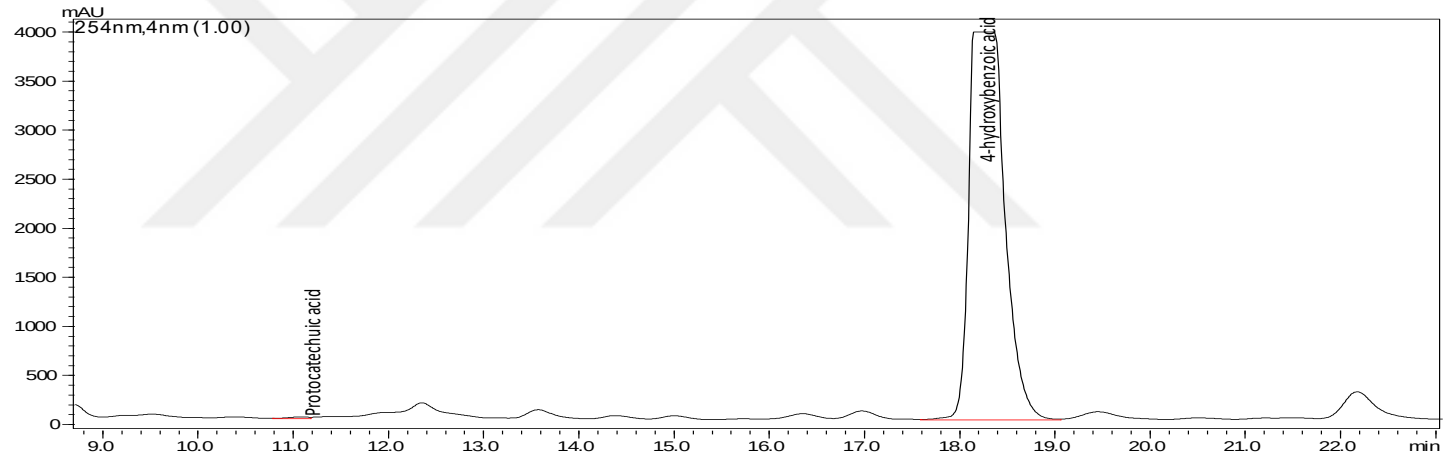
EK 41: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 H₂SO₄



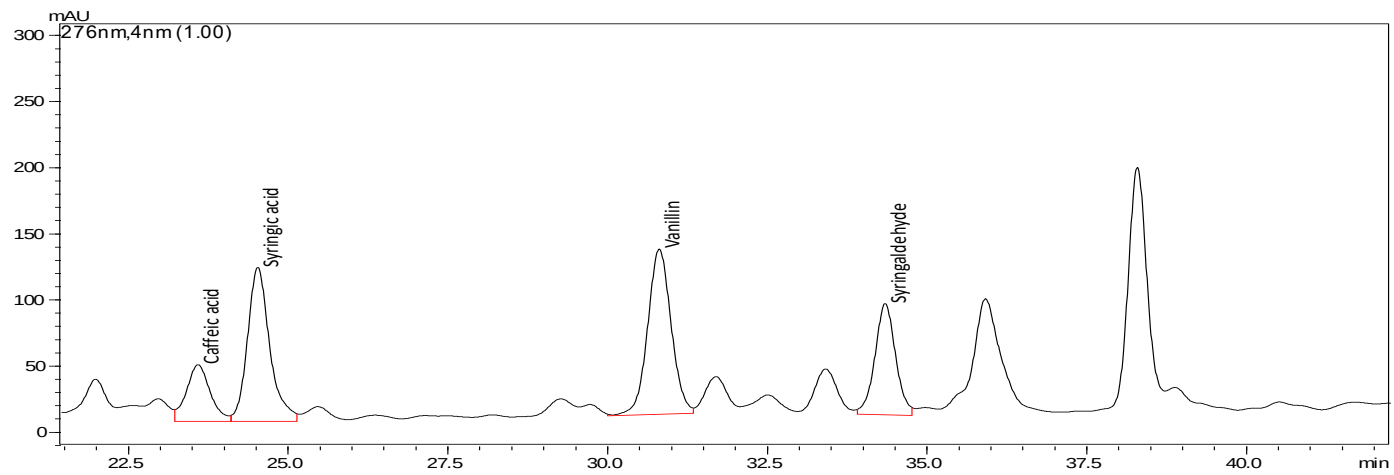
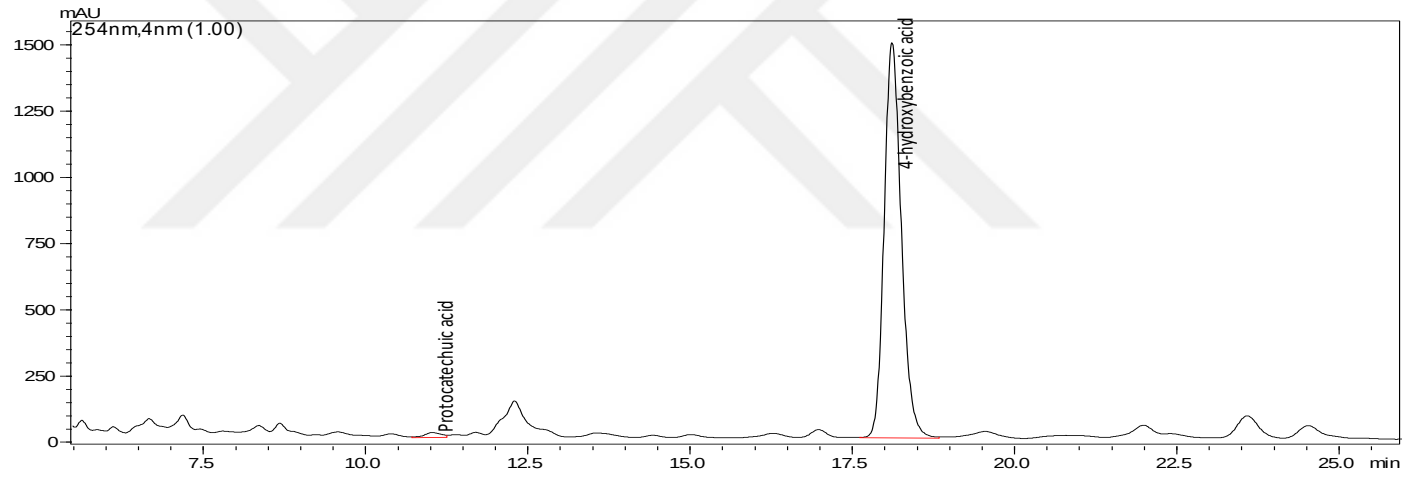
EK 42: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 H₃PO₄



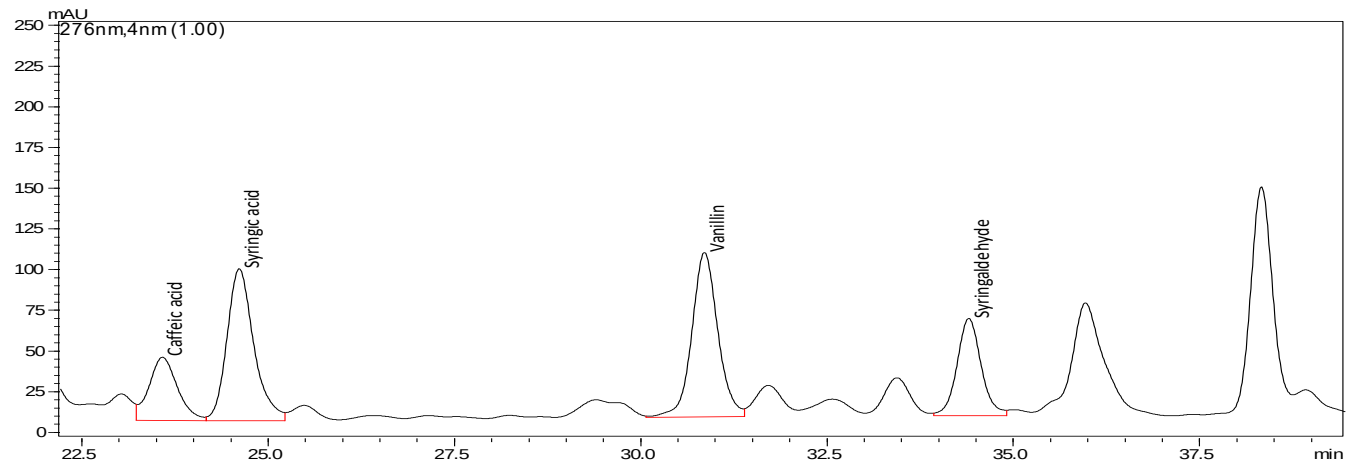
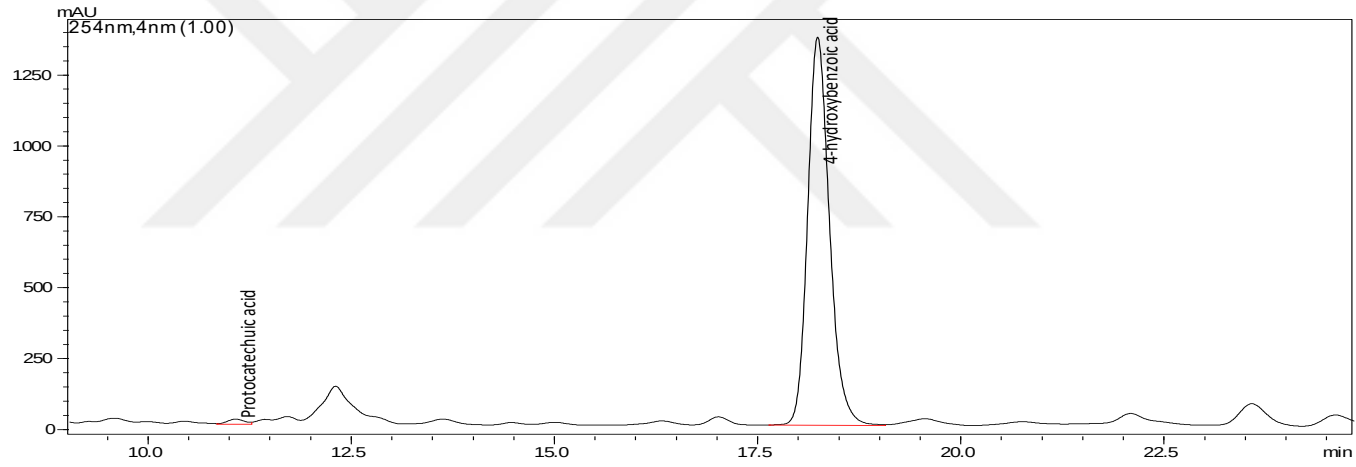
EK 43: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 5.5 HCl



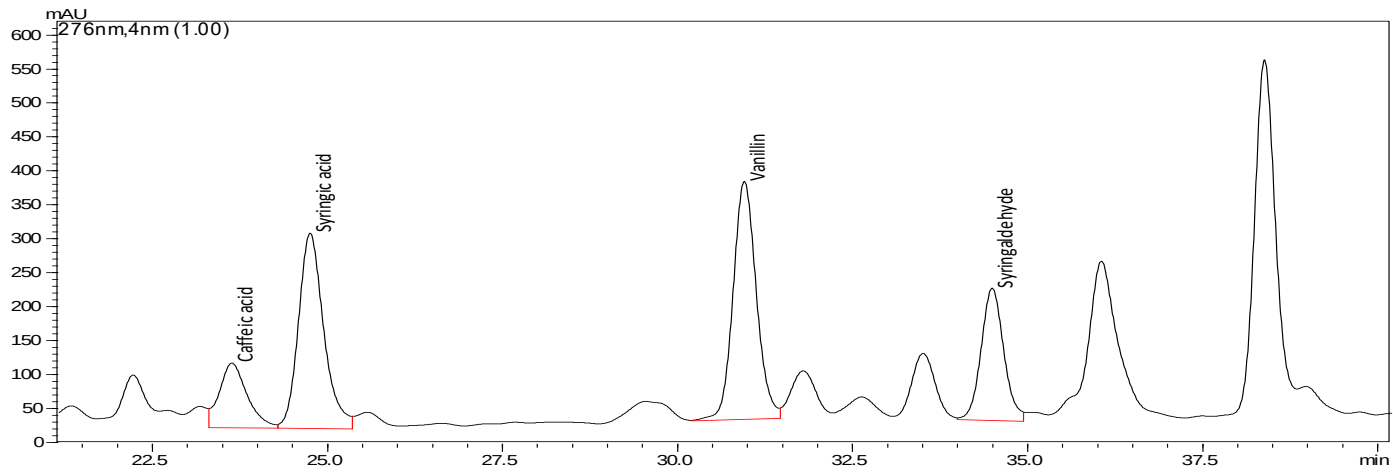
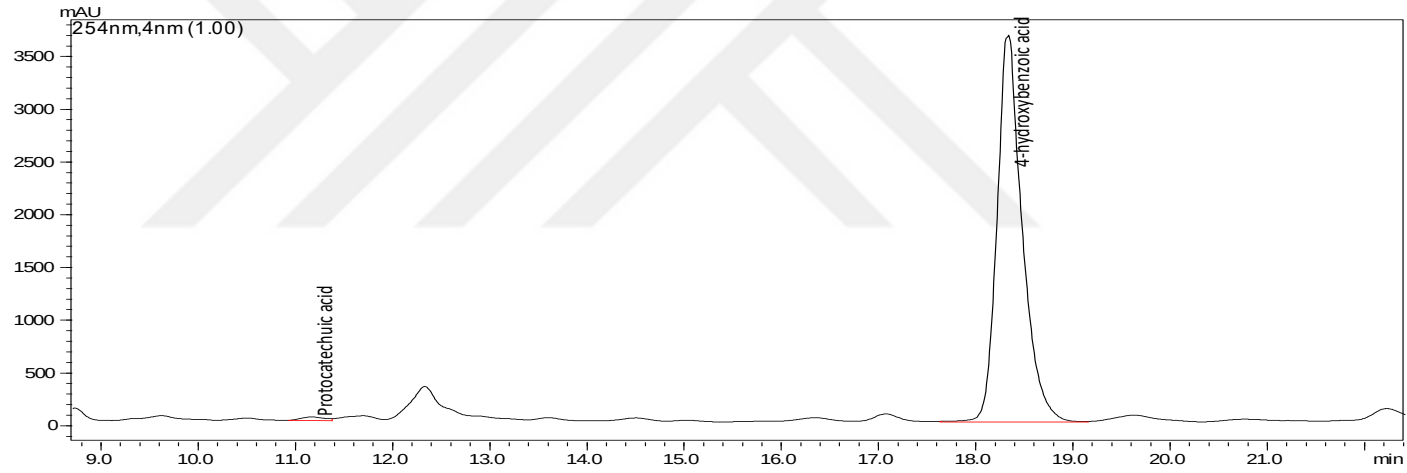
EK 44: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 H₂SO₄



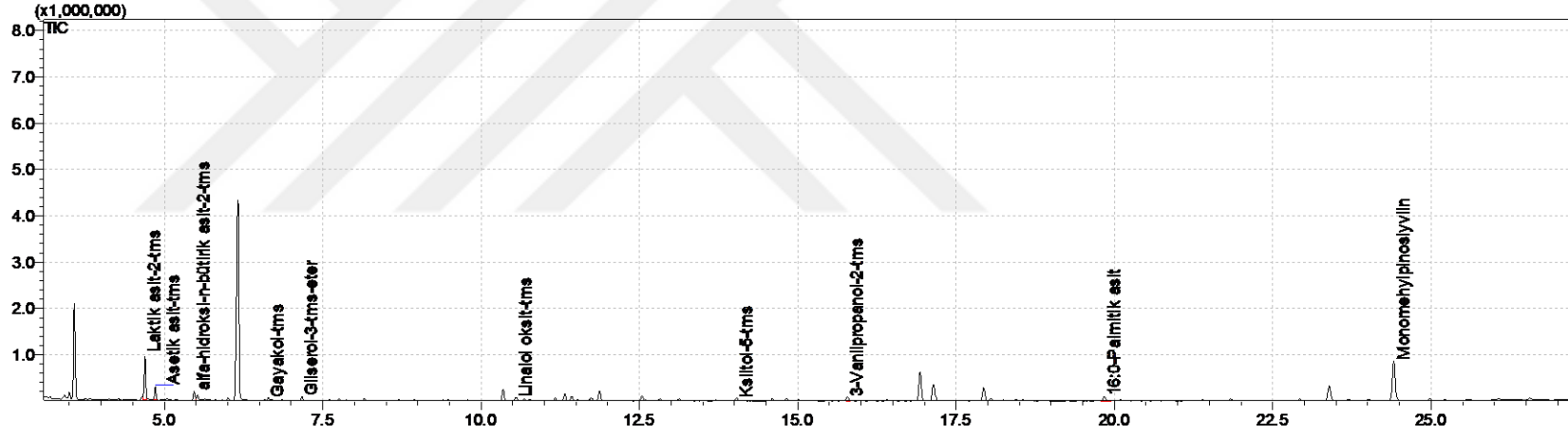
EK 45: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 H₃PO₄



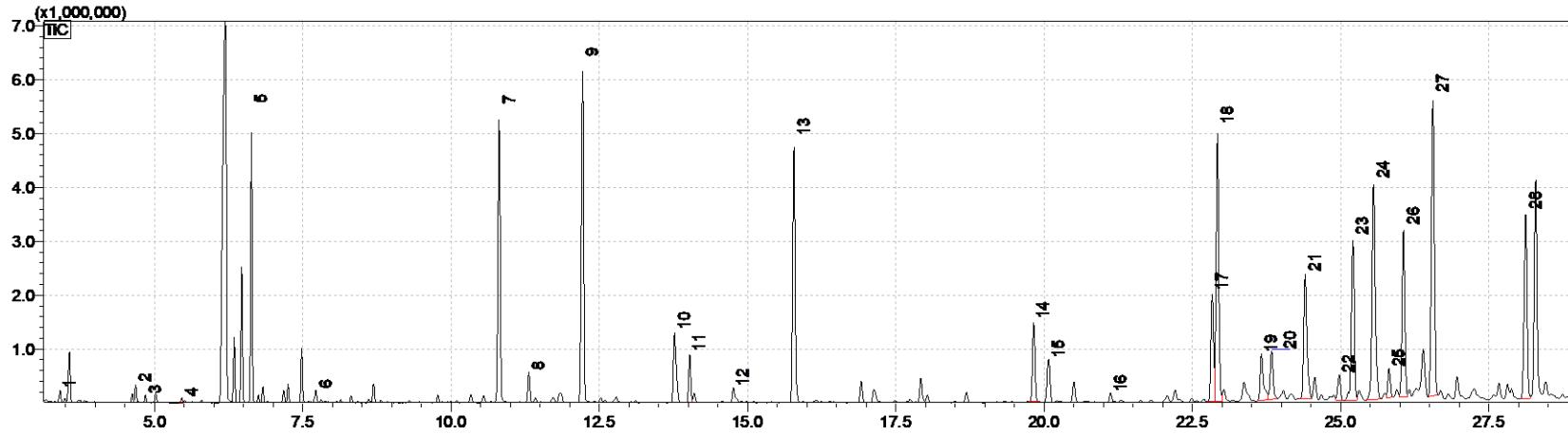
EK 46: HPLC Spektrumları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT-pH 2 HCl



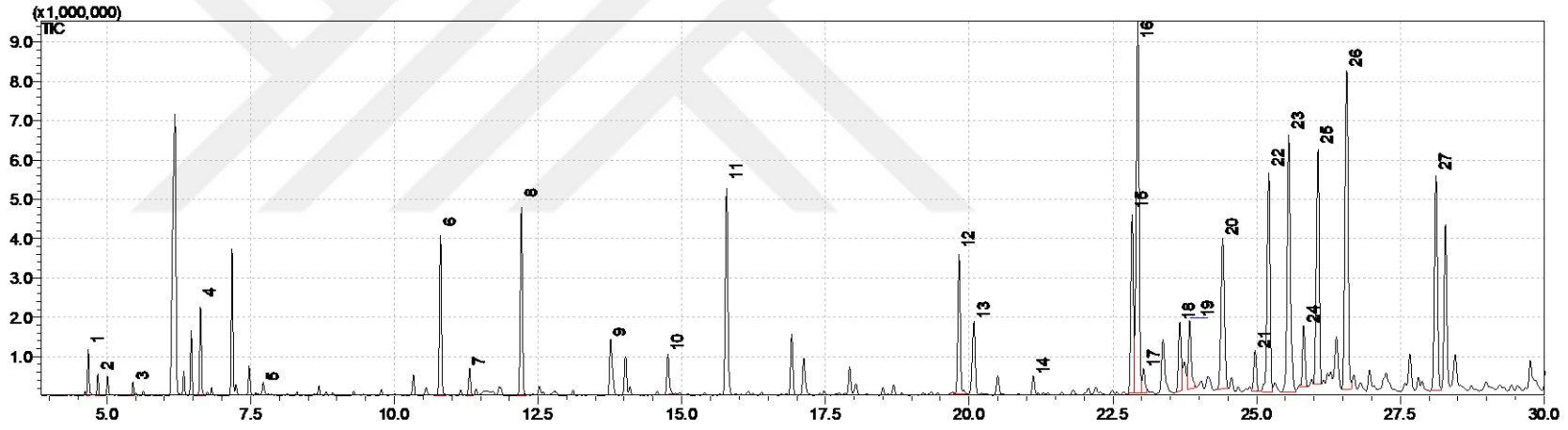
EK 47: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB Kontrol



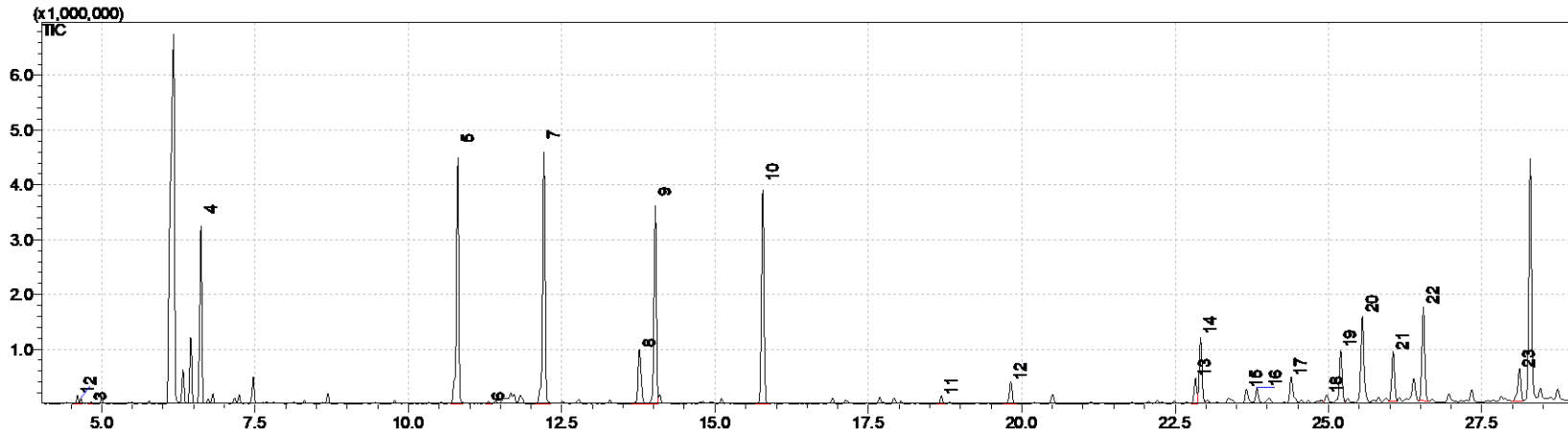
EK 48: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 H₂SO₄



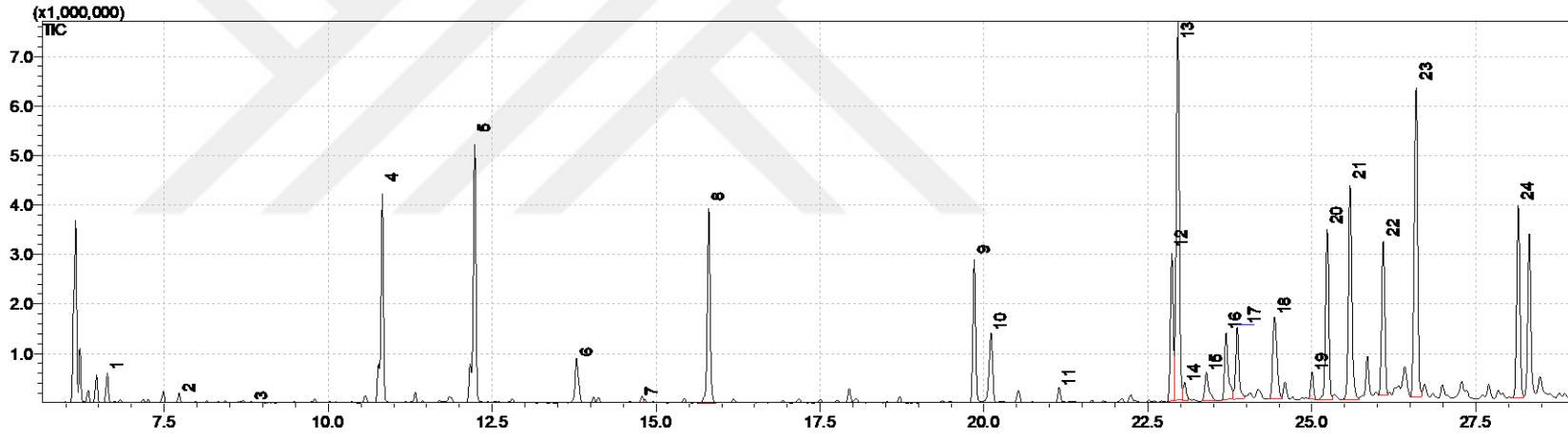
EK 49: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 H₃PO₄



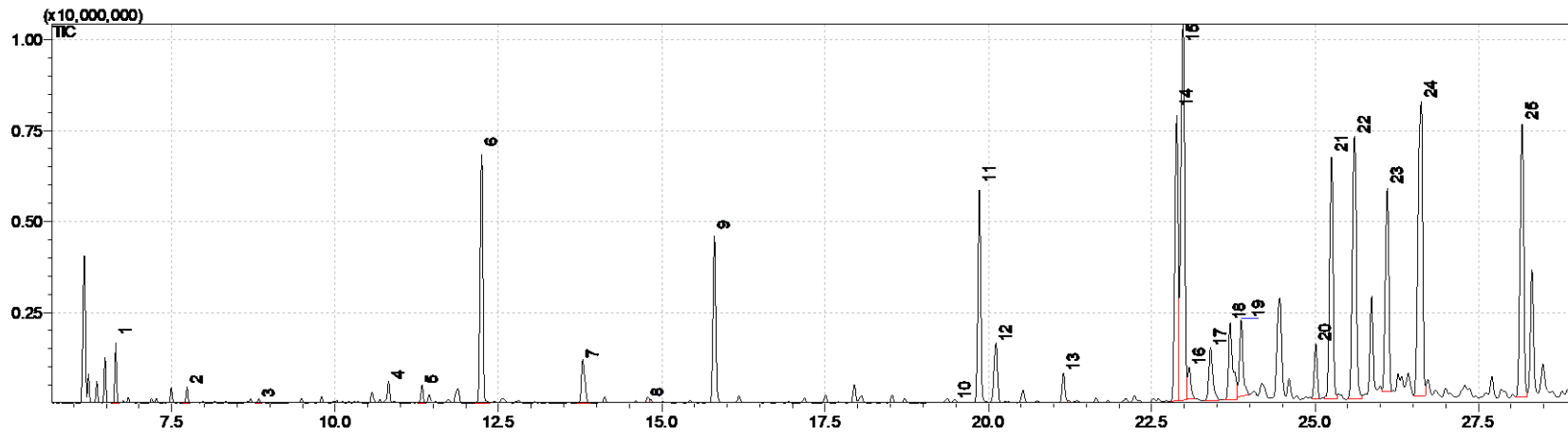
EK 50: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 9 HCl



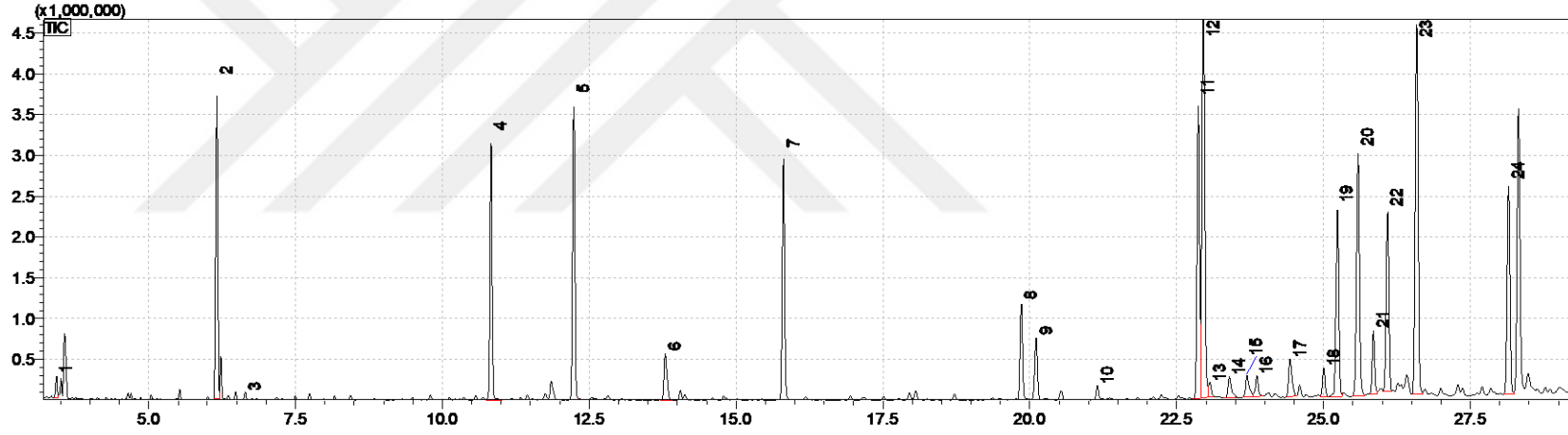
EK 51: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 H₂SO₄



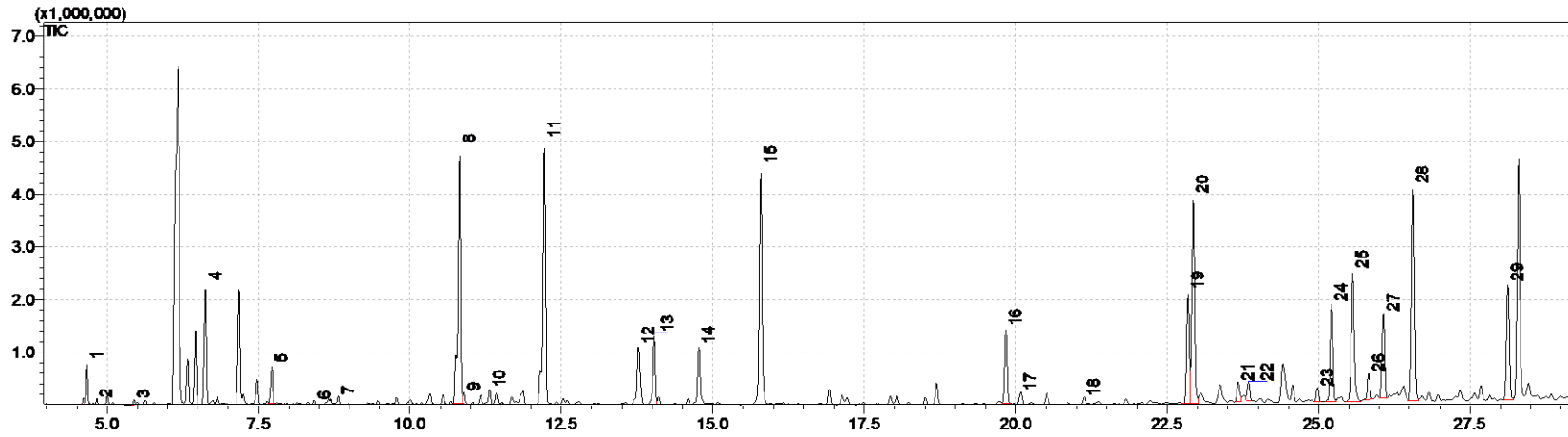
EK 52: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 H₃PO₄



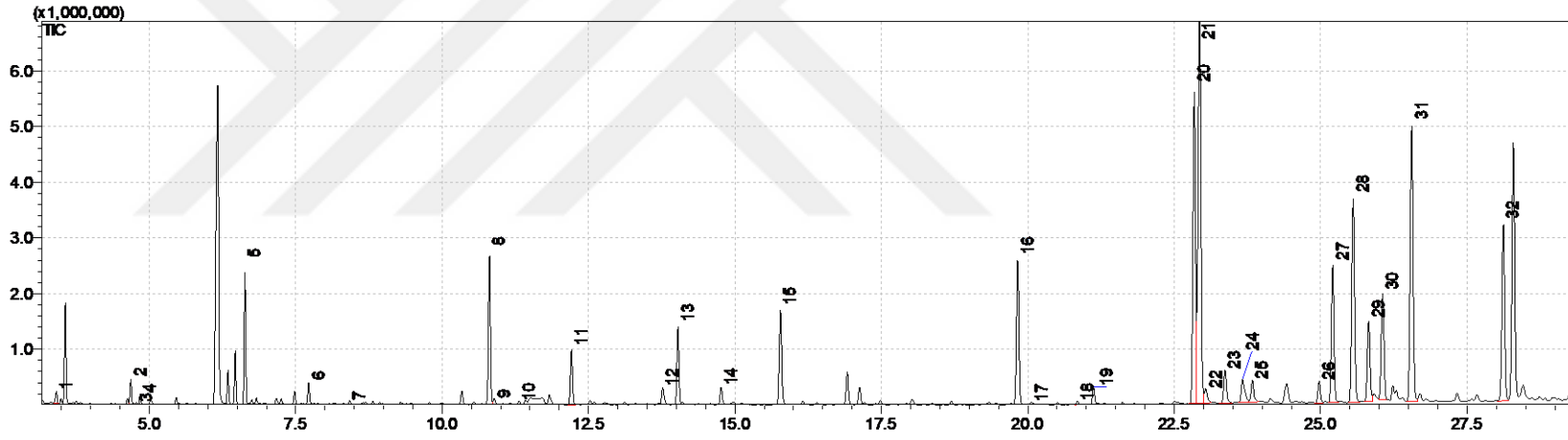
EK 53: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 7 HCl



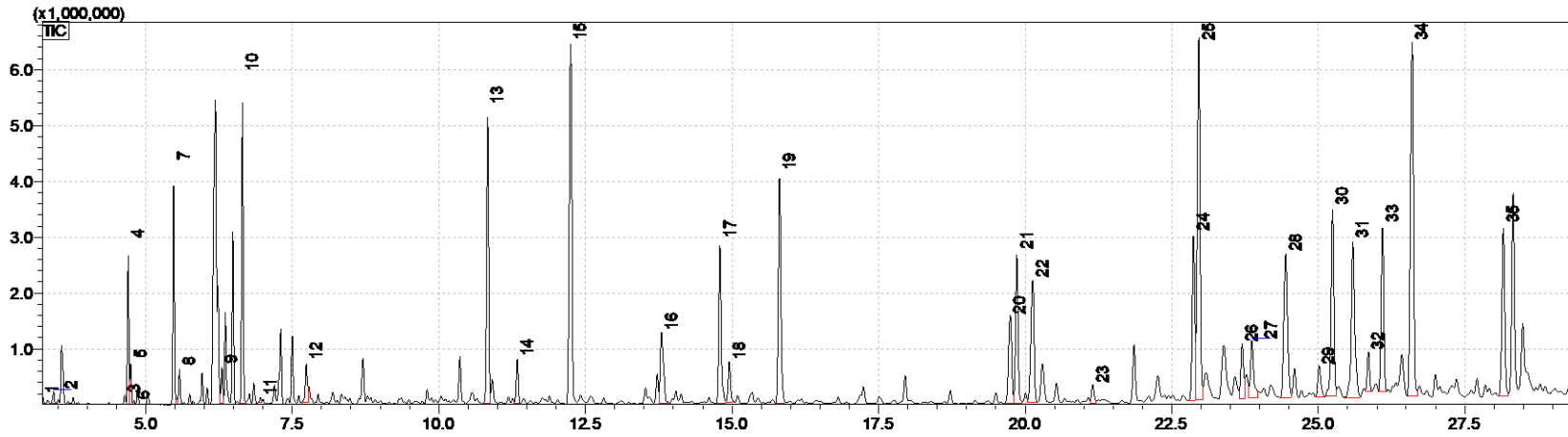
EK 54: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 5.5 H₃PO₄



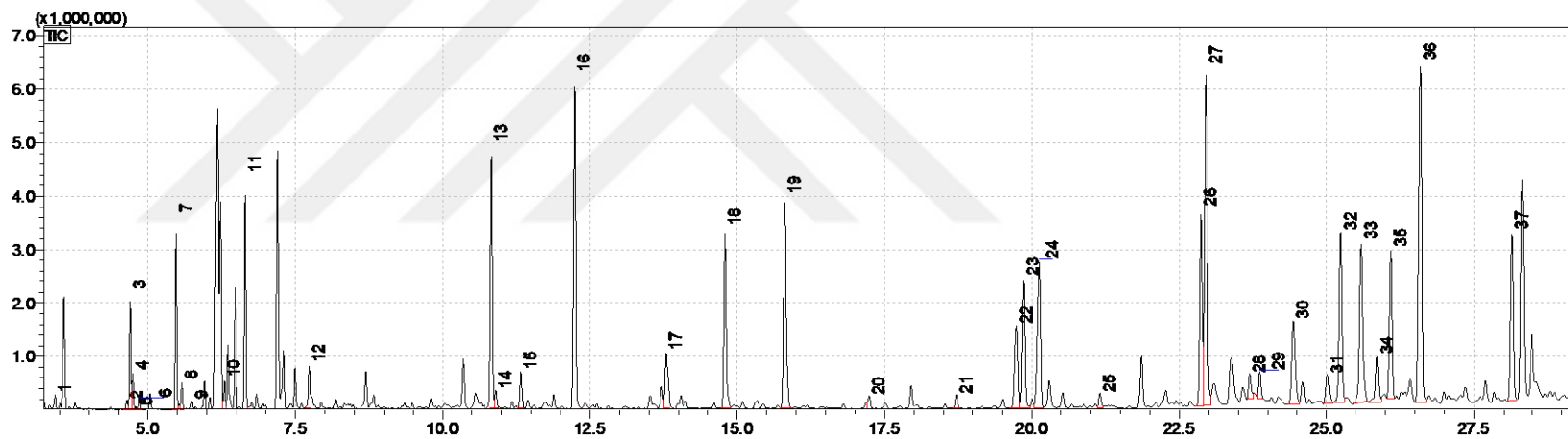
EK 55: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 5.5 HCl



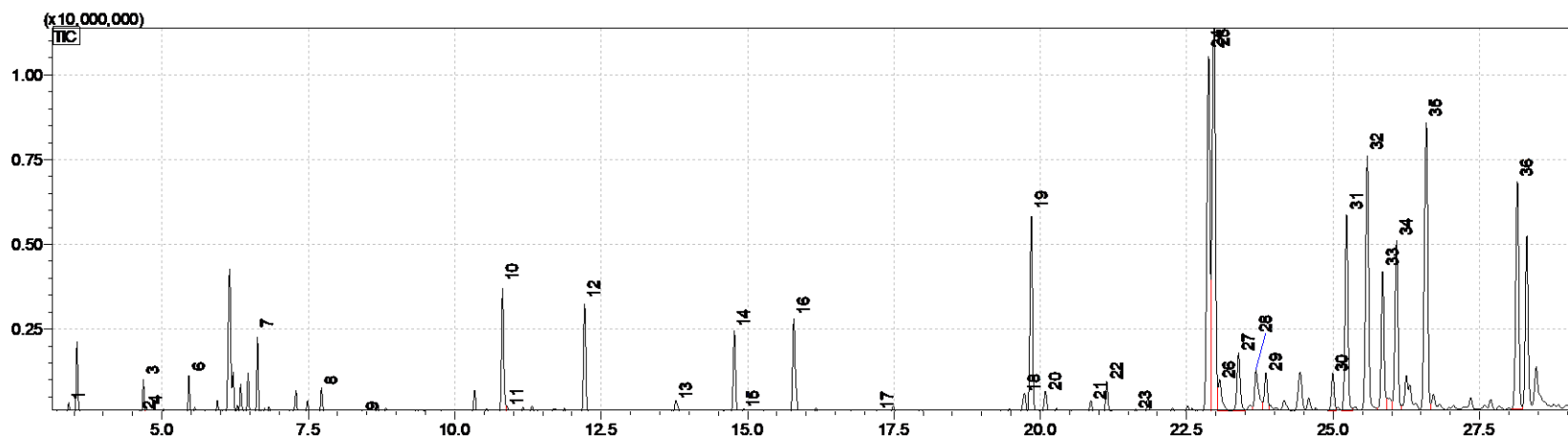
EK 56: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 H₂SO₄



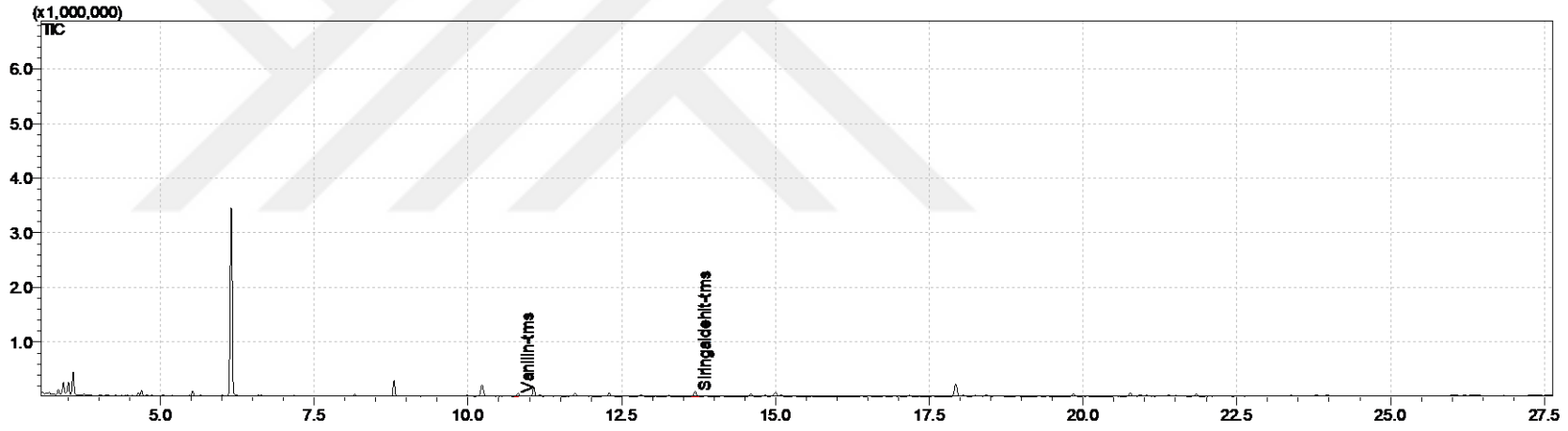
EK 57: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 H₃PO₄



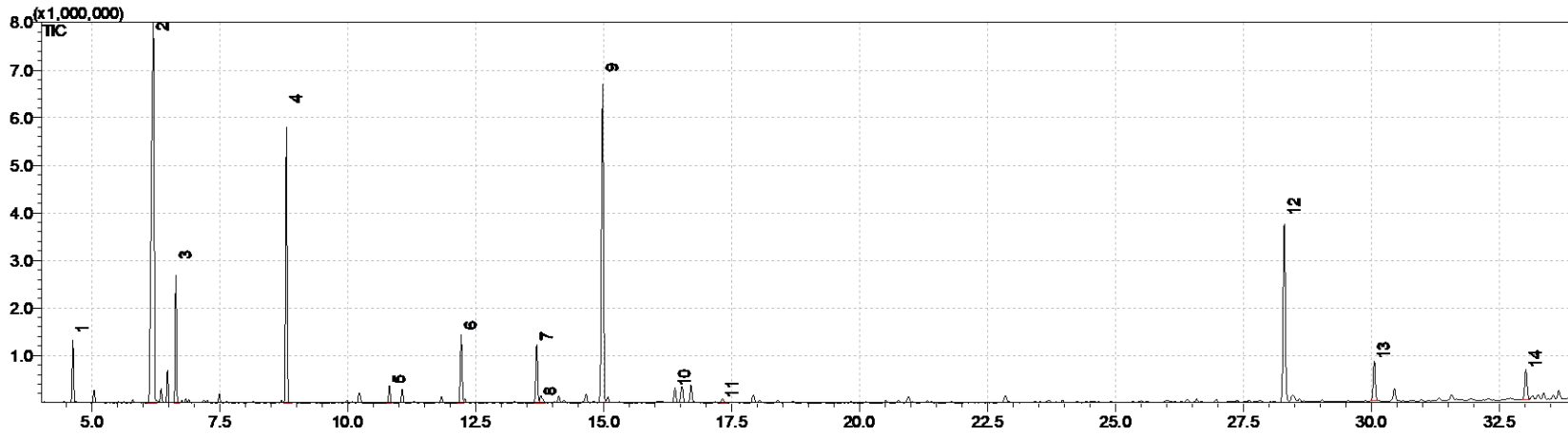
EK 58: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PB pH 2 HCl



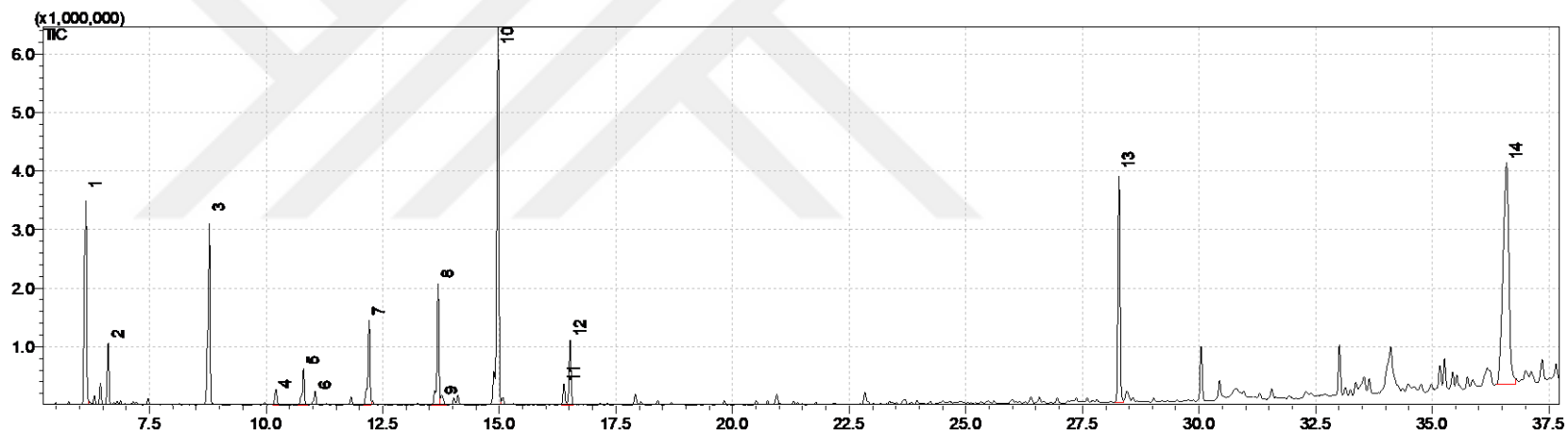
EK 59: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT Kontrol



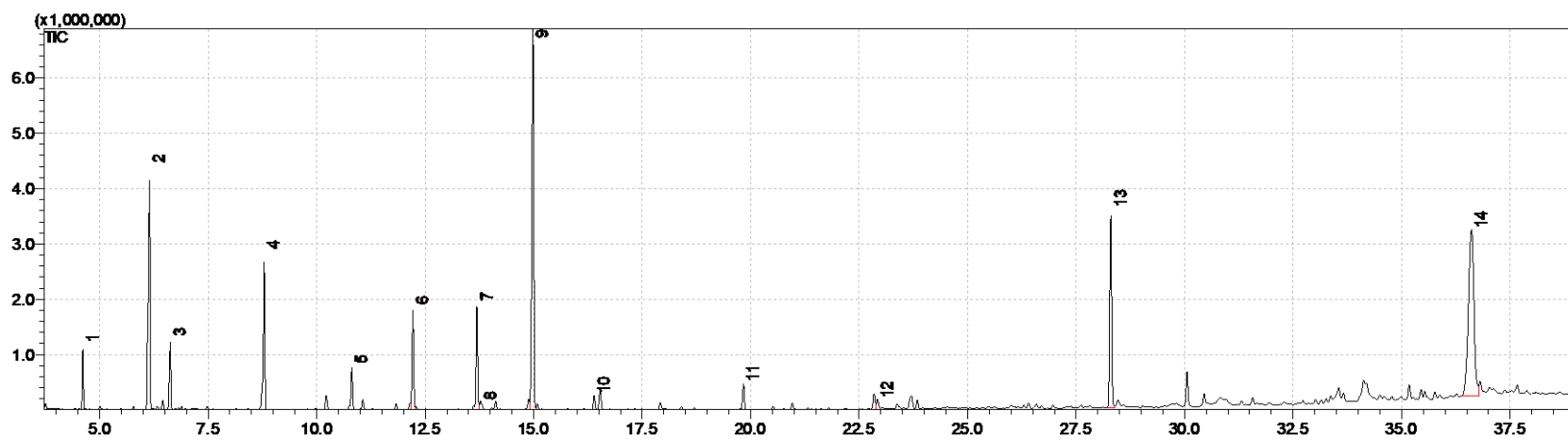
EK 60: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 H₂SO₄



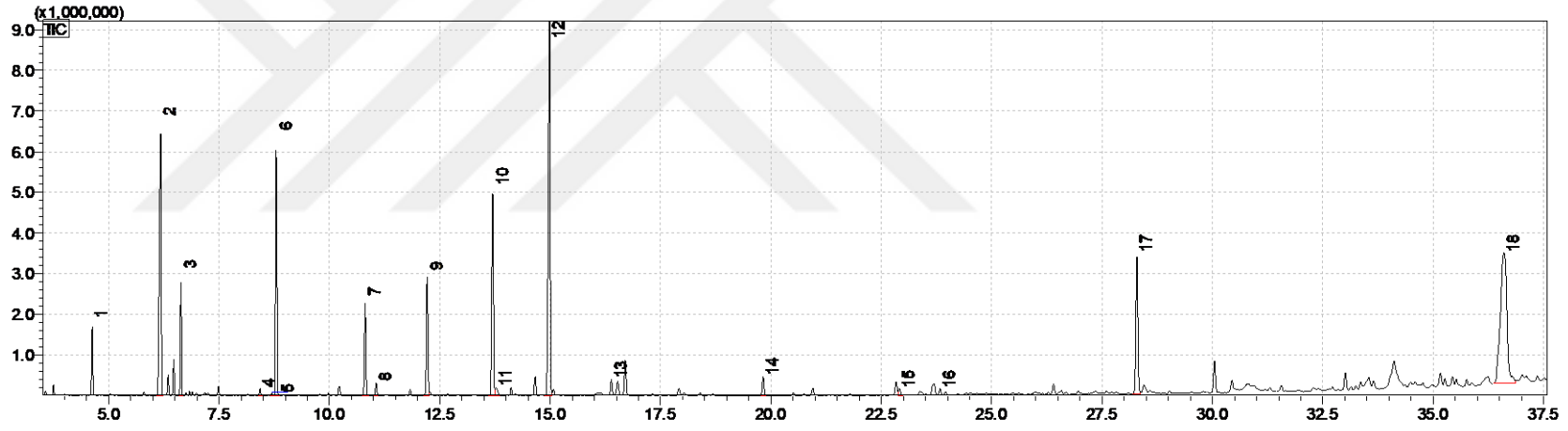
EK 61: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 H₃PO₄



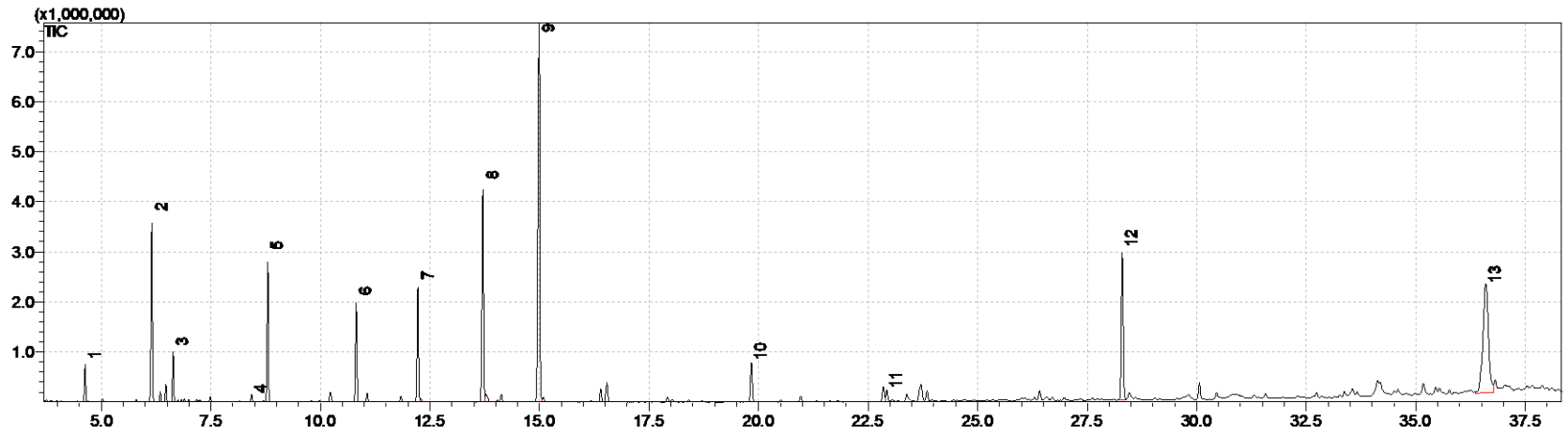
EK 62: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 9 HCl



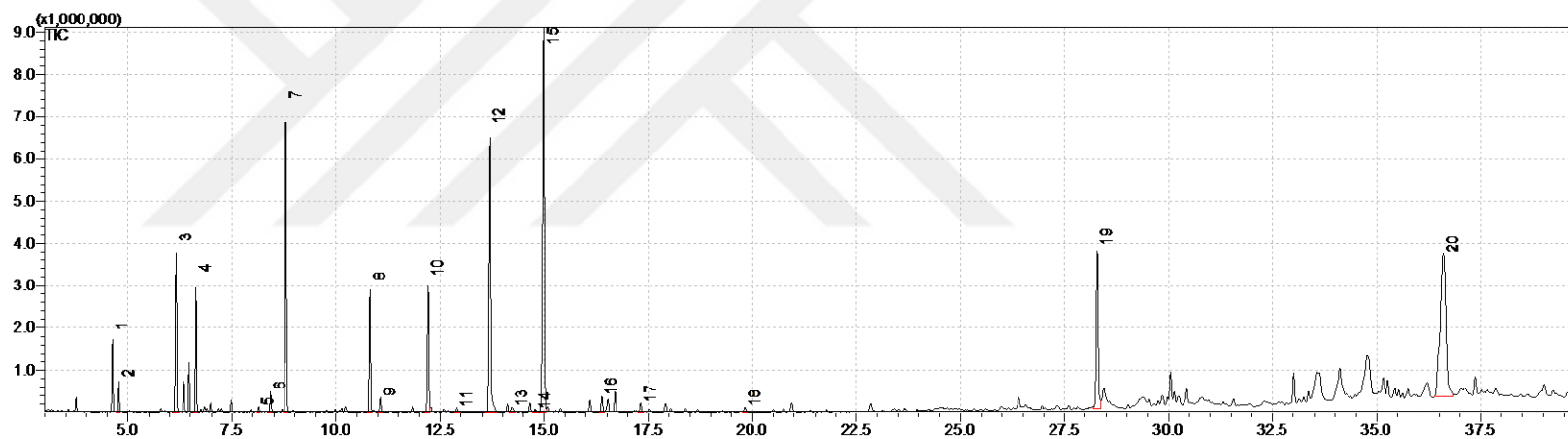
EK 63: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 7 H₂SO₄



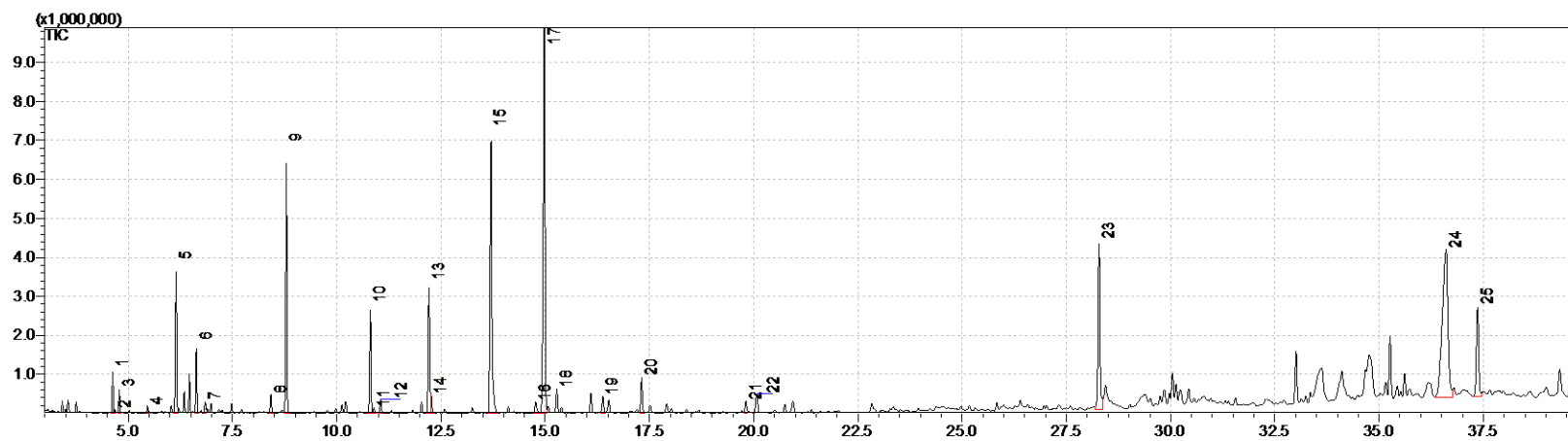
EK 64: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 7 HCl



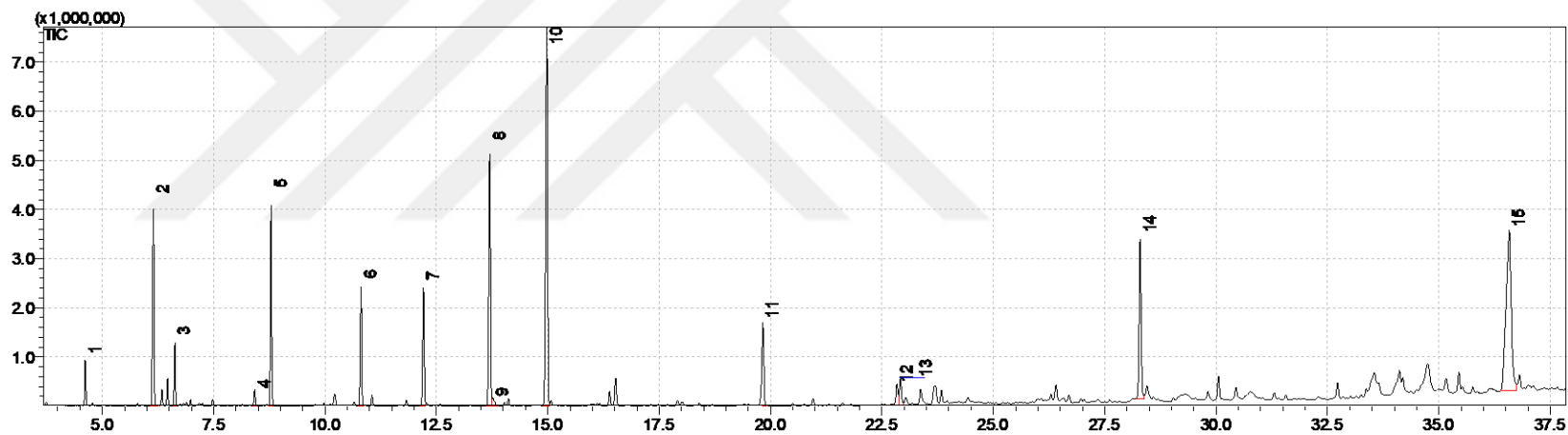
EK 65: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 H₂SO₄



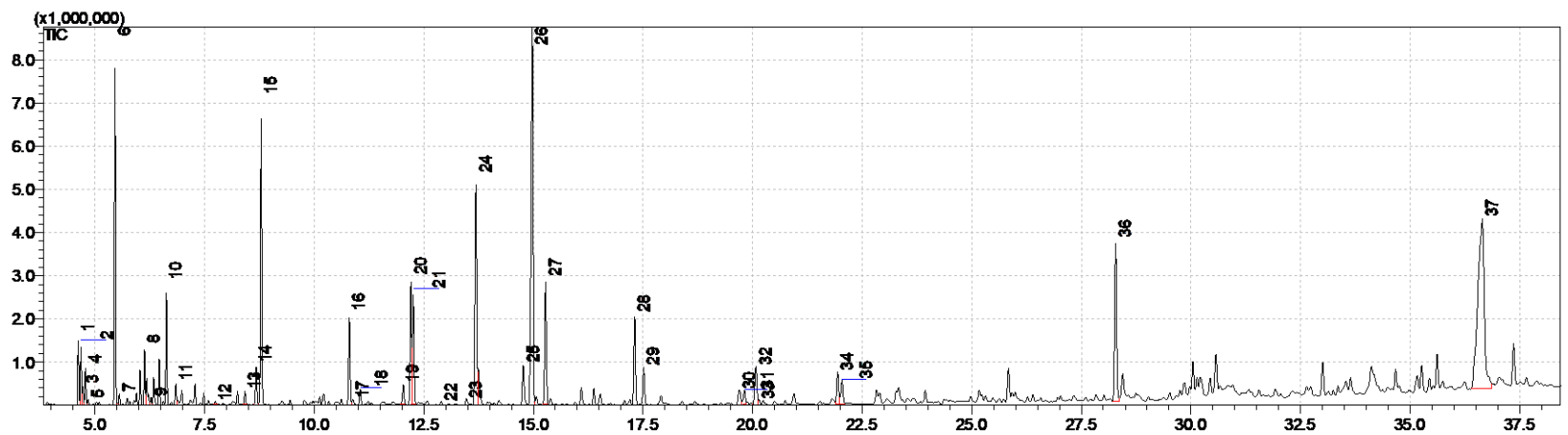
EK 66: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 H₃PO₄



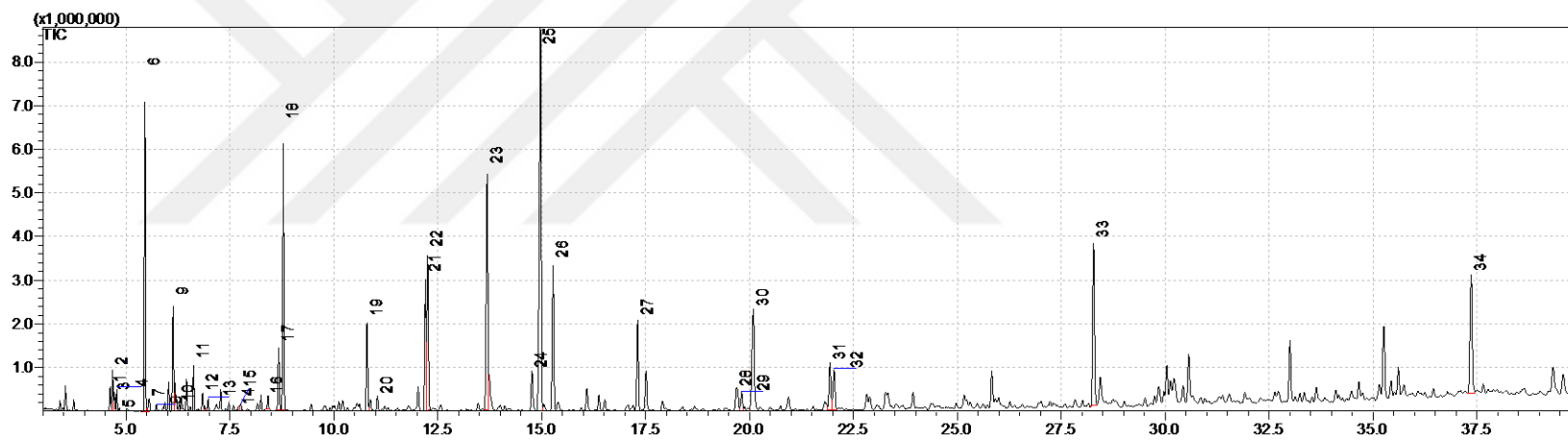
EK 67: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 5.5 HCl



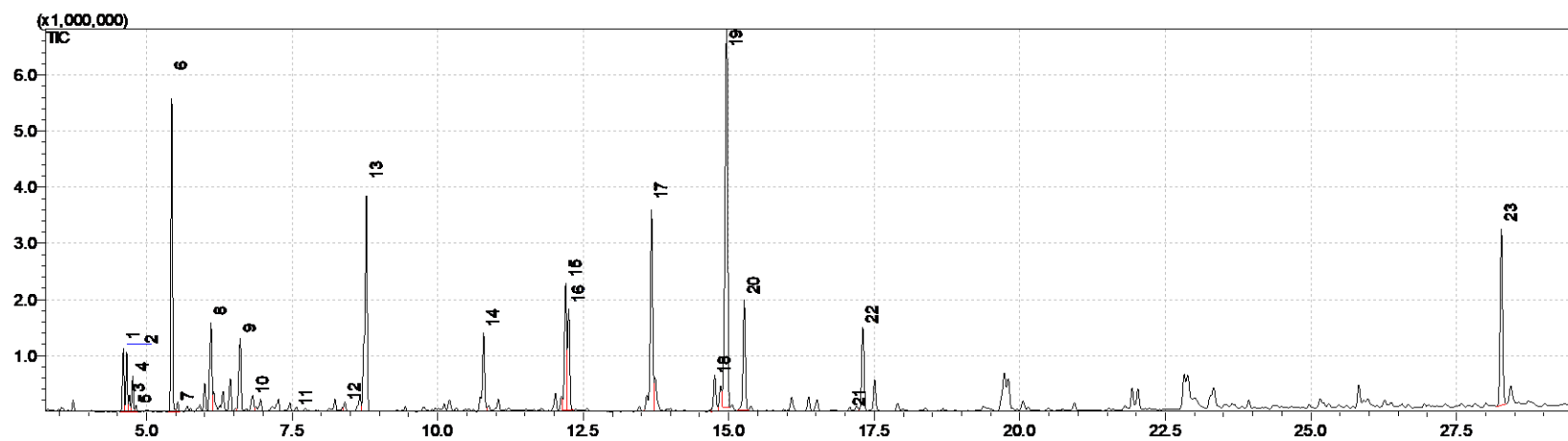
EK 68: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 H₂SO₄



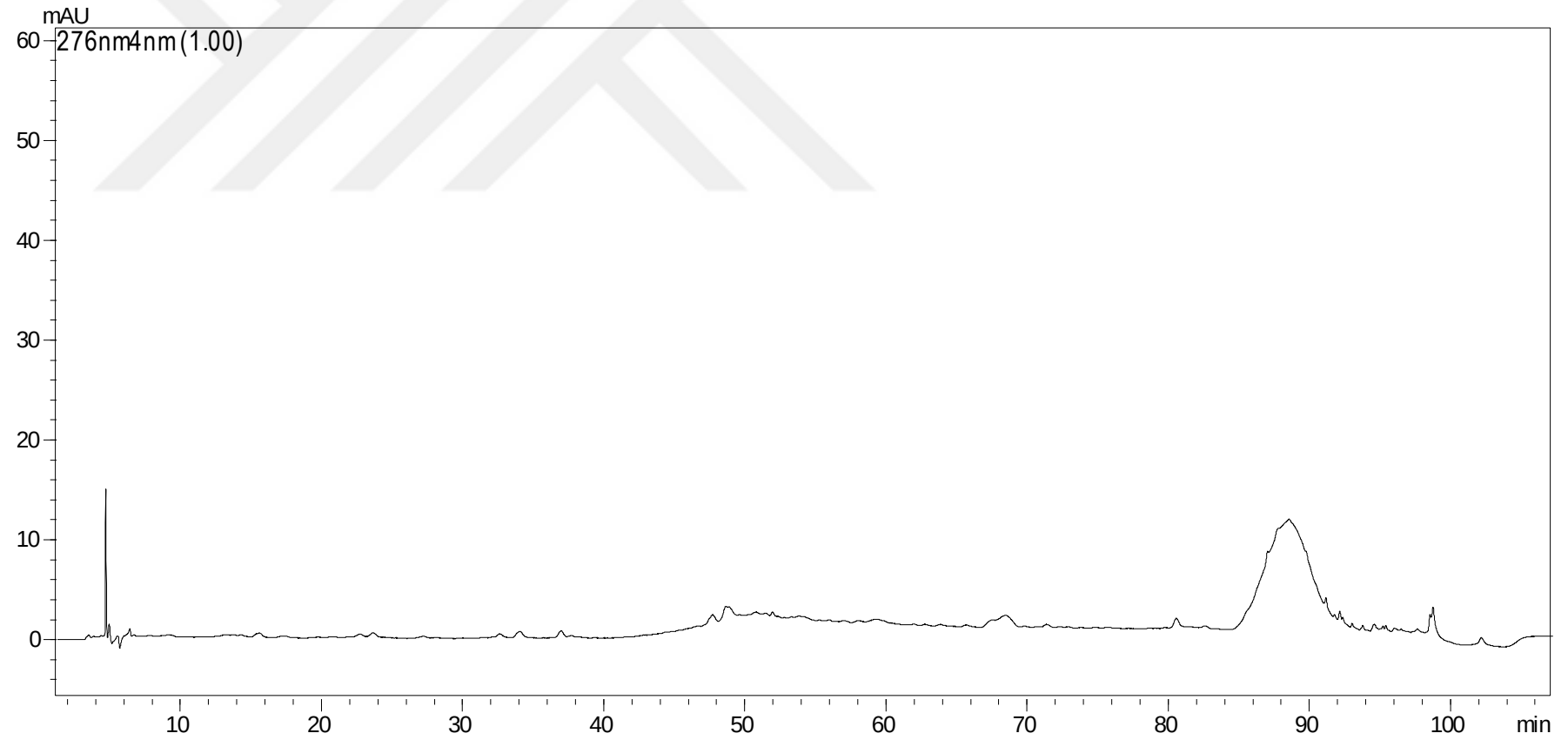
EK 69: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 H₃PO₄



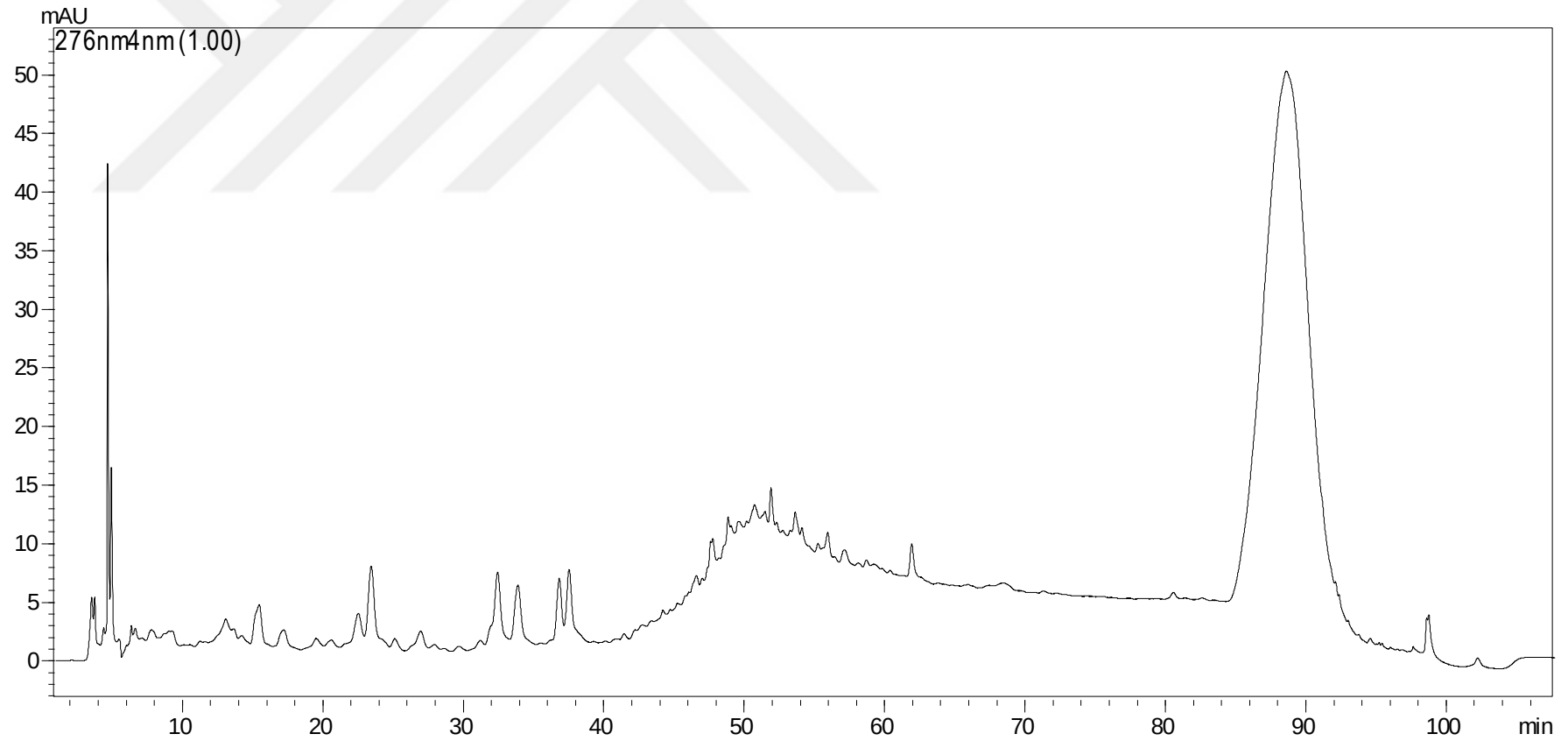
EK 70: GC-MS Kromatogramları- Farklı Asitlerin Etkisi-PT pH 2 HCl



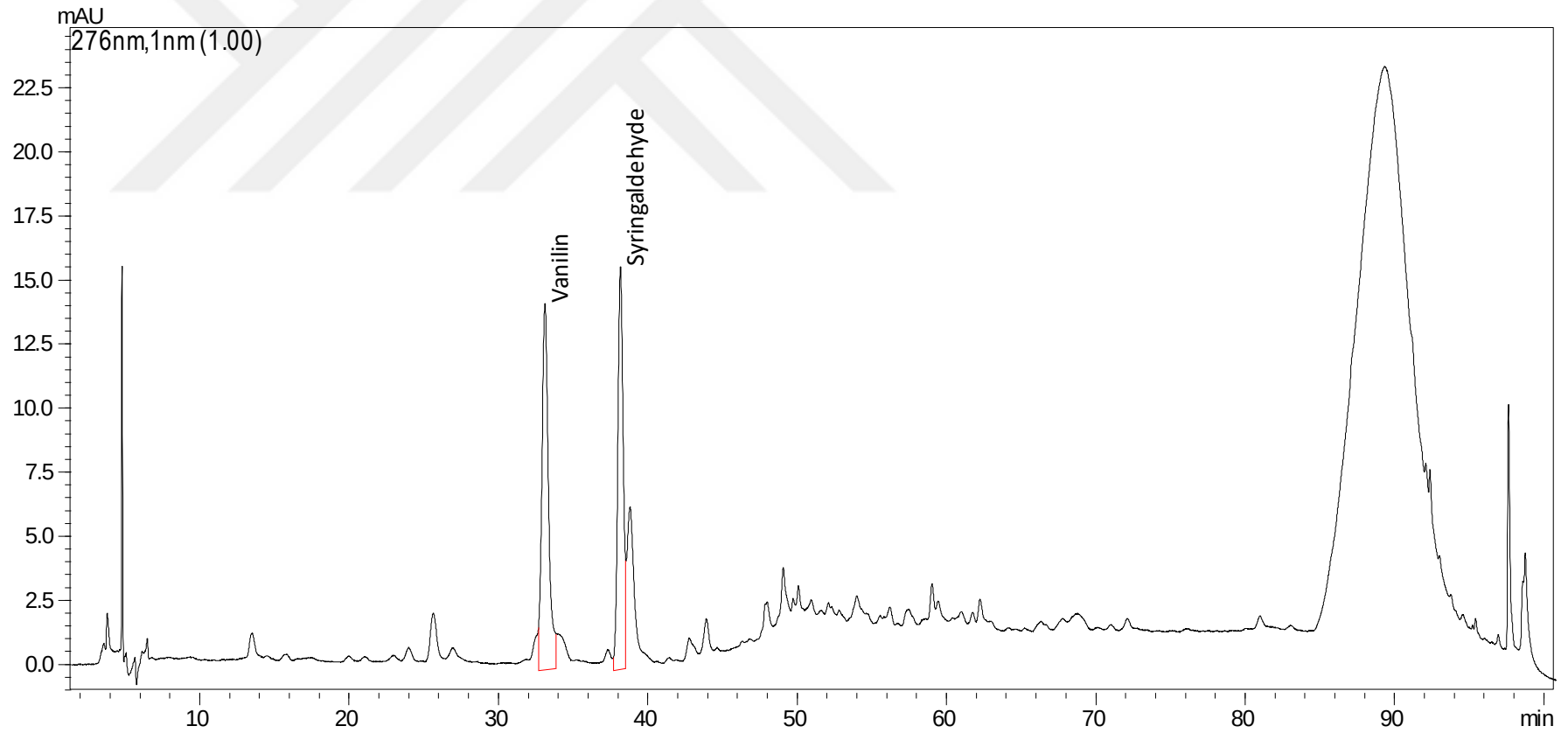
EK 71: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 1



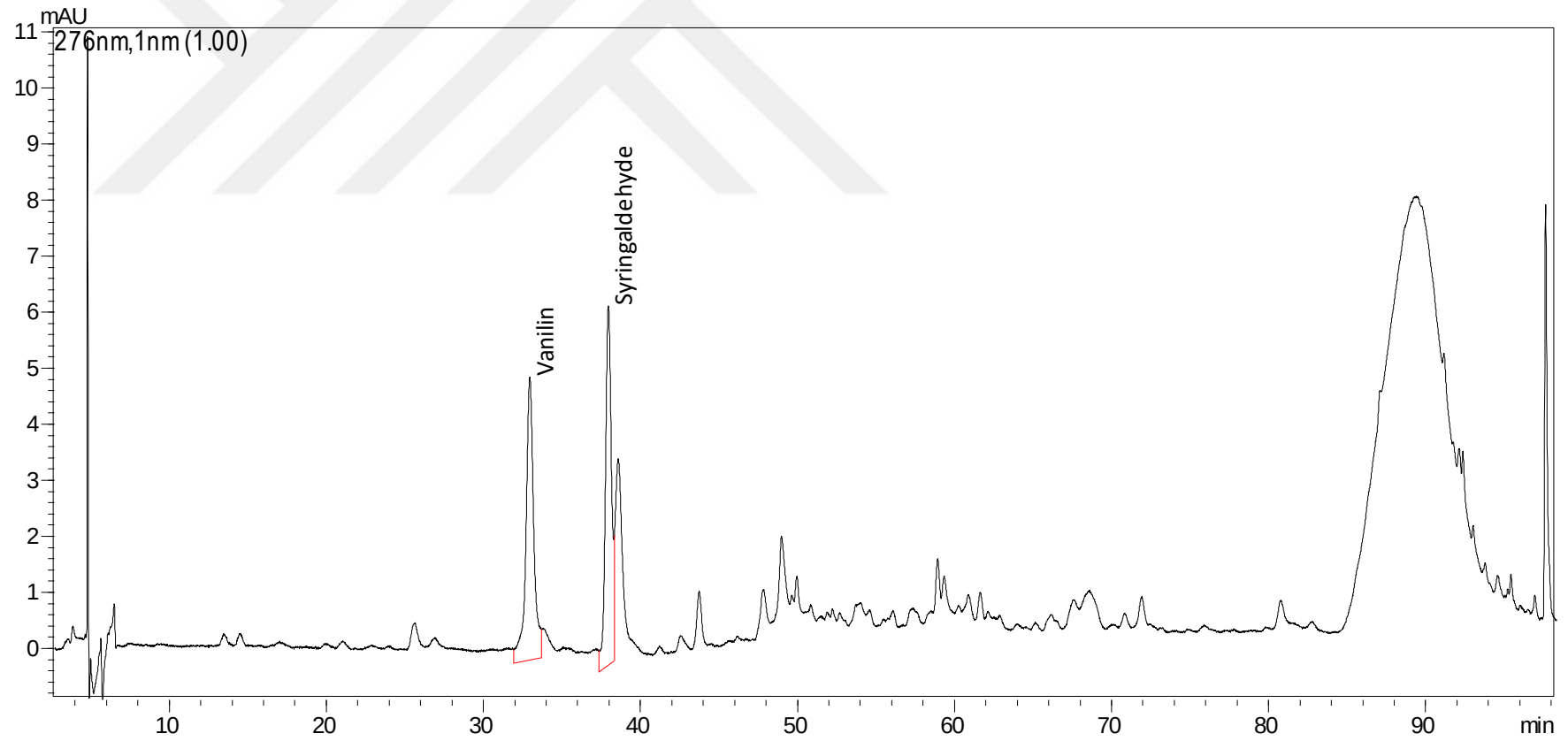
EK 72: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 2



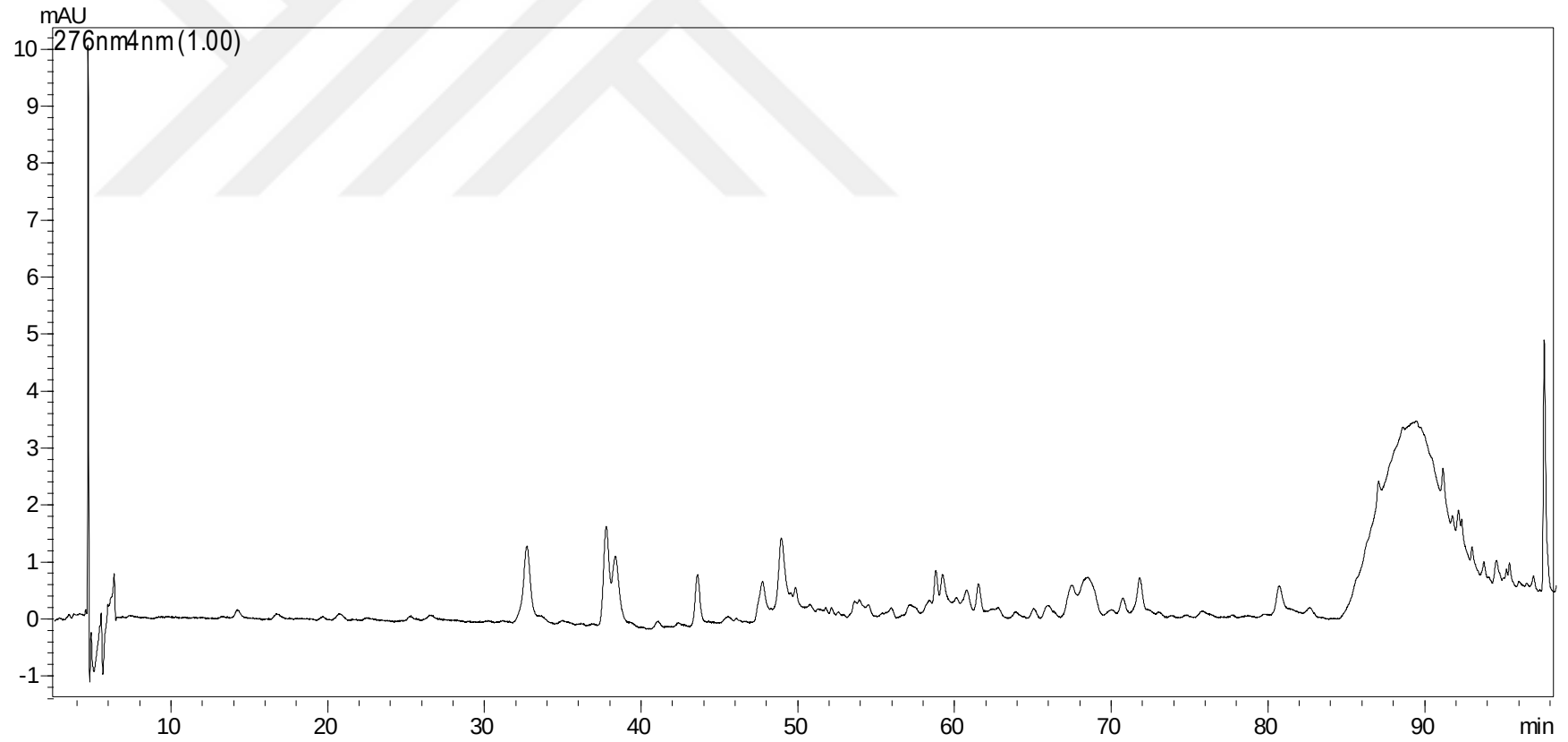
EK 73: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 4



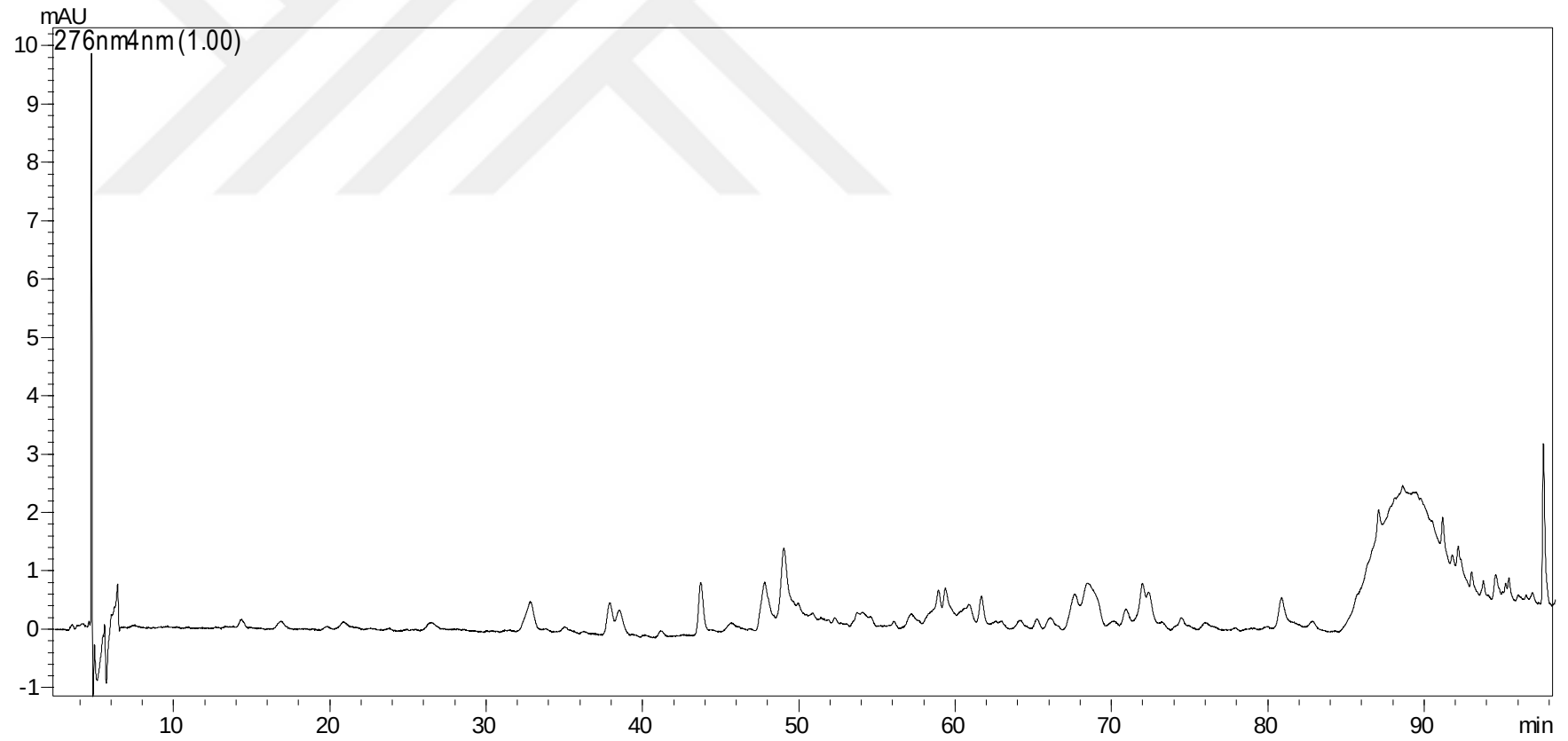
EK 74: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 5



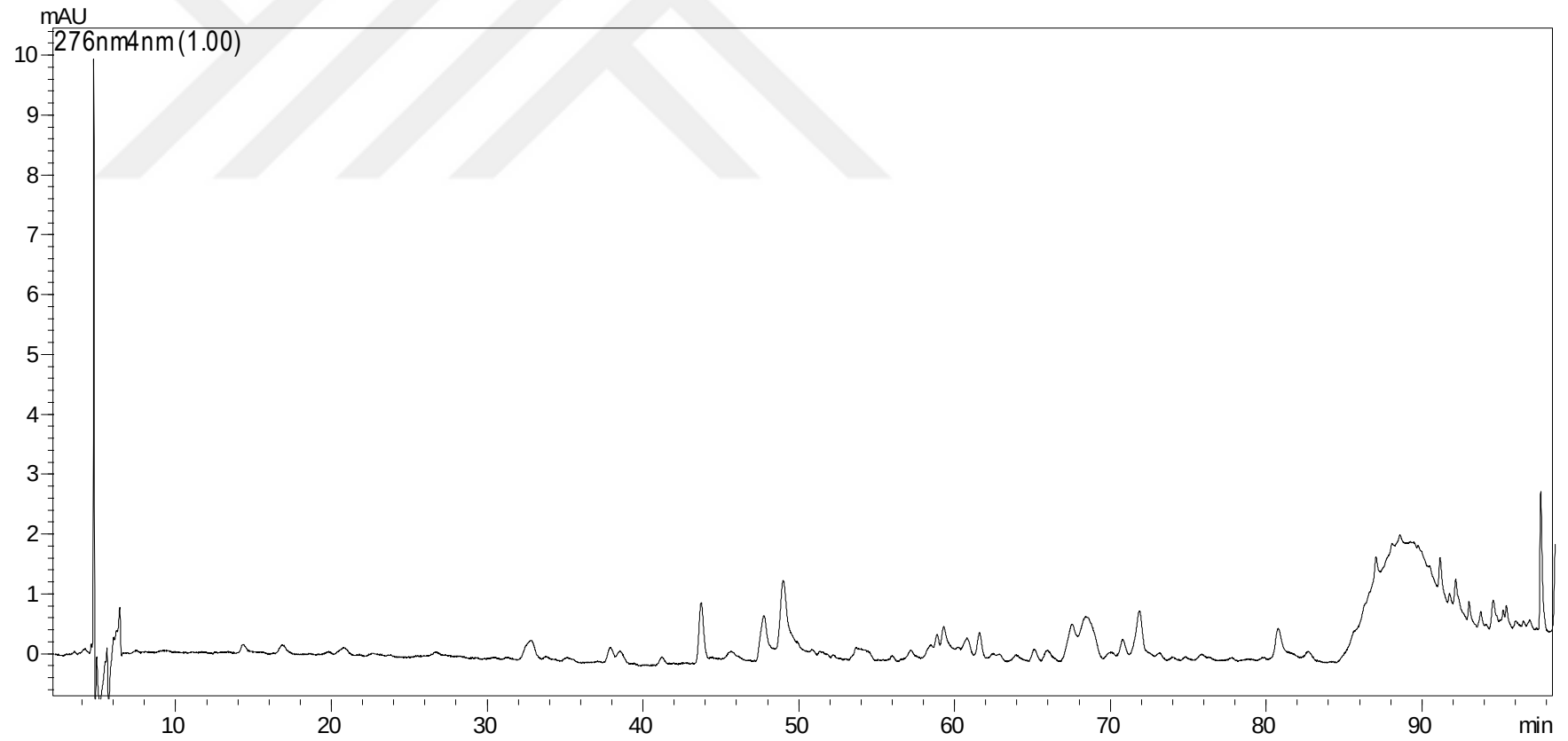
EK 75: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 6



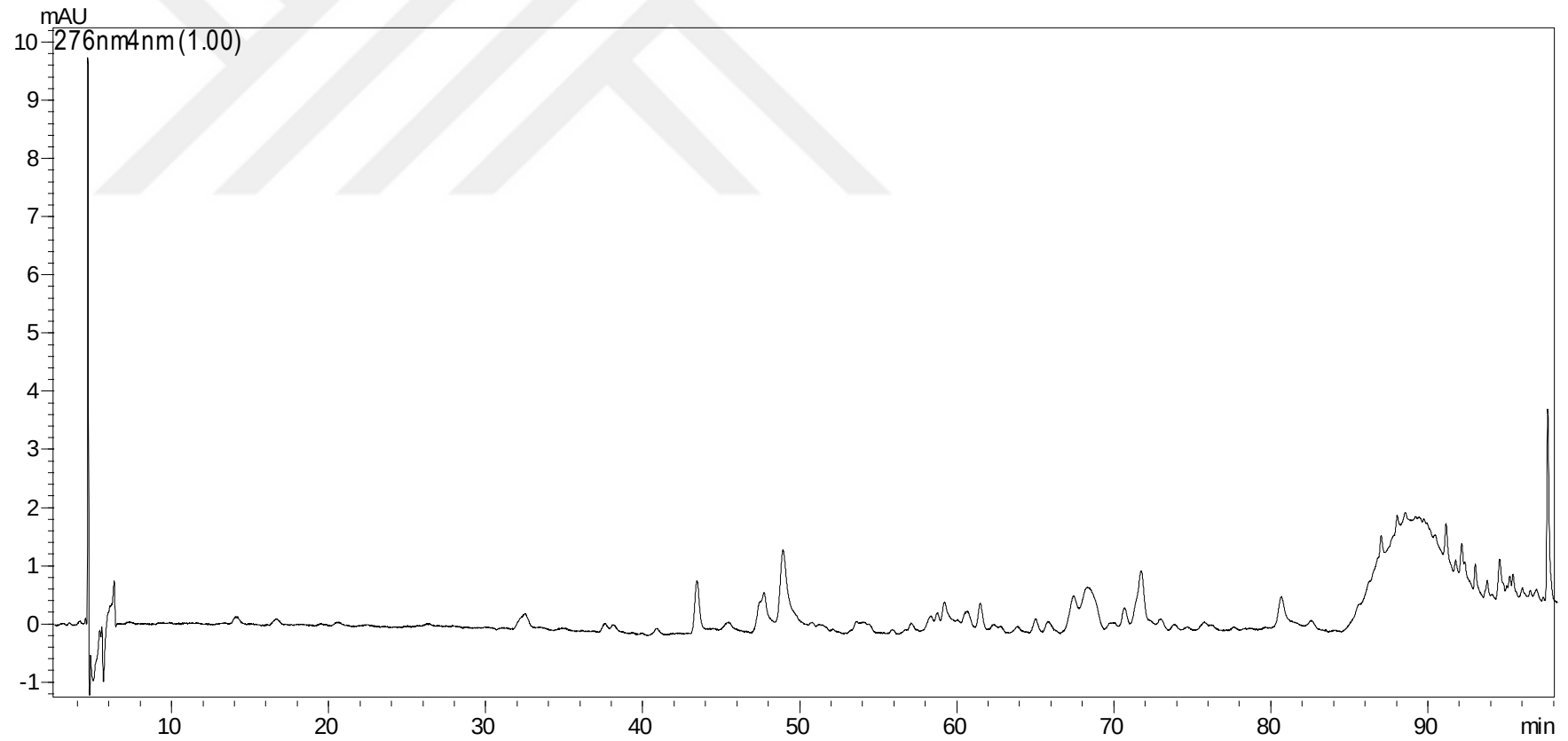
EK 76: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 7



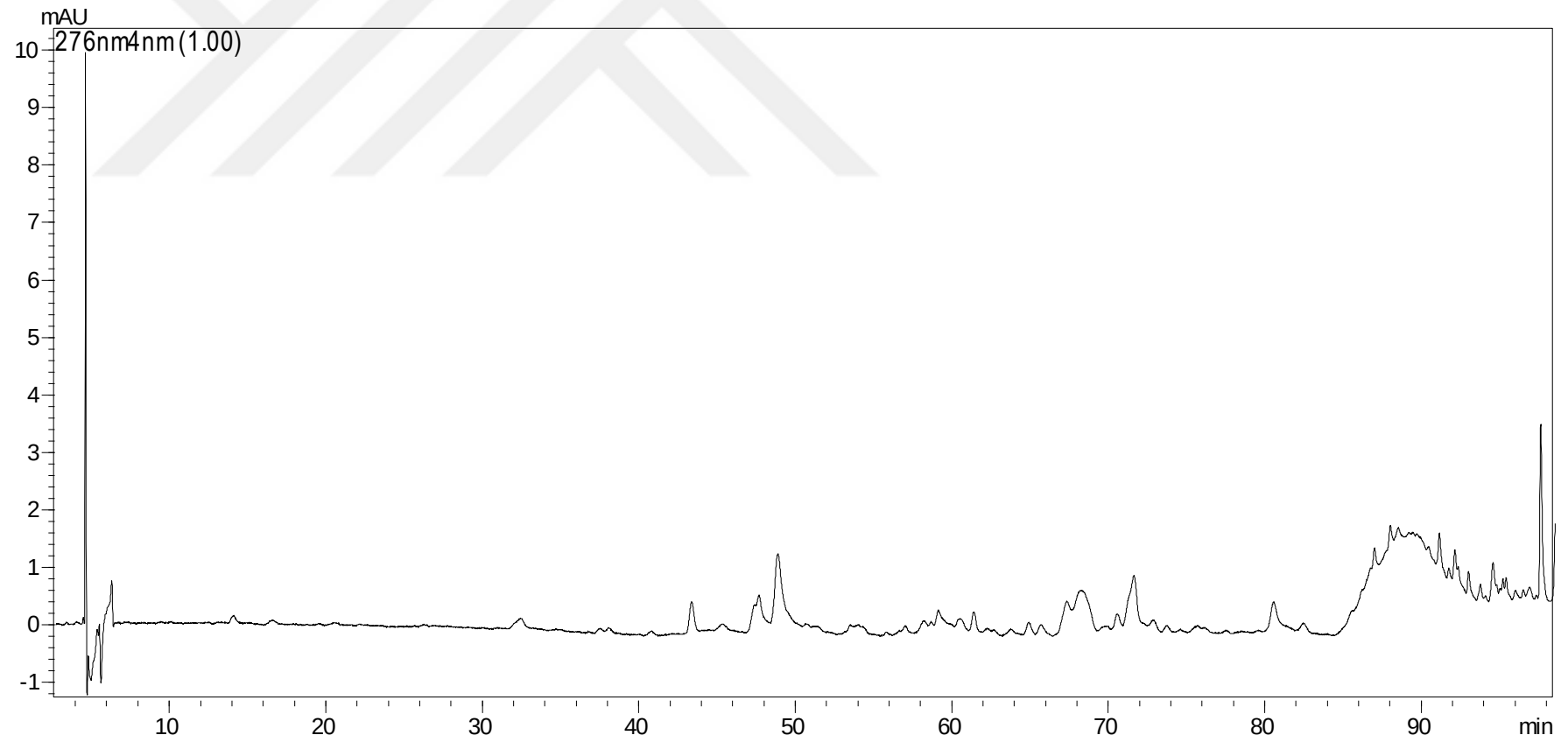
EK 77: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 8



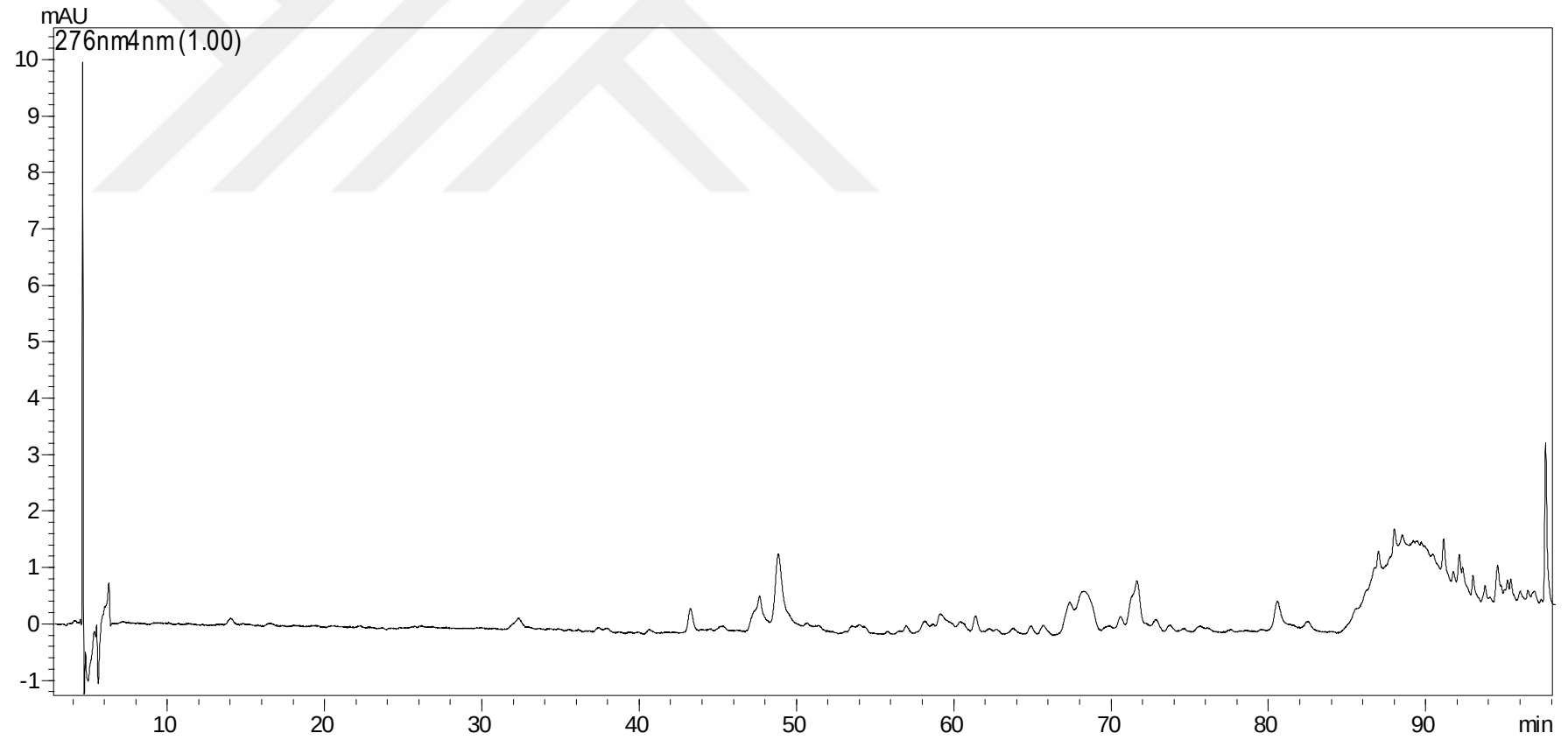
EK 78: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 9



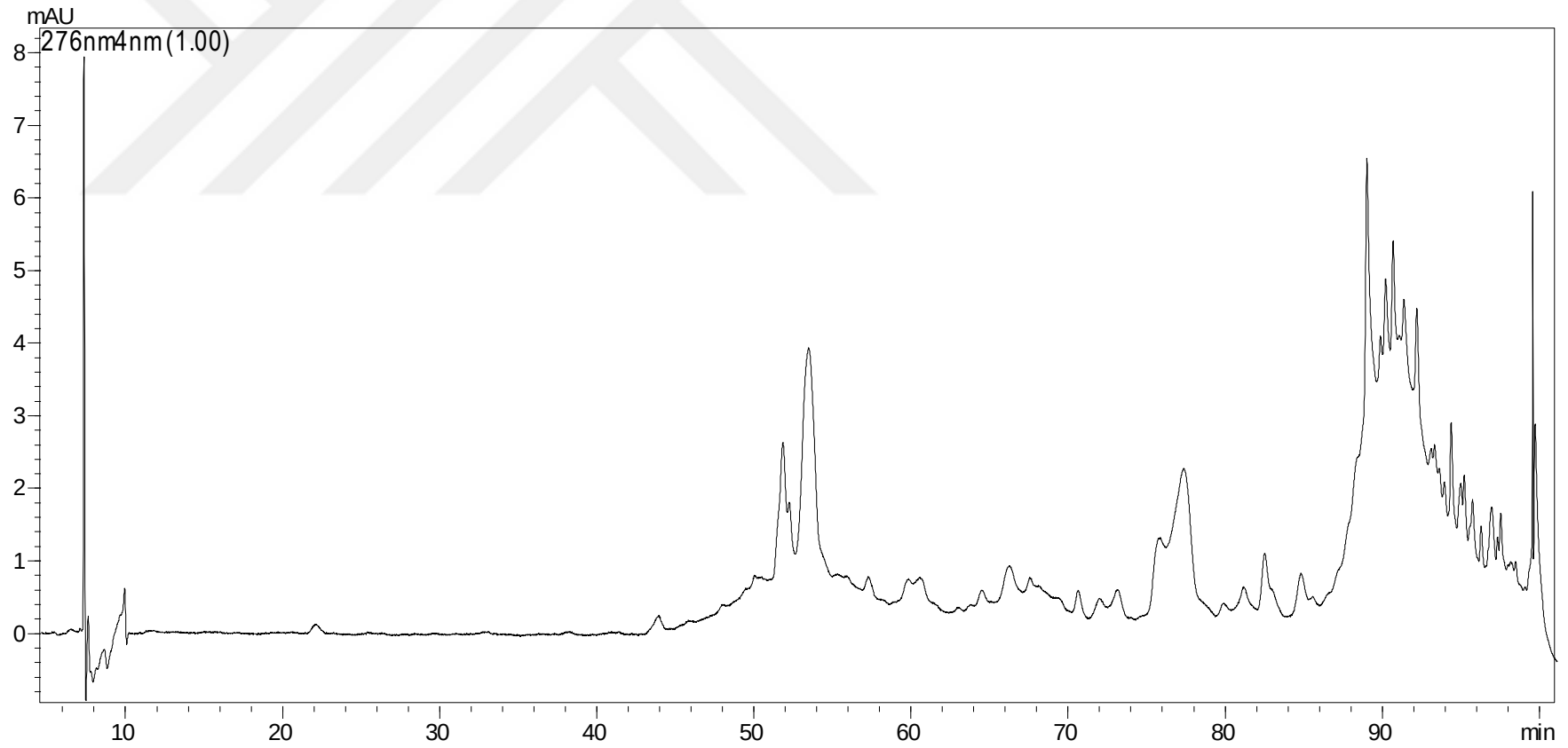
EK 79: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 10



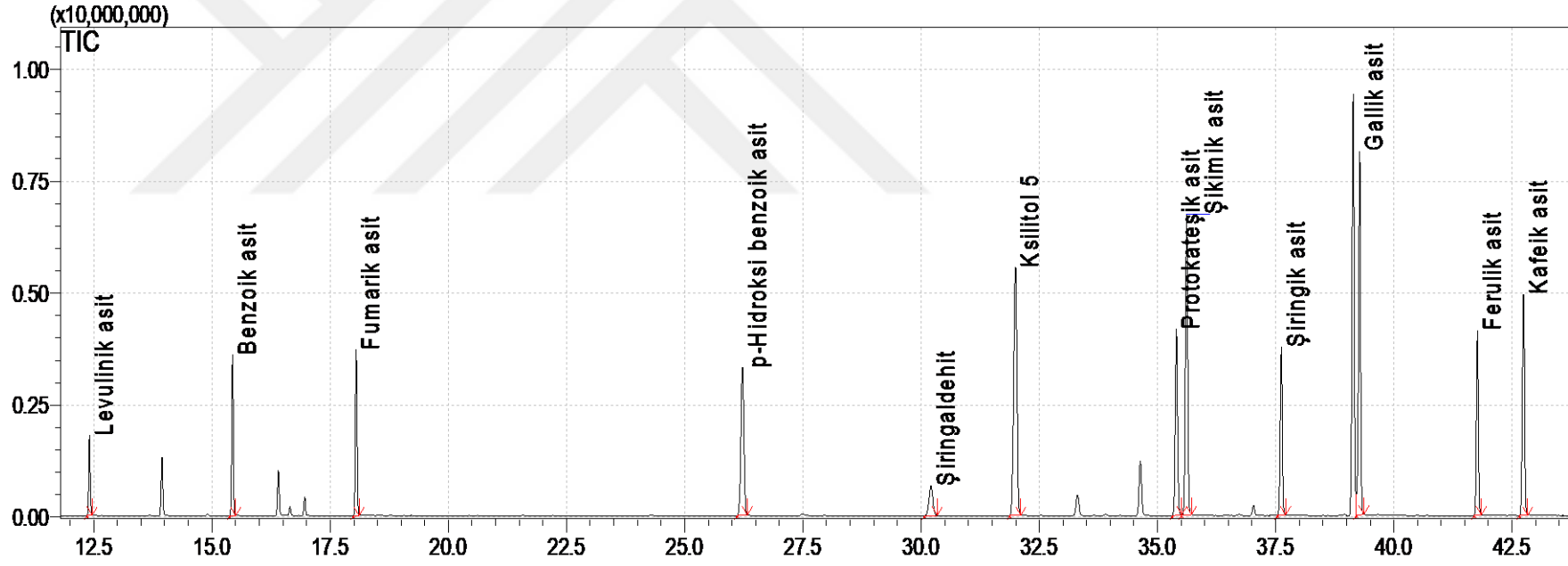
EK 80: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 11



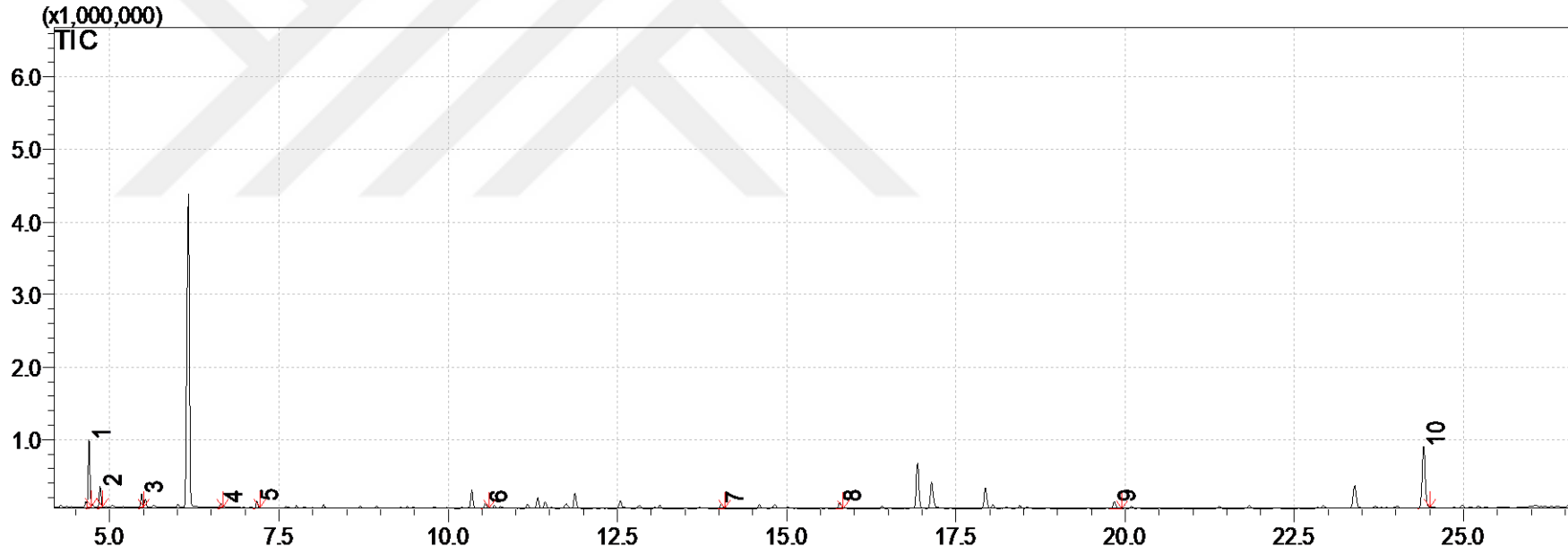
EK 81: HPLC Spektrumları- Sp700 Kolon Kromatografisi-Faz 12



EK 82: GC-MS Kromatogramları- Adaptörle ile Yapılan Ön Denemeler- Std mix



EK 83: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB Kontrol



(1) Laktik asit, 2) Asetik asit, 3) alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 4) Gayakol, 5) Gliserol, 6) Linalol oksit, 7) Kslitol, 8) 3-Vanilpropanol, 9) 16:0 asit (Palmitik asit), 10) Monomehylpinoslyvlin.)

4: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- I

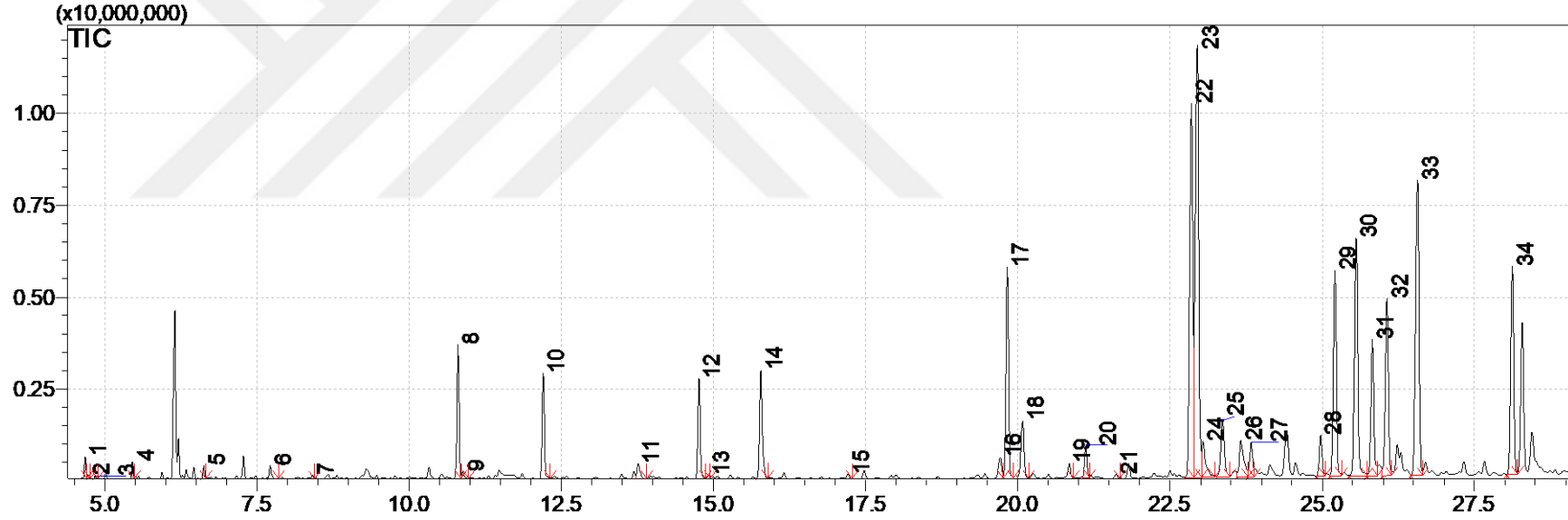
(x10,000,000)

11.6



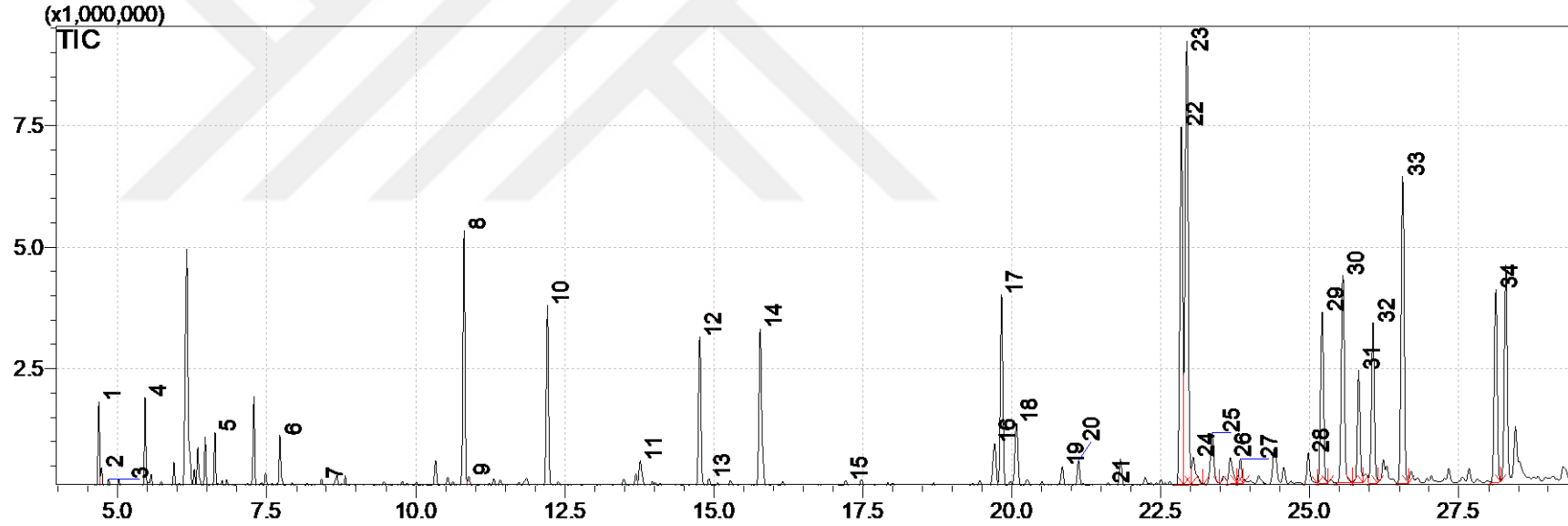
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 85: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +0.5 V



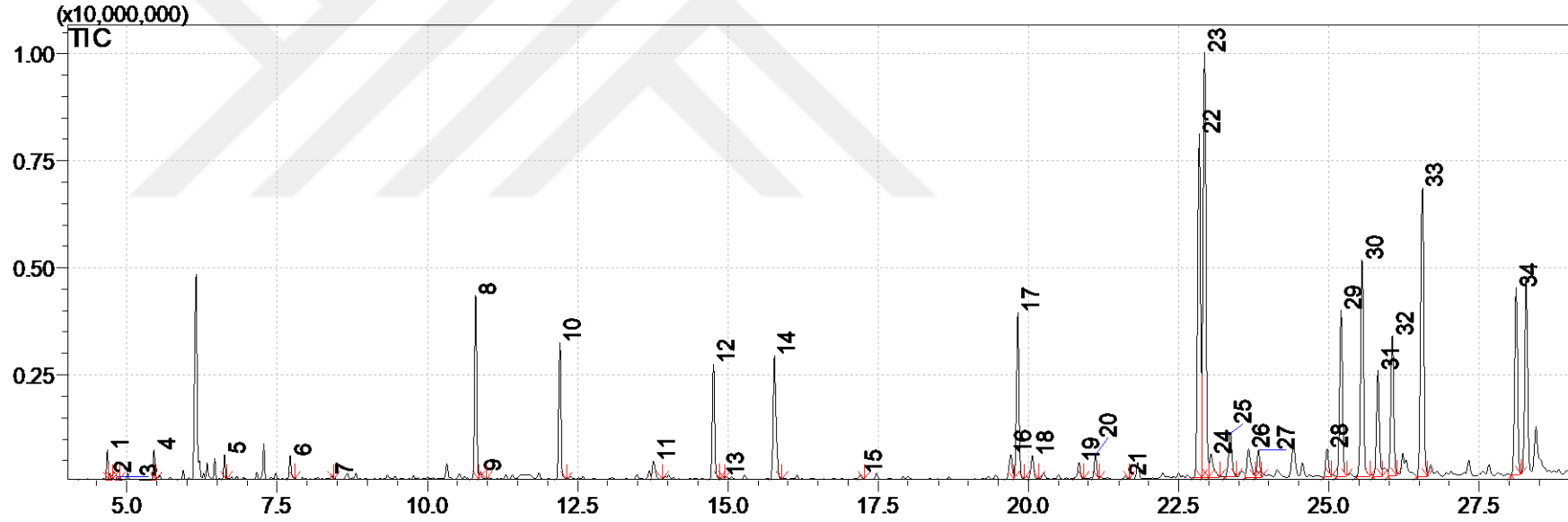
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) İzopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 86: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +1 V



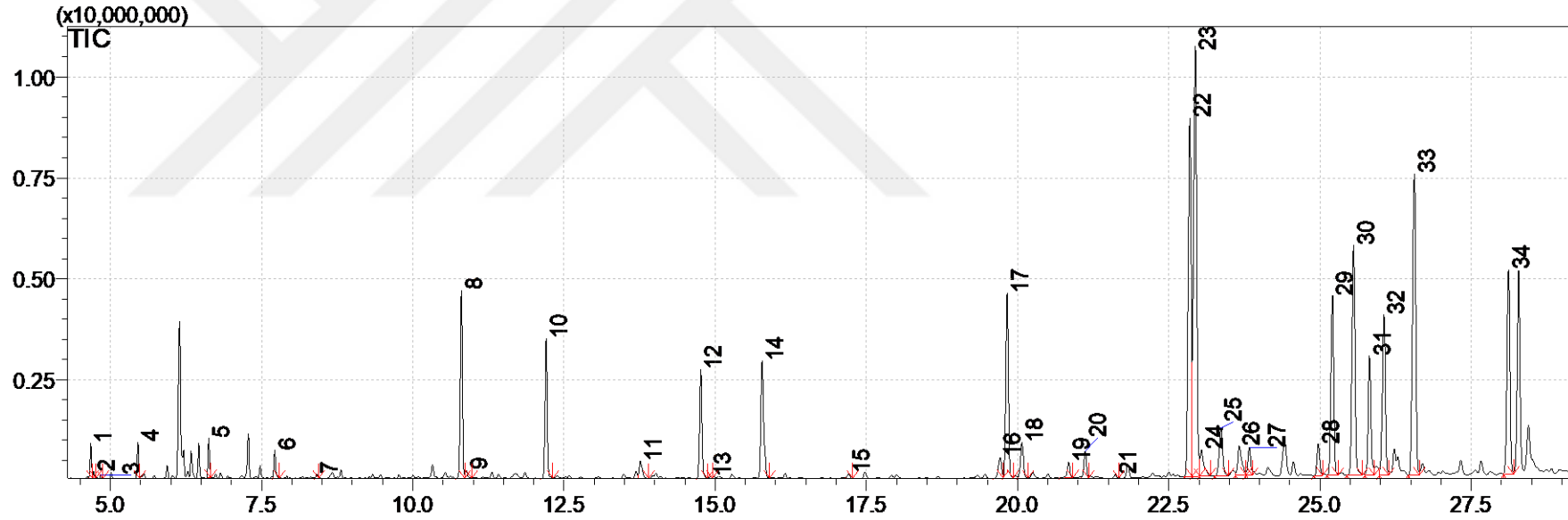
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 87: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +1.5 V



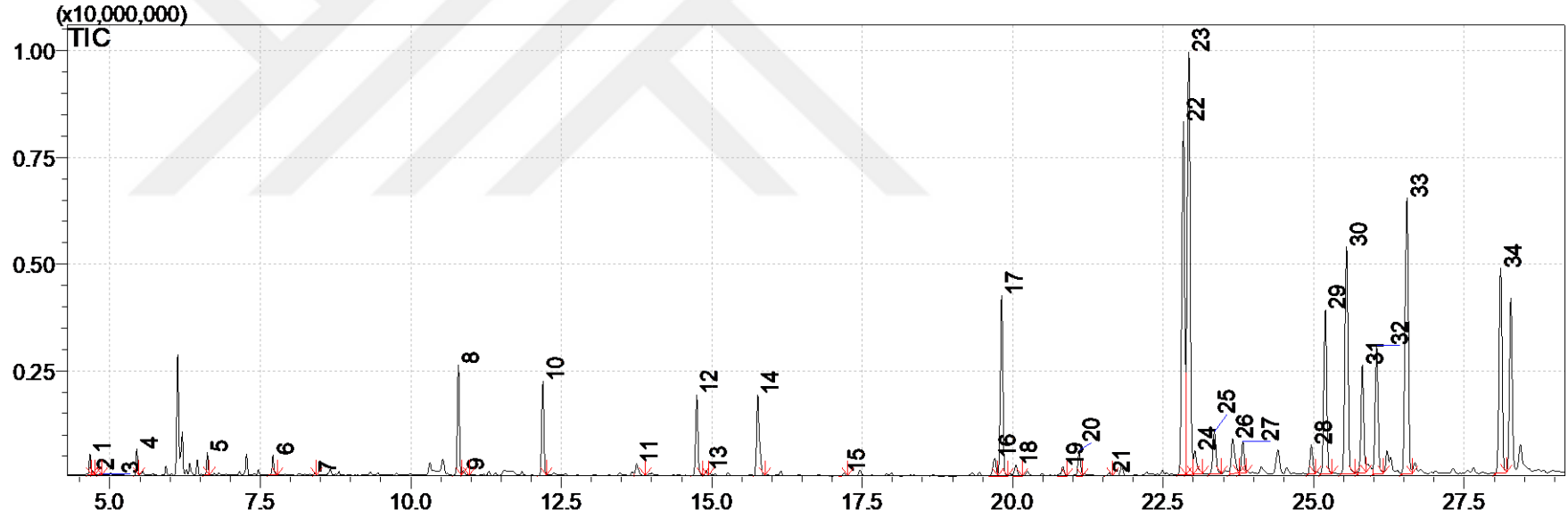
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) İzopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 88: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / +2 V



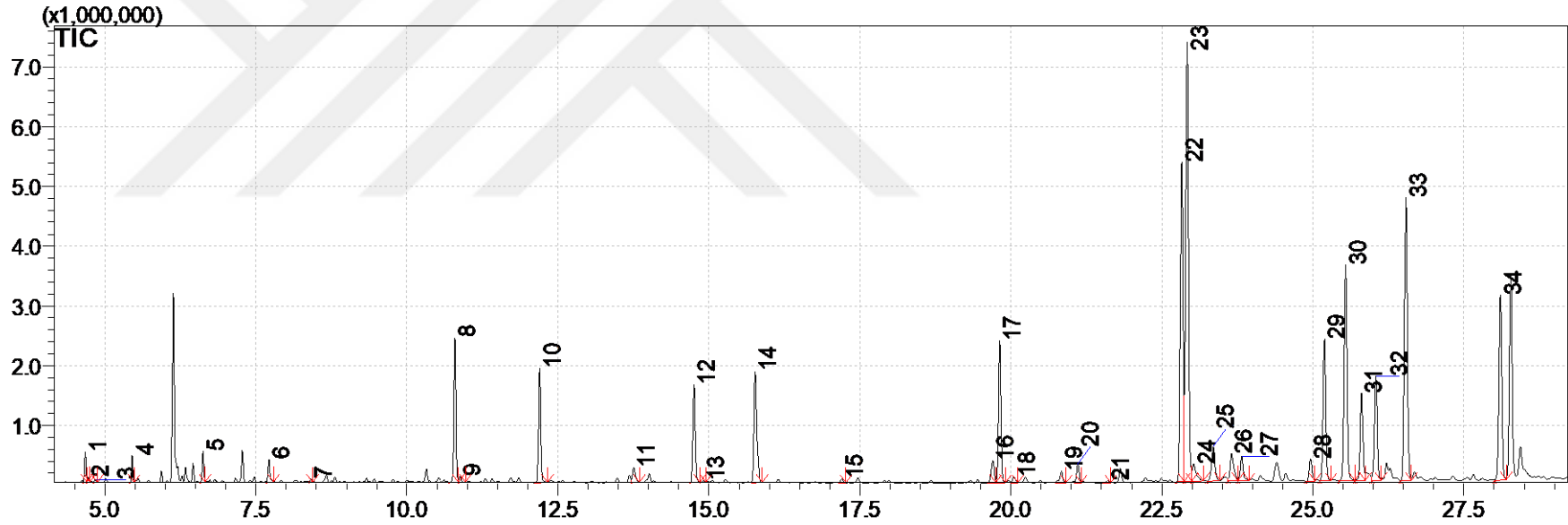
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) İzopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 89: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / -0.5 V



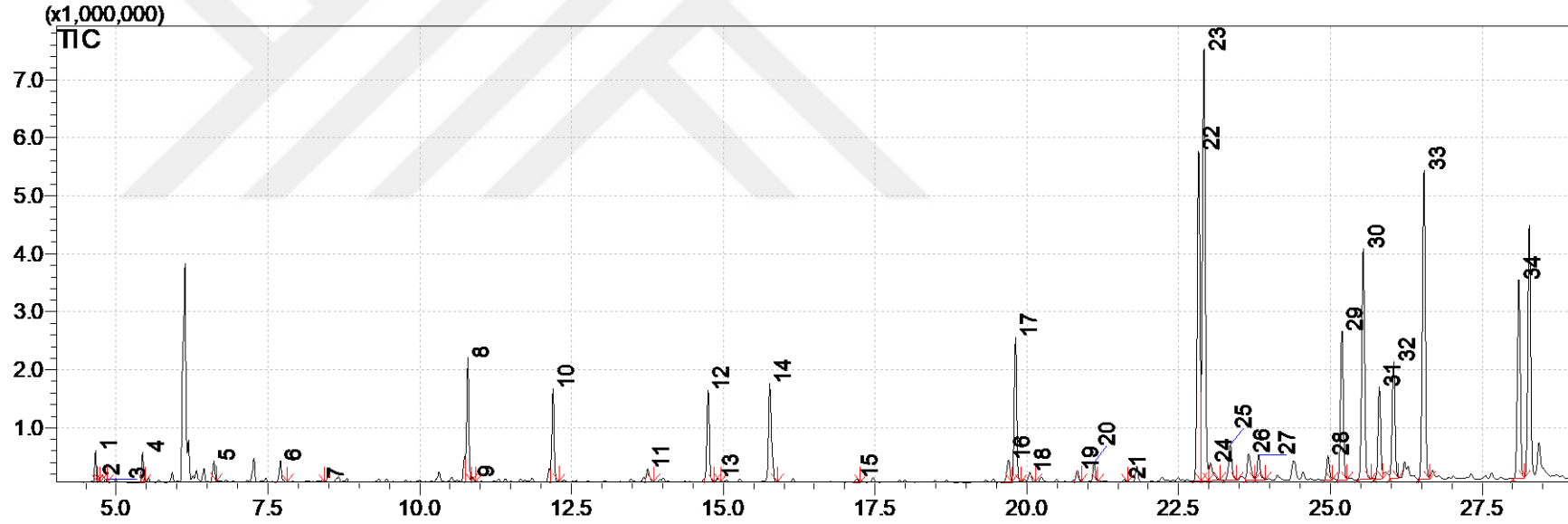
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 90: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / -1 V



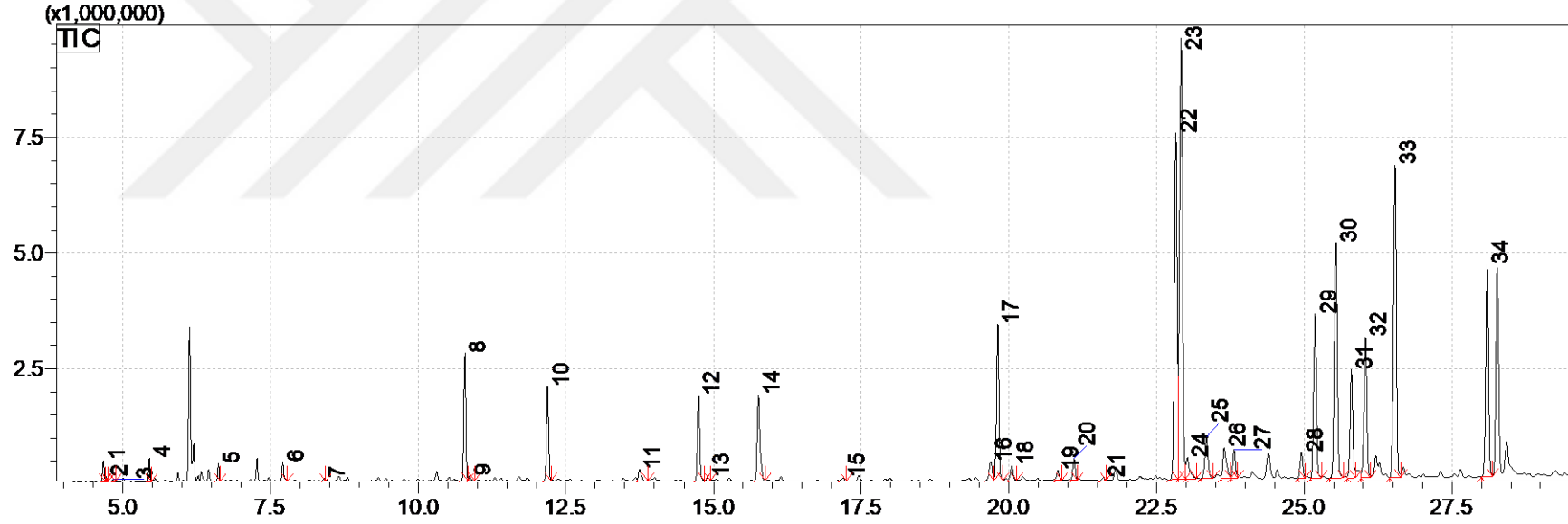
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 91: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / -1.5 V



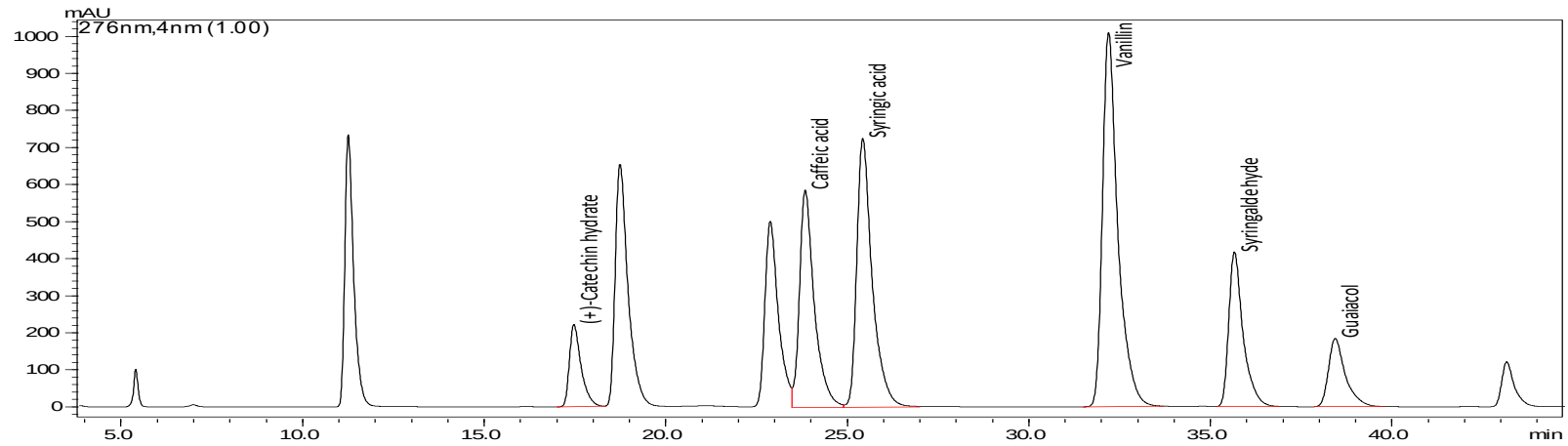
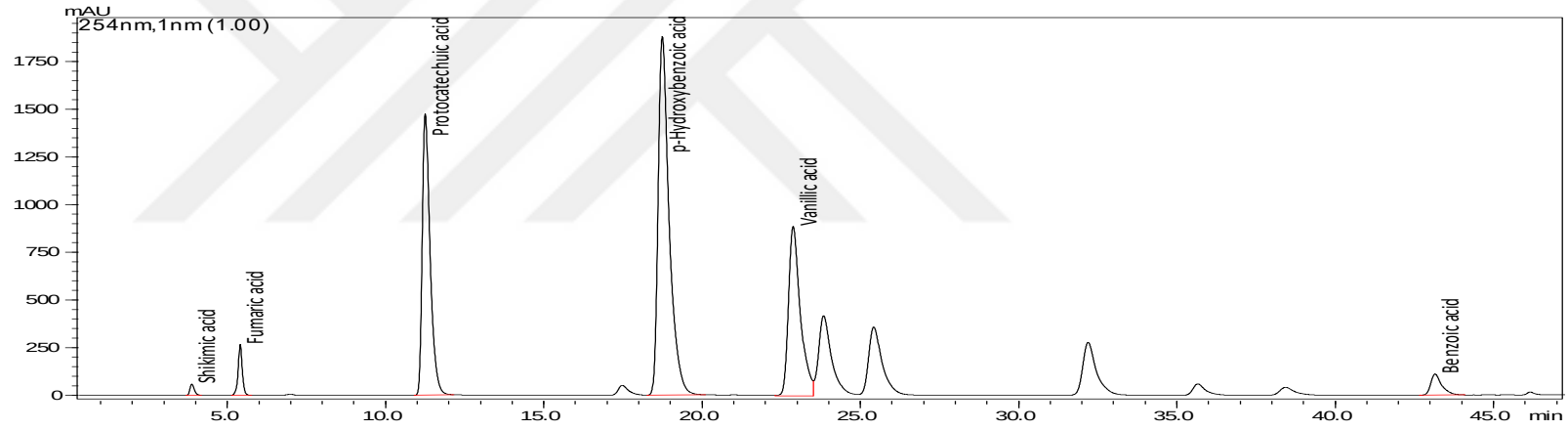
(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 92: GC-MS Kromatogramları- Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemeler- PB pH 2 HCl / -2 V

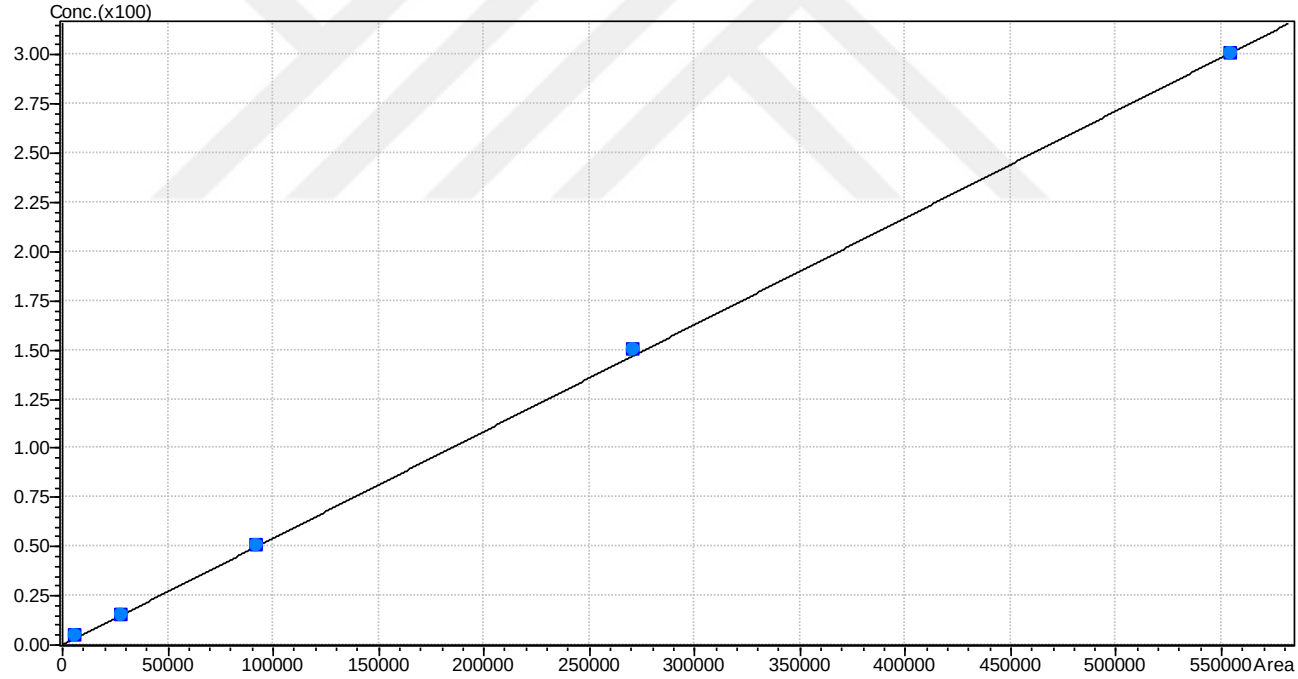


(1) Laktik asit, 2) Alfa-hidroksi-izo-bütirik asit, 3) Asetik asit, 4) Alfa-hidroksi-n-bütirik asit, 5) Gayakol, 6) Katesol, 7) p-hidroksibenzaldehit, 8) Vanilin, 9) Sinamik asit, 10) Asetovanilon, 11) Homovanilil alkol, 12) Vanilik asit, 13) Homovanilik asit, 14) 3-vanilpropanol, 15) Vanil asetik asit, 16) Vanillaktik asit, 17) 16:0 asit (Palmitik asit), 18) Okta sülfür, 19) Ferulik asit, 20) 17:0 asit (Margarik asit), 21) 17:0 asit (Margarik asit)-2, 22) 18:2 asit (Linoleik asit), 23) 9-18:1 asit (Oleik asit), 24) 11-18:1 asit (t-vakkenik asit), 25) 18:0 asit (Stearik asit), 26) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 27) 18:2 asit konjuge (Konjuge linoleik asit), 28) Sandrakopimarik asit, 29) Izopimarik asit, 30) Palustrik asit, 31) 18:3 asit (Linolenik asit), 32) Dehidroksi abietik asit, 33) Abietik asit, 34) Neoabietik asit.)

EK 93: HPLC Spektrumları- Elektrokimyasal Analizler- Uzun süreli taramanın etkisi-Standart mix



EK 94: HPLC Spektrumları- Elektrokimyasal Analizler- Uzun süreli taramanın etkisi-Standart mix kalibrasyon eğrisi



EK 95: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC-Veriler

	PA	KA	SA	V	S	PHBA
Kavak-HCl-pH9	8,9	0	192,3	144,3	159,5	665
Kavak-HCl-pH7	9,3	15,84	199,9	170,6	213,76	679,1
Kavak-HCl-pH5.5	3,4	27,1	206	162,8	225,3	668,9
Kavak-HCl-pH2	8	37,1	91,7	84,7	121,47	429,3
Kavak-H2SO4-pH9	19,1	45,2	228,5	251	438,08	711,4
Kavak-H2SO4-pH7	3,7	18,7	202,4	199,2	280,4	686
Kavak-H2SO4-pH5.5	7,5	44,4	173,9	152	199,9	674,9
Kavak-H2SO4-pH2	4,7	15,7	35,9	33,6	52,39	179,1
Kavak-H3PO4-pH9	10,4	17,9	209,7	167,1	179,14	819,5
Kavak-H3PO4-pH7	11,8	48,5	186,8	179,6	268,71	720,9
Kavak-H3PO4-pH5.5	15,2	48,2	145,4	125,8	153,26	642,9
Kavak-H3PO4-pH2	3,5	14,4	29,7	25,8	37,31	166,4
Kızılçam-HCl-pH9	0	49,1	17,4	287,4	46,78	2,6
Kızılçam-HCl-pH7	1,9	18,7	15,6	204,7	0	4,7
Kızılçam-HCl-pH5.5	8,3	48	12	128,6	4,02	8,4
Kızılçam-HCl-pH2	7,4	34,1	8,4	82,3	3,18	5,7
Kızılçam-H2SO4-pH9	20,8	36,5	24,9	467,7	14,3	8
Kızılçam-H2SO4-pH7	3,9	21,4	5,6	68,9	4,52	3,8
Kızılçam-H2SO4-pH5.5	9,8	66,5	15,5	140,1	7,67	10
Kızılçam-H2SO4-pH2	7,5	31,8	5,3	55,5	3,18	2,9
Kızılçam-H3PO4-pH9	30	67,2	23,6	418	10,03	12,8
Kızılçam-H3PO4-pH7	15,6	53,9	38,4	65	6,03	15
Kızılçam-H3PO4-pH5.5	10,3	56,2	12,1	92,2	10,13	9
Kızılçam-H3PO4-pH2	10,7	39,7	6,1	87,6	2,71	5,2

(PA: Protokatesik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit)

EK 96: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC- Normalize Matris

PA	KA	SA	V	S	PHBA
0,296667	0	0,837814	0,26816	0,364089	0,81087
0,31	0,235714	0,871864	0,327676	0,487947	0,828131
0,113333	0,403274	0,899194	0,310025	0,51429	0,815645
0,266667	0,552083	0,387097	0,133288	0,277278	0,522341
0,636667	0,672619	1	0,509618	1	0,86767
0,123333	0,278274	0,883065	0,392396	0,640066	0,836577
0,25	0,660714	0,755376	0,285585	0,456309	0,822989
0,156667	0,233631	0,137097	0,017651	0,11959	0,216061
0,346667	0,266369	0,915771	0,319756	0,408921	1
0,393333	0,721726	0,813172	0,348043	0,613381	0,8793
0,506667	0,717262	0,627688	0,226296	0,349845	0,783817
0,116667	0,214286	0,109319	0	0,085167	0,200514
0	0,730655	0,054211	0,591989	0,106784	0
0,063333	0,278274	0,046147	0,404843	0	0,002571
0,276667	0,714286	0,030018	0,232632	0,009176	0,0071
0,246667	0,50744	0,013889	0,127857	0,007259	0,003795
0,693333	0,543155	0,087814	1	0,032642	0,00661
0,13	0,318452	0,001344	0,097533	0,010318	0,001469
0,326667	0,989583	0,045699	0,258656	0,017508	0,009059
0,25	0,473214	0	0,06721	0,432387	0,000367
1	1	0,081989	0,887531	0,022895	0,012486
0,52	0,802083	0,148297	0,088708	0,013765	0,015179
0,343333	0,83631	0,030466	0,15026	0,023124	0,007834
0,356667	0,590774	0,003584	0,139851	0,006186	0,003183

(PA: Protokatesik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit)

EK 97: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-HPLC- Mutlak Değerler Tablosu

PA	KA	SA	V	S	PHBA
0,703333	1	0,162186	0,73184	0,635911	0,18913
0,69	0,764286	0,128136	0,672324	0,512053	0,171869
0,886667	0,596726	0,100806	0,689975	0,48571	0,184355
0,733333	0,447917	0,612903	0,866712	0,722722	0,477659
0,363333	0,327381	0	0,490382	0	0,13233
0,876667	0,721726	0,116935	0,607604	0,359934	0,163423
0,75	0,339286	0,244624	0,714415	0,543691	0,177011
0,843333	0,766369	0,862903	0,982349	0,88041	0,783939
0,653333	0,733631	0,084229	0,680244	0,591079	0
0,606667	0,278274	0,186828	0,651957	0,386619	0,1207
0,493333	0,282738	0,372312	0,773704	0,650155	0,216183
0,883333	0,785714	0,890681	1	0,914833	0,799486
1	0,269345	0,945789	0,408011	0,893216	1
0,936667	0,721726	0,953853	0,595157	1	0,997429
0,723333	0,285714	0,969982	0,767368	0,990824	0,9929
0,753333	0,49256	0,986111	0,872143	0,992741	0,996205
0,306667	0,456845	0,912186	0	0,967358	0,99339
0,87	0,681548	0,998656	0,902467	0,989682	0,998531
0,673333	0,010417	0,954301	0,741344	0,982492	0,990941
0,75	0,526786	1	0,93279	0,567613	0,999633
0	0	0,918011	0,112469	0,977105	0,987514
0,48	0,197917	0,851703	0,911292	0,986235	0,984821
0,656667	0,16369	0,969534	0,84974	0,976876	0,992166
0,643333	0,409226	0,996416	0,860149	0,993814	0,996817

(PA: Protokatesik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit)

EK 98: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Veriler

	F	G	K	PHBA	MK	V	SIA	AMB	A	HV	VA	HV	VP	VAA	VP2	VLA	FEA
HCl-PH2	0,05	1,26	0,42	0,00	0,00	3,17	0,00	0,00	2,64	0,45	2,1	0,16	2,8	0	0	0,69	0,4
HCl-PH5.5	0	3,02	0,56	0,10	0,00	4,50	0,19	0,09	1,74	0,68	0,62	0	3,31	0	0	0	0,12
HCl-PH7	0	0,13	0,00	0,00	0,00	6,22	0,00	0,00	7,52	1,51	0	0	6,54	0	0	0	0
HCl-PH9	0,32	8,84	0,00	0,00	0,00	13,91	0,00	0,13	14,48	3,93	0	0	12,78	0	0,48	0	0
H2SO4-PH2	0,16	4,44	0,73	0,00	0,00	5,82	0,00	0,80	8,57	2,05	3,67	0,89	5,51	0	0	2,69	0
H2SO4-PH5.5	0	9,58	1,69	0,27	0,00	18,41	0,76	0,98	17,96	5,11	3,1	0	18,28	0	0	0	0
H2SO4-PH7	0	0,75	0,25	0,00	0,04	6,60	0,00	0,00	8,66	1,78	0,2	0	6,47	0	0	0	0
H2SO4-PH9	0	5,19	0,30	0,00	0,00	7,49	0,00	0,75	9,54	2,52	0,51	0	8,04	0	0	0	0
H3PO4-PH2	0,160	3,490	0,820	0,000	0,000	5,550	0,360	0,740	7,710	1,720	4,220	0,000	5,660	0,330	0,340	2,820	0,000
H3PO4-PH5,5	0	4,06	1,26	0,18	0,30	11,07	0,40	0,58	11,47	2,92	2,41	0	10,58	0	0	0	0
H3PO4-PH7	0	0,93	0,28	0,00	0,08	0,51	0,00	0,36	6,47	1,37	0,15	0	4,33	0	0	0	0
H3PO4-PH9	0	1,57	0,28	0,00	0,00	3,69	0,00	0,57	4,59	1,76	1,07	0	5,94	0	0	0	0

(F: Fenol, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, MK: 3-metil kateşol, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, AMB: 4-alil-2-metoksi-benzen, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, VP: 3-vanil propanol, VAA: Vanilasetik asit, VP2: 3-vanil-1,2-propanediol, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.

EK 99: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Normalize Matris

F	G	K	PHBA	MK	V	SIA	AMB	A	HV	VA	HV	VP	VAA	VP2	VLA	FEA
0,1562	0,1195	0,2485	0	0	0,1486	0	0	0,05548	0	0,4976	0,1797	0	0	0	0,2446	1
0	0,3058	0,3313	0,3703	0	0,2229	0,25	0,0918	0	0,04935	0,1469	0	0,0329	0	0	0	0,3
0	0	0	0	0	0,3189	0	0	0,3563	0,2274	0	0	0,2416	0	0	0	0
1	0,9216	0	0	0	0,7486	0	0,1326	0,7854	0,7467	0	0	0,6447	0	1	0	0
0,5	0,4560	0,4319	0	0	0,2966	0	0,8163	0,4210	0,3433	0,8696	1	0,1750	0	0	0,9539	0
0	1	1	1	0	1	1	1	1	1	0,7345	0	1	0	0	0	0
0	0,0656	0,1479	0	0,1333	0,3402	0	0	0,4266	0,2854	0,0473	0	0,2370	0	0	0	0
0	0,5354	0,1775	0	0	0,3899	0	0,7653	0,4808	0,4442	0,1208	0	0,3385	0	0	0	0
0,5	0,356	0,485	0,000	0,000	0,282	0,474	0,755	0,368	0,273	1,000	0	0,185	1	0,708	1	0
0	0,4158	0,7455	0,6666	1	0,5899	0,5263	0,5918	0,5998	0,5300	0,5710	0	0,5025	0	0	0	0
0	0,0846	0,1656	0	0,2666	0	0	0,3673	0,2916	0,1974	0,0355	0	0,0988	0	0	0	0
0	0,1523	0,1656	0	0	0,1776	0	0,5816	0,1757	0,2811	0,2535	0	0,2028	0	0	0	0

(F: Fenol, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, MK: 3-metil kateşol, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, AMB: 4-alil-2-metoksi-benzen, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, VP: 3-vanil propanol, VAA: Vanilasetik asit, VP2: 3-vanil-1,2-propanediol, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

EK 100: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PB-Mutlak Değerler Tablosu

F	G	K	PHBA	MK	V	SIA	AMB	A	HV	VA	HV	VP	VAA	VP2	VLA	FEA
0,84375	0,880423	0,751479	1	1	0,851397	1	1	0,944513	1	0,50237	0,820225	1	1	1	0,755319	0
1	0,69418	0,668639	0,62963	1	0,777095	0,75	0,908163	1	0,950644	0,853081	1	0,967054	1	1	1	0,7
1	1	1	1	1	0,681006	1	1	0,64365	0,772532	1	1	0,758398	1	1	1	1
0	0,078307	1	1	1	0,251397	1	0,867347	0,21455	0,253219	1	1	0,355297	1	0	1	1
0,5	0,543915	0,568047	1	1	0,703352	1	0,183673	0,578915	0,656652	0,130332	0	0,824935	1	1	0,046099	1
1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0,265403	1	0	1	1	1	1
1	0,934392	0,852071	1	0,866667	0,659777	1	1	0,573366	0,714592	0,952607	1	0,76292	1	1	1	1
1	0,46455	0,822485	1	1	0,610056	1	0,234694	0,519112	0,555794	0,879147	1	0,661499	1	1	1	1
0,5	0,644444	0,514793	1	1	0,718436	0,526316	0,244898	0,631936	0,727468	0	1	0,815245	0	0,291667	0	1
1	0,584127	0,254438	0,333333	0	0,410056	0,473684	0,408163	0,400123	0,469957	0,42891	1	0,497416	1	1	1	1
1	0,915344	0,83432	1	0,733333	1	1	0,632653	0,708385	0,802575	0,964455	1	0,901163	1	1	1	1
1	0,847619	0,83432	1	1	0,822346	1	0,418367	0,824291	0,718884	0,746445	1	0,797158	1	1	1	1

(F: Fenol, G: Gayakol, K: Kateşol, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, MK: 3-metil kateşol, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, AMB: 4-alil-2-metoksi-benzen, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, VP: 3-vanil propanol, VAA: Vanilasetik asit, VP2: 3-vanil-1,2-propanediol, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

EK 101: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Veriler

	F	G	BA	K	SO	PHBAL	V	ASO	MİV	A	PHBA	S	HV	AS	VA	P	SA	VLA
HCl-PH2	2,07	3,52	0,89	0,00	0,00	0,42	4,29	0	0	6,63	4,25	11,18	0	0	2,01	0	4,21	0
HCl-PH5.5	1,56	2,18	0,00	0,00	0,00	0,65	5,19	0	0	5,45	0	13	0,54	0	0	0	0	0
HCl-PH7	1,55	2,10	0,00	0,00	0,00	0,38	5,23	0	0	6,66	0	13,69	0	0	0	0	2,67	0
HCl-PH9	2,32	3,42	0,00	0,00	0,00	0,00	2,34	0	0	5,17	0	5,87	0,68	0	0	0	0	0
H2SO4-PH2	1,47	2,58	0,57	0,00	0,00	0,33	2,59	0,18	0,47	4,06	3,22	8,2	0	0	1,47	0	3,06	0,79
H2SO4-PH5.5	2,34	3,93	0,00	0,00	0,21	0,74	5,00	0	0,6	5,71	0	14,78	0	0,33	0,19	0,75	0,47	0
H2SO4-PH7	2,3	3,63	0,00	0,00	0,00	0,27	3,82	0,55	0	5,61	0	10,29	0,56	0	0	0,75	0	0
H2SO4-PH9	2,97	5,82	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	0	0	4,26	0	3,75	0,63	0	0	0,98	0,35	0
H3PO4-PH2	0,66	1,19	0,55	0,16	0,00	0,41	3,07	0	0,49	4,79	5,6	9,88	0	0	1,71	0	3,6	1,43
H3PO4-PH5,5	1,23	1,94	0,45	0,00	0,00	0,63	4,04	0,23	0,49	5,36	0,57	14,35	0	0	0,6	0,76	1,57	0
H3PO4-PH7	1,75	2,70	0,00	0,00	0,00	0,80	5,36	0	0	5,92	0	16,41	0	0	0	0,83	0,46	0
H3PO4-PH9	0	2,85	0,00	0,00	0,00	0,00	2,01	0	0,74	4,58	0	6,49	0,65	0	0	1,05	0	0

(F: Fenol, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, , PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, ASO: Asetofenon semikarbazon, MİV: Metil izovanilat, A: Asetovanilon, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon, VA: Vanilik asit, PO: Pirogalol, SA: Şiringik asit, VLA: Vanilaktik asit.)

EK 102: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Normalize Matris

F	G	BA	K	SO	PHBAL	V	ASO	MİV	A	PHBA	S	HV	AS	VA	P	SA	VLA
0,69697	0,50324	1	0	0	0,525	0,753456	0	0	0,988462	0,758929	0,586888	0	0	1	0	1	0
0,525253	0,213823	0	0	0	0,8125	0,960829	0	0	0,534615	0	0,730648	0,794118	0	0	0	0	0
0,521886	0,196544	0	0	0	0,475	0,970046	0	0	1	0	0,78515	0	0	0	0	0,634204	0
0,781145	0,481641	0	0	0	0	0,304147	0	0	0,426923	0	0,167457	1	0	0	0	0	0
0,494949	0,300216	0,640449	0	0	0,4125	0,361751	0,327273	0,635135	0	0,575	0,351501	0	0	0,731343	0	0,726841	0,552448
0,787879	0,591793	0	0	1	0,925	0,917051	0	0,810811	0,634615	0	0,871248	0	1	0,094527	0,714286	0,111639	0
0,774411	0,526998	0	0	0	0,3375	0,645161	1	0	0,596154	0	0,516588	0,823529	0	0	0,714286	0	0
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0,076923	0	0	0,926471	0	0	0,933333	0,083135	0
0,222222	0	0,617978	1	0	0,5125	0,47235	0	0,662162	0,280769	1	0,484202	0	0	0,850746	0	0,855107	1
0,414141	0,161987	0,505618	0	0	0,7875	0,695853	0,418182	0,662162	0,5	0,101786	0,837283	0	0	0,298507	0,72381	0,372922	0
0,589226	0,326134	0	0	0	1	1	0	0	0,715385	0	1	0	0	0	0,790476	0,109264	0
0	0,358531	0	0	0	0	0,228111	0	1	0,2	0	0,21643	0,955882	0	0	1	0	0

F: Fenol, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, , PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, ASO: Asetofenon semikarbazon, MİV: Metil izovanilat, A: Asetovanilon, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon, VA: Vanilik asit, PO: Pirogalol, SA: Şiringik asit, VLA: Vanilaktik asit.)

EK 103: Gri İlişkisel Analiz- Farklı Asitlerin Etkisi-GC-MS-PT-Mutlak Değerler Tablosu

F	G	BA	K	SO	PHBAL	V	ASO	MİV	A	PHBA	S	HV	AS	VA	P	SA	VLA
0,30303	0,49676	0	1	1	0,475	0,246544	1	1	0,011538	0,241071	0,413112	1	1	0	1	0	1
0,474747	0,786177	1	1	1	0,1875	0,039171	1	1	0,465385	1	0,269352	0,205882	1	1	1	1	1
0,478114	0,803456	1	1	1	0,525	0,029954	1	1	0	1	0,21485	1	1	1	1	0,365796	1
0,218855	0,518359	1	1	1	1	0,695853	1	1	0,573077	1	0,832543	0	1	1	1	1	1
0,505051	0,699784	0,359551	1	1	0,5875	0,638249	0,672727	0,364865	1	0,425	0,648499	1	1	0,268657	1	0,273159	0,447552
0,212121	0,408207	1	1	0	0,075	0,082949	1	0,189189	0,365385	1	0,128752	1	0	0,905473	0,285714	0,888361	1
0,225589	0,473002	1	1	1	0,6625	0,354839	0	1	0,403846	1	0,483412	0,176471	1	1	0,285714	1	1
0	0	1	1	1	1	1	1	1	0,923077	1	1	0,073529	1	1	0,066667	0,916865	1
0,777778	1	0,382022	0	1	0,4875	0,52765	1	0,337838	0,719231	0	0,515798	1	1	0,149254	1	0,144893	0
0,585859	0,838013	0,494382	1	1	0,2125	0,304147	0,581818	0,337838	0,5	0,898214	0,162717	1	1	0,701493	0,27619	0,627078	1
0,410774	0,673866	1	1	1	0	0	1	1	0,284615	1	0	1	1	1	0,209524	0,890736	1
1	0,641469	1	1	1	1	0,771889	1	0	0,8	1	0,78357	0,044118	1	1	0	1	1

F: Fenol, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, , PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, ASO: Asetofenon semikarbazon, MİV: Metil izovanilat, A: Asetovanilon, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon, VA: Vanilik asit, PO: Pirogalol, SA: Şiringik asit, VLA: Vanilaktik asit.)

EK 104: Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Veriler

	F	FS	G	BA	K	SO	MK	A	PHB A	V	AS	PHBAS	S	HV	AS	VA	VP	SA
PB-Kontrol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,84
PB-pH4-H ₃ PO ₄ -DM	0	0,53	12,32	0	1,35	0	0	0	0	16,57	10,84	0	0	0,97	0	2,78	6,56	0
PB-pH4-H ₃ PO ₄ -3V-DM	0	0,48	11,48	0	1,14	0	0,3	0	0	14,6	9,08	0	0	0,83	0	2,53	5,67	0
PT-Kontrol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4,33
PT-pH4-H ₃ PO ₄ -DM	0	6,26	5,23	4,19	0,38	0	0	0	0	6,76	5,19	7,39	12,14	0,34	0	1,08	0	1,91
PT-pH4-H ₃ PO ₄ -3V-DM	4,09	0,44	0,21	2,20	0	8,35	0	5,3	1,04	0,51	0	0	10,07	0	13,89	0	0	0

(F: Fenol, FS: Fenol-2-tms, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, MK: 3-metil kateşol , A:Asetovanilon, PHBA: : p-hidroksibenzoik asit, V: Vanilin, AS:Asetovanilon-tms, PHBAS: p-hidroksibenzoik asit-tms, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon ,VA: Vanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, SA: Şiringik asit.)

EK 105: Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Normalize Matris

F	FS	G	BA	K	SO	MK	A	PHBA	V	AS	PHBAS	S	HV	AS	VA	VP	SA
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
0	0,084665	1	0	1	0	0	0	0	1	1	0	0	1	0	1	1	0
0	0,076677	0,931818	0	0,844444	0	1	0	0	0,88111	0,837638	0	0	0,85567	0	0,910072	0,864329	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,894628
0	1	0,424513	1	0,281481	0	0	0	0	0,407966	0,478782	1	1	0,350515	0	0,388489	0	0,394628
1	0,070288	0,017045	0,52506	0	1	0	1	1	0,030779	0	0	0,829489	0	1	0	0	0

(F: Fenol, FS: Fenol-2-tms, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, MK: 3-metil kateşol , A:Asetovanilon, PHBA: : p-hidroksibenzoik asit, V: Vanilin, AS:Asetovanilon-tms, PHBAS: p-hidroksibenzoik asit-tms, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon ,VA: Vanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, SA: Şiringik asit.)

EK 106: Gri İlişkisel Analiz-Adaptör ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Mutlak Değerler Tablosu

F	FS	G	BA	K	SO	MK	A	4-HBA	V	AS	4-HBAS	S	HV	AS	VA	VP	SA
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0
1	0,915335	0	1	0	1	1	1	1	0	0	1	1	0	1	0	0	1
1	0,923323	0,068182	1	0,155556	1	0	1	1	0,11889	0,162362	1	1	0,14433	1	0,089928	0,135671	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,105372
1	0	0,575487	0	0,718519	1	1	1	1	0,592034	0,521218	0	0	0,649485	1	0,611511	1	0,605372
0	0,929712	0,982955	0,47494	1	0	1	0	0	0,969221	1	1	0,170511	1	0	1	1	1

(F: Fenol, FS: Fenol-2-tms, G: Gayakol, BA: Benzoik asit, K: Kateşol, SO: Şiringol, MK: 3-metil kateşol , A:Asetovanilon, 4-HBA: : 4-hidroksibenzoik asit, V: Vanilin, AS:Asetovanilon-tms, 4-HBAS: 4-hidroksibenzoik asit-tms, S: Şiringaldehit, HV: Homovanilil alkol, AS: Asetoşiringon ,VA: Vanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, SA: Şiringik asit.)

EK 107: Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Veriler

	G	K	PHBAL	V	SIA	A	HV	VA	HVA	VP	VAA	VLA	FEA
PB-Kontrol	1,46	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,08	0,00	0,00	0,00
PB-pH2-HCl-Kontrol	1,22	0,46	0,05	3,15	0,13	2,62	0,45	2,09	0,13	2,78	0,13	0,69	0,35
PB-pH2-HCl- (+0,5V)	0,21	0,29	0,08	2,87	0,16	2,43	0,45	2,49	0,10	3,02	0,12	0,70	0,45
PB-pH2-HCl- (+1V)	0,89	1	0,15	5,62	0,25	4,20	0,77	3,60	0,23	4,45	0,20	1,41	0,59
PB-pH2-HCl- (+1,5V)	0,45	0,53	0,11	4,67	0,23	3,73	0,66	3,22	0,09	4,27	0,16	0,95	0,55
PB-pH2-HCl- (+2V)	0,67	0,55	0,09	4,57	0,20	3,49	0,57	2,84	0,05	3,70	0,14	0,74	0,49
PB-pH2-HCl- (-0,5V)	0,43	0,46	0,05	2,89	0,16	2,56	0,45	2,34	0,17	2,91	0,11	0,72	0,37
PB-pH2-HCl- (-1V)	0,65	0,61	0,09	4,03	0,18	3,45	0,60	3,16	0,08	4,25	0,14	0,94	0,47
PB-pH2-HCl- (-1,5V)	0,58	0,66	0,07	3,56	0,12	2,82	0,52	2,97	0,14	3,93	0,14	0,96	0,39
PB-pH2-HCl- (-2V)	0,35	0,45	0,07	3,23	0,14	2,52	0,44	2,42	0,12	3,00	0,11	0,77	0,31

(G: Gayakol, K: Kateşol, p-HBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, A:Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, HVA: Homovanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, VAA: Vanilasetik asit, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

EK 108: Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Normalize Matris

	G	K	PHBAL	V	SIA	A	HV	VA	HVA	VP	VAA	VLA	FEA
PB-Kontrol	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,778443	0	0	0
PB-pH2-HCl-Kontrol	0,808	0,46	0,333333	0,560498	0,52	0,62381	0,584416	0,580556	0,565217	0	0,65	0,489362	0,59322
PB-pH2-HCl- (+0,5V)	0	0,29	0,533333	0,510676	0,64	0,578571	0,584416	0,691667	0,434783	0,143713	0,6	0,496454	0,762712
PB-pH2-HCl- (+1V)	0,544	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PB-pH2-HCl- (+1,5V)	0,192	0,53	0,733333	0,830961	0,92	0,888095	0,857143	0,894444	0,391304	0,892216	0,8	0,673759	0,932203
PB-pH2-HCl- (+2V)	0,368	0,55	0,6	0,813167	0,8	0,830952	0,74026	0,788889	0,217391	0,550898	0,7	0,524823	0,830508
PB-pH2-HCl- (-0,5V)	0,176	0,46	0,333333	0,514235	0,64	0,609524	0,584416	0,65	0,73913	0,077844	0,55	0,510638	0,627119
PB-pH2-HCl- (-1V)	0,352	0,61	0,6	0,717082	0,72	0,821429	0,779221	0,877778	0,347826	0,88024	0,7	0,666667	0,79661
PB-pH2-HCl- (-1,5V)	0,296	0,66	0,466667	0,633452	0,48	0,671429	0,675325	0,825	0,608696	0,688623	0,7	0,680851	0,661017
PB-pH2-HCl- (-2V)	0,112	0,45	0,466667	0,574733	0,56	0,6	0,571429	0,672222	0,521739	0,131737	0,55	0,546099	0,525424

(G: Gayakol, K: Kateşol, PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, HVA: Homovanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, VAA: Vanilasetik asit, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

EK 109: Gri İlişkisel Analiz-Güç Kaynağı ile Yapılan Ön Denemelerin Etkisi- GC-MS-Mutlak Değerler Tablosu

	G	K	PHBAL	V	SIA	A	HV	VA	HVA	VP	VAA	VLA	FEA
PB-Kontrol	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0,221557	1	1	1
PB-pH2-HCl-Kontrol	0,192	0,54	0,666667	0,439502	0,48	0,37619	0,415584	0,419444	0,434783	1	0,35	0,510638	0,40678
PB-pH2-HCl- (+0,5V)	1	0,71	0,466667	0,489324	0,36	0,421429	0,415584	0,308333	0,565217	0,856287	0,4	0,503546	0,237288
PB-pH2-HCl- (+1V)	0,456	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PB-pH2-HCl- (+1,5V)	0,808	0,47	0,266667	0,169039	0,08	0,111905	0,142857	0,105556	0,608696	0,107784	0,2	0,326241	0,067797
PB-pH2-HCl- (+2V)	0,632	0,45	0,4	0,186833	0,2	0,169048	0,25974	0,211111	0,782609	0,449102	0,3	0,475177	0,169492
PB-pH2-HCl- (-0,5V)	0,824	0,54	0,666667	0,485765	0,36	0,390476	0,415584	0,35	0,26087	0,922156	0,45	0,489362	0,372881
PB-pH2-HCl- (-1V)	0,648	0,39	0,4	0,282918	0,28	0,178571	0,220779	0,122222	0,652174	0,11976	0,3	0,333333	0,20339
PB-pH2-HCl- (-1,5V)	0,704	0,34	0,533333	0,366548	0,52	0,328571	0,324675	0,175	0,391304	0,311377	0,3	0,319149	0,338983
PB-pH2-HCl- (-2V)	0,888	0,55	0,533333	0,425267	0,44	0,4	0,428571	0,327778	0,478261	0,868263	0,45	0,453901	0,474576

(G: Gayakol, K: Kateşol, PHBAL: : p-hidroksibenzaldehit, V: Vanilin, SIA: Sinamik asit, A: Asetovanilon, HV: Homovanilil alkol, VA: Vanilik asit, HVA: Homovanilik asit, VP: 3-vanilpropanol, VAA: Vanilasetik asit, VLA: Vanilaktik asit, FEA: Ferulik asit.)

EK 110: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları- Veriler

		PA	PHBA	KA	SA	V	S
KK:EG	Kontrol	0,561	0,131	0,41	4,531	0	2,419
	2 tarama	0,103	1,257	0,098	3,825	1,289	60,989
	5 tarama	0,079	0,258	0,686	0,836	1,279	10,965
	12 tarama	0,12	1,258	0,621	3,333	2,114	80,196
	25 tarama	0,081	1,186	0,742	3,528	1,066	50,358
	50 tarama	0,063	0,145	0,889	0	1,02	7,838
	80 tarama	0	0,559	0,428	0,662	3,73	159,262
	100 tarama	0,25	0,103	3,906	0,912	0,073	0,18
KK:LA	Kontrol	0,039	0,607	0,167	2,289	2,863	108,743
	2 tarama	0	0,747	0	4,062	5,652	203,545
	5 tarama	0	0,815	0,653	4,81	6,182	234,027
	12 tarama	0	0,725	0	2,02	5,543	170,569
	25 tarama	0	0,132	0,798	0,106	0	157,31
	50 tarama	0	0,449	0	0,103	0	27,944
	80 tarama	0	0,745	0,321	0,316	0	167,722
	100 tarama	0,043	1,114	0,342	1,884	4,78	42,096
LA:PR	Kontrol	0,165	0,476	2,589	2,072	4,978	51,479
	2 tarama	0,266	0,326	2,767	2,363	5,827	45,479
	5 tarama	0,185	0,485	2,897	2,391	6,154	46,373
	12 tarama	0,199	0,485	2,936	2,385	6,027	47,615
	25 tarama	0,2	0,697	8,951	2,315	6,289	43,307
	50 tarama	0,234	0,619	8,819	2,336	6,428	43,024
	80 tarama	0,25	0,697	8,797	2,628	5,881	43,81
	100 tarama	0,185	0,709	8,534	2,764	6,831	43,578

(PA: Protokateşik asit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit.)

EK 111: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları-Normalize Matris

	PA	PHBA	KA	SA	V	S
KK:EG-Kontrol	1	0,024242	0,045805	0,941996	0	0,009575
KK:EG-2 tarama	0,183601	0,999134	0,010948	0,795218	0,188699	0,260038
KK:EG-5 tarama	0,14082	0,134199	0,076639	0,173805	0,187235	0,04612
KK:EG-12 tarama	0,213904	1	0,069378	0,692931	0,309472	0,342172
KK:EG-25 tarama	0,144385	0,937662	0,082896	0,733472	0,156053	0,214576
KK:EG-50 tarama	0,112299	0,036364	0,099319	0	0,149319	0,032748
KK:EG-80 tarama	0	0,394805	0,047816	0,13763	0,54604	0,680282
KK:EG-100 tarama	0,445633	0	0,436376	0,189605	0,010687	0
KK:LA-Kontrol	0,069519	0,436364	0,018657	0,475884	0,419119	0,464248
KK:LA-2 tarama	0	0,557576	0	0,844491	0,827404	0,86965
KK:LA-5 tarama	0	0,61645	0,072953	1	0,904992	1
KK:LA-12 tarama	0	0,538528	0	0,419958	0,811448	0,728635
KK:LA-25 tarama	0	0,025108	0,089152	0,022037	0	0,671935
KK:LA-50 tarama	0	0,299567	0	0,021414	0	0,118727
KK:LA-80 tarama	0	0,555844	0,035862	0,065696	0	0,71646
KK:LA-100 tarama	0,076649	0,875325	0,038208	0,391684	0,699751	0,179245
LA:PR-Kontrol	0,294118	0,322944	0,289241	0,430769	0,728737	0,21937
LA:PR-2 tarama	0,474153	0,193074	0,309127	0,491268	0,853023	0,193712
LA:PR-5 tarama	0,329768	0,330736	0,323651	0,497089	0,900893	0,197535
LA:PR-12 tarama	0,354724	0,330736	0,328008	0,495842	0,882301	0,202846
LA:PR-25 tarama	0,356506	0,514286	1	0,481289	0,920656	0,184424
LA:PR-50 tarama	0,417112	0,446753	0,985253	0,485655	0,941004	0,183214
LA:PR-80 tarama	0,445633	0,514286	0,982795	0,546362	0,860928	0,186575
LA:PR-100 tarama	0,329768	0,524675	0,953413	0,574636	1	0,185583

(PA: Protokatesik asit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit.)

EK 112: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Farklı Tarama Sayıları-Mutlak Değerler Tablosu

	PA	PHBA	KA	SA	V	S
KK:EG-Kontrol	0	0,975758	0,954195	0,058004	1	0,990425
KK:EG-2 tarama	0,816399	0,000866	0,989052	0,204782	0,811301	0,739962
KK:EG-5 tarama	0,85918	0,865801	0,923361	0,826195	0,812765	0,95388
KK:EG-12 tarama	0,786096	0	0,930622	0,307069	0,690528	0,657828
KK:EG-25 tarama	0,855615	0,062338	0,917104	0,266528	0,843947	0,785424
KK:EG-50 tarama	0,887701	0,963636	0,900681	1	0,850681	0,967252
KK:EG-80 tarama	1	0,605195	0,952184	0,86237	0,45396	0,319718
KK:EG-100 tarama	0,554367	1	0,563624	0,810395	0,989313	1
KK:LA-Kontrol	0,930481	0,563636	0,981343	0,524116	0,580881	0,535752
KK:LA-2 tarama	1	0,442424	1	0,155509	0,172596	0,13035
KK:LA-5 tarama	1	0,38355	0,927047	0	0,095008	0
KK:LA-12 tarama	1	0,461472	1	0,580042	0,188552	0,271365
KK:LA-25 tarama	1	0,974892	0,910848	0,977963	1	0,328065
KK:LA-50 tarama	1	0,700433	1	0,978586	1	0,881273
KK:LA-80 tarama	1	0,444156	0,964138	0,934304	1	0,28354
KK:LA-100 tarama	0,923351	0,124675	0,961792	0,608316	0,300249	0,820755
LA:PR-Kontrol	0,705882	0,677056	0,710759	0,569231	0,271263	0,78063
LA:PR-2 tarama	0,525847	0,806926	0,690873	0,508732	0,146977	0,806288
LA:PR-5 tarama	0,670232	0,669264	0,676349	0,502911	0,099107	0,802465
LA:PR-12 tarama	0,645276	0,669264	0,671992	0,504158	0,117699	0,797154
LA:PR-25 tarama	0,643494	0,485714	0	0,518711	0,079344	0,815576
LA:PR-50 tarama	0,582888	0,553247	0,014747	0,514345	0,058996	0,816786
LA:PR-80 tarama	0,554367	0,485714	0,017205	0,453638	0,139072	0,813425
LA:PR-100 tarama	0,670232	0,475325	0,046587	0,425364	0	0,814417

(PA: Protokatesik asit, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit.)

EK 113: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama-Veriler

	SHA	FA	PA	KH	PHBA	VA	KA	SA	V	S	G
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L	361,6	6,21	0,54	4,12	150,10	4,94	0,51	8,83	12,17	20,73	17,7
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-1saat	238,35	8,04	0,58	4,19	149,85	5,06	0,57	9,00	12,73	20,80	14,02
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-2saat	221,7	6,98	0,55	3,73	149,72	4,29	0,55	8,99	12,51	19,84	11,97
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-3saat	185,64	10,96	0,39	3,04	113,38	3,31	0,40	6,71	9,76	15,58	12,71
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-4saat	0	7,21	0,57	3,86	149,91	4,27	0,49	8,90	13,36	19,80	16,4
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-5saat	0	5,95	0,42	3,28	118,94	4,36	0,38	7,15	10,91	15,98	12,88
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-6saat	0	6,38	0,65	3,63	149,68	5,15	0,48	9,04	14,02	20,76	16,68
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-7saat	0	8,31	0,57	3,68	149,86	5,15	0,31	8,83	14,61	20,21	15,49
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-8saat	0,000	7,110	0,540	3,970	149,990	5,230	0,530	8,990	14,970	20,230	17,190
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L	0	20,59	0,00	0,00	0,39	8,42	0,55	0,05	19,85	0,64	9,45
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-1saat	0	20,84	0,00	0,00	0,41	7,95	0,63	0,15	19,97	0,86	10,27
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-2saat	0	21,47	0,00	0,00	0,35	7,91	0,56	0,07	19,78	0,79	9,29
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-3saat	0	20,48	0,00	0,00	0,35	7,77	0,55	0,05	19,87	0,89	8,58
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-4saat	0	20,63	0,00	0,00	0,35	7,74	0,51	0,06	19,68	0,89	8,53
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-5saat	0	19,40	0,00	0,00	0,37	7,79	0,42	0,06	19,33	0,55	7,76
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-6saat	0	21,12	0,00	0,00	0,36	7,74	0,42	0,07	19,06	0,54	7,15
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-7saat	0	19,39	0,00	0,00	0,34	7,86	0,47	0,05	19,96	0,74	8,27
LA-PR-PB-pH9-H2SO4-10g/L-8saat	0	20,31	0,00	0,00	0,37	8,02	0,51	0,00	20,16	0,86	8,46

(SHA: Şikimik asit, FA: Fumarik asit, PA: Protokateşik asit, KH: Kateşin hidrat, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, VA: Vanilik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, G: Gayakol)

EK 114: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama-Normalize Matris

	SHA	FA	PA	KH	PHBA	VA	KA	SA	V	S	G
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L	1	0,016753	0,830769	0,983294	1	0,318982	0,625	0,97677	0,231731	0,996545	1
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-1saat	0,659154	0,134665	0,892308	1	0,998331	0,342466	0,8125	0,995575	0,285577	1	0,651185
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-2saat	0,613108	0,066366	0,846154	0,890215	0,997463	0,191781	0,75	0,994469	0,264423	0,952616	0,456872
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-3saat	0,513385	0,322809	0,6	0,725537	0,754808	0	0,28125	0,742257	0	0,742349	0,527014
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-4saat	0	0,081186	0,876923	0,921241	0,998731	0,187867	0,5625	0,984513	0,346154	0,950642	0,876777
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-5saat	0	0	0,646154	0,782816	0,791934	0,205479	0,21875	0,790929	0,110577	0,762093	0,543128
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-6saat	0	0,027706	1	0,866348	0,997196	0,360078	0,53125	1	0,409615	0,998026	0,903318
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-7saat	0	0,152062	0,876923	0,878282	0,998397	0,360078	0	0,97677	0,466346	0,970879	0,790521
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-8saat	0	0,074742	0,830769	0,947494	0,999265	0,375734	0,6875	0,994469	0,500962	0,971866	0,951659
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L	0	0,943299	0	0	0,000334	1	0,75	0,005531	0,970192	0,004936	0,218009
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-1saat	0	0,959407	0	0	0,000467	0,908023	1	0,016593	0,981731	0,015795	0,295735
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-2saat	0	1	0	0	6,68E-05	0,900196	0,78125	0,007743	0,963462	0,01234	0,202844
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-3saat	0	0,936211	0	0	6,68E-05	0,872798	0,75	0,005531	0,972115	0,017275	0,135545
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-4saat	0	0,945876	0	0	6,68E-05	0,866928	0,625	0,006637	0,953846	0,017275	0,130806
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-5saat	0	0,866624	0	0	0,0002	0,876712	0,34375	0,006637	0,920192	0,000494	0,05782
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-6saat	0	0,977448	0	0	0,000134	0,866928	0,34375	0,007743	0,894231	0	0
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-7saat	0	0,865979	0	0	0	0,890411	0,5	0,005531	0,980769	0,009872	0,106161
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-8saat	0	0,925258	0	0	0,0002	0,921722	0,625	0	1	0,015795	0,124171

(SHA: Şikimik asit, FA: Fumarik asit, PA: Protokateşik asit, KH: Kateşin hidrat, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, VA: Vanilik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, G: Gayakol)

EK 115: Gri İlişkisel Analiz-Elektrokimyasal Analizler- Uzun Süreli Tarama-Mutlak Değerler Tablosu

	SHA	FA	PA	KH	PHBA	VA	KA	SA	V	S	G
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L	0	0,983247	0,169231	0,016706	0	0,681018	0,375	0,02323	0,768269	0,003455	0
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-1saat	0,340846	0,865335	0,107692	0	0,001669	0,657534	0,1875	0,004425	0,714423	0	0,348815
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-2saat	0,386892	0,933634	0,153846	0,109785	0,002537	0,808219	0,25	0,005531	0,735577	0,047384	0,543128
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-3saat	0,486615	0,677191	0,4	0,274463	0,245192	1	0,71875	0,257743	1	0,257651	0,472986
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-4saat	1	0,918814	0,123077	0,078759	0,001269	0,812133	0,4375	0,015487	0,653846	0,049358	0,123223
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-5saat	1	1	0,353846	0,217184	0,208066	0,794521	0,78125	0,209071	0,889423	0,237907	0,456872
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-6saat	1	0,972294	0	0,133652	0,002804	0,639922	0,46875	0	0,590385	0,001974	0,096682
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-7saat	1	0,847938	0,123077	0,121718	0,001603	0,639922	1	0,02323	0,533654	0,029121	0,209479
LA-PR-PT-Kontrol-10g/L-8saat	1	0,925258	0,169231	0,052506	0,000735	0,624266	0,3125	0,005531	0,499038	0,028134	0,048341
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L	1	0,056701	1	1	0,999666	0	0,25	0,994469	0,029808	0,995064	0,781991
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-1saat	1	0,040593	1	1	0,999533	0,091977	0	0,983407	0,018269	0,984205	0,704265
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-2saat	1	0	1	1	0,999933	0,099804	0,21875	0,992257	0,036538	0,98766	0,797156
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-3saat	1	0,063789	1	1	0,999933	0,127202	0,25	0,994469	0,027885	0,982725	0,864455
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-4saat	1	0,054124	1	1	0,999933	0,133072	0,375	0,993363	0,046154	0,982725	0,869194
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-5saat	1	0,133376	1	1	0,9998	0,123288	0,65625	0,993363	0,079808	0,999506	0,94218
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-6saat	1	0,022552	1	1	0,999866	0,133072	0,65625	0,992257	0,105769	1	1
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-7saat	1	0,134021	1	1	1	0,109589	0,5	0,994469	0,019231	0,990128	0,893839
LA-PR-PB-pH9-H ₂ SO ₄ -10g/L-8saat	1	0,074742	1	1	0,9998	0,078278	0,375	1	0	0,984205	0,875829

(SHA: Şikimik asit, FA: Fumarik asit, PA: Protokateşik asit, KH: Kateşin hidrat, PHBA: p-hidroksibenzoik asit, VA: Vanilik asit, KA: Kafeik asit, SA: Şiringik asit, V: Vanilin, S: Şiringaldehit, G: Gayakol)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı :

Doğum Yeri ve Tarihi :

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi :

Yüksek Lisans Öğrenimi :

Bildiği Yabancı Diller :

Bilimsel Faaliyet/Yayınlar :

Aldığı Ödüller :

İş Deneyimi

Stajlar :

ti

Projeler ve Kurs Belgeleri : .

Çalıştığı Kurumlar

:

İletişim

E-Posta Adresi

:

Tarih

: