



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



LİGNOSELÜLOZİK GIDA ATIKLARINDAN HMF ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞE MUSLU

HAZİRAN 2021
GÜMÜŞHANE

**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

LİGNOSELÜLOZİK GIDA ATIKLARINDAN HMF ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe MUSLU

**Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
“Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı”
Yüksek Lisans Programında Kabul Edilen Tezdir.**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27.05.2021

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 16.06.2021

HAZİRAN 2021

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda tezin yazımına ait kurallara uygun olarak hazırladığım “***Lignoselülozik Gıda Atıklarından HMF Üretimi***” isimli yüksek lisans tezi çalışmasında; söz konusu tüm bilgi ve belgeleri genel akademik kurallara göre elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 27/05/2021

Ayşe MUSLU

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİGNOSELÜLOZİK GIDA ATIKLARINDAN HMF ÜRETİMİ

Ayşe MUSLU

Gümüşhane Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

2021, 69 sayfa

Bu çalışmada, ülkemizde daha çok yakacak ve/veya hayvan yemi olarak kullanılan lignoselülozik gıda atıkları olan fındık kabuğu ve çay atıklarından Hidroksimetil Furfural(HMF) elde edilmesi amaçlanmıştır. Ham selüloz, fındık kabuğu ve çay atıklarından TS ISO 15598'e göre elde edilmiştir. Elde edilen selüloz, basınç reaktörü, ohmik ısıtma sistemi ve mikrodalga destekli ısıtma olmak üzere üç farklı ısıtma sisteminin kullanıldığı asit hidroliz yöntemi ile şekere indirgenmiştir.

HMF'yi üretmek için önce asit hidroliz yöntemi ve ardından katalizörlü organik çözücü sistemleri kullanıldı. Yöntemde en yüksek verim, selüloz esaslı materyalin otoklavda %4 H₂SO₄ çözeltisi içinde şekere indirgenmesi ve şekerce zengin karışımın NaCl ile doyurulduktan sonra CrCl₃.6H₂O katalizörü kullanılarak 131°C'de 1 saat süre sonunda elde

edilmiştir. En yüksek HMF verimi sırasıyla %8.6 ve %6.7 oranında asit hidroliz yöntemi ile çay atığından ve fındık kabuğundan elde edilen selülozdan elde edilmiştir.

HMF üretimi için ikinci yöntemde DMA-LiCl ve DMA-NaCl kullanılarak iki farklı organik çözücü sistemi uygulandı. En etkili sonuç, selülozun DMA-NaCl/[EMIM]Cl solvent sisteminde 50 °C'de 24 saat tutulması ve ardından bunun HCl ve CrCl₃.6H₂O katalizörü ile 131°C'de 2 saat katalize edilmesiyle elde edilmiştir. Çay atığı ve fındık kabuğundan elde edilen selülozdan organik çözücü sistemi yöntemiyle sentezlenen HMF verimleri sırasıyla %5.7 ve %3.1'dir.

Bu yöntemlerden elde edilen HMF, kolon kromatografisiyle saflaştırıldı ve yapısı FT-IR ve NMR ile aydınlatıldı. HPLC-UV ile saflık kontrolünde $\geq$ %98.0 saflıkta HMF elde edildiği belirlendi.

Ülkemiz fındık ve çay üretiminde dünya çapında önemli bir üretim potansiyeline sahiptir. Tez, bu ürünlerden arta kalan fındık kabuğu ve çay atıklarından HMF üretimi ve saflaştırma yöntemini sunmaktadır. Ayrıca, farklı gıda atıklarının değerli kimyasalların oluşumu için alternatif kaynak olarak kullanılabileceğini de göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: HMF, Saflaştırma yöntemi, Lignoselülozik gıda atıkları, Fındık kabuğu ve Çay atığı

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION OF HMF FROM LIGNOCELLULOSIC FOOD WASTES

Ayşe MUSLU

Gümüşhane University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Food Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ

2021, 69 pages

In this study, it was aimed to obtain Hydroxymethylfurfural (HMF) from hazelnut shell and tea wastes, which are lignocellulosic food wastes, which are mostly used as fuel and/or animal feed in our country. The crude cellulose was obtained from hazelnut shell and tea wastes according to TS ISO 15598. The produced was reduced to sugar by acid hydrolysis method in which three different heating systems were used as pressure reactor, ohmic heating system and microwave-assisted heating.

Firstly, the acid hydrolysis method and then catalyst organic solvent systems were used to fabricate HMF. In the method, the highest efficiency was obtained by reducing the cellulose-based material to sugar in an autoclave in 4% of H₂SO₄ solution and after saturating the sugar-rich mixture with NaCl, using CrCl₃.6H₂O catalyst for 1 hour at 131°C.

The highest yield of 8.6 % and 6.7 % of HMF was obtained of cellulose obtained from tea waste and hazelnut shell by the acid hydrolysis method, respectively.

Following, two different organic solvent system were applied, using DMA-LiCl and DMA-NaCl to fabricate HMF in the second method. The most effective result was accomplished via keeping the cellulose in DMA-NaCl/[EMIM]Cl solvent system at 50 °C for 24 hours and then catalyzing this with HCl and $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ catalysts in 131 °C for 2 hours. HMF yields synthesized from cellulose obtained from tea waste and hazelnut shell in the organic solvent system method were 5.7 % and 3.1%, respectively.

The HMF obtained from this methods was purified by the column chromatography, and its structure elucidated by FT-IR and NMR. It was determined ≥ 98.0 % purity HMF in the purity control with HPLC-UV.

Our country has significant production potential in hazelnut and tea production worldwide. The thesis presents the HMF production and purification method from hazelnut shell and tea wastes left over from these products. Also, it shows that the different food wastes can use as alternative sources for the formation of valuable chemicals.

Keywords: HMF, Purification method, Lignocellulosic food wastes, Hazelnut shell and Tea waste

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman yanımda olan başta danışman hocam sayın Doç. Dr. Osman ÜÇÜNCÜ'ye ve tez çalışmamı yürütebilmem konusunda göstermiş olduğu anlayış ve değerli yorumları ile tezimi şekillendirmemde yardımcı olan sayın hocam Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya tezime katkılarından dolayı teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Tüm eğitim ve öğrenim yaşamım süresince büyük bir sabır ve anlayışla bana destek olan, gücünü ve imkânlarını her zaman bana sağlayan aileme teşekkür ederim.

Ayşe MUSLU
Gümüşhane, 2021

İÇİNDEKİLER

	<u>SayfaNo</u>
ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Gıda Atıkları.....	2
1.2.1. Lignoselülozik Gıda Atıkları	2
1.2.2. Fındık Kabuğu	5
1.2.3. Çay Atığı	5
1.3. HMF (Hidroksimetilfurfural)	6
1.3.1. HMF Sentezi.....	8
1.3.2. Heksozlardan HMF Sentezi.....	9
1.3.3. Selülozdan HMF Sentezi	10
1.4. HMF ve Türevlerinin Kullanım Alanları.....	11
1.5. Ekstraksiyon	13
1.5.1. Katı- Sıvı Ekstraksiyon	14
1.5.2. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon	14
1.5.3. Vurgulu Elektrik Alanı Yöntemiyle Ekstraksiyon	15
1.5.4. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon	15

1.6.	Kromatografi	16
1.6.1.	Kromatogram.....	17
1.6.2.	İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)	17
1.6.3.	Gaz Kromatografisi (GC)	18
1.6.4.	Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)	18
1.6.5.	Kolon Kromatografisi.....	20
1.7.	Referans Standart Madde.....	20
1.8.	Selülozik Kaynaklardan HMF Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar	21
1.9.	Çalışmanın Amacı	23
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1.	Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	25
2.1.1.	Cihazlar.....	25
2.1.2.	Kimyasallar.....	25
2.2.	Çay Atığı ve Fındık Kabuğu Numunelerinin Hazırlanması	26
2.3.	Çay Atığı ve Fındık Kabuğu'ndan Ham Selüloz Eldesi.....	27
2.3.1.	Çözeltilerin Hazırlanması	28
2.3.2.	Ham Lif Tayini	28
2.4.	İnvert Şekerden HMF Sentezi	29
2.5.	Çay Atığı ve Fındık Kabuğu Selülozundan HMF Üretimi.....	31
2.5.1.	Selülozik Biyokütleden Asit Hidrolizi Yöntemi	31
2.5.2.	Selülozik Biyokütlenin Ohmik Isıtma Yöntemi ile Asit Hidrolizi	32
2.5.3.	Selülozik Biyokütlenin Mikrodalga Destekli Isıtma ile Asit Hidrolizi	34
2.5.4.	Selülozik Biyokütleden DMA Çözücüsünde HMF Sentezi Yöntemi	35
2.6.	HPLC-UV ile HMF Tayini.....	35
2.7.	Hesaplamalar	36
2.8.	HMF'nin Ekstraksiyonu	37
2.9.	Basıncılı Kolon Kromatografisi ile HMF'nin Standart Olarak Saflaştırılması .	39

3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
3.1.	Fındık Kabuğu ve Çay Atığının Ham Lif İçeriği ile ilgili Sonuçlar.....	43
3.2.	Fruktoz ve Glikoz'un HMF'ye Dönüşüm Sonuçları	44
3.3.	Asit Hidroliz Yöntemi ile HMF Sentezi Sonuçları	46
3.3.1.	% 4'lük Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi	46
3.3.2.	% 6'luk Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi	48
3.3.3.	Seyreltik Asit Çözeltisinde $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar..	49
3.4.	Selülozun Ohmik Yöntem Isıtma ile Asit Hidrolizi Sonucu HMF Üretimi.....	53
3.5.	Selülozun Mikrodalga Yöntem Isıtma ile Asit Hidrolizinden HMF Üretimi...	54
3.6.	DMA-LiCl, DMA-NaCl Çözücü Sistemleri İçinde HMF Üretimi	56
3.7.	Üretimi Yapılan HMF Bileşiğinin Ekstraksiyonu ve Saflaştırılmasına Ait Değerlendirmeler	58
3.8.	Üretimi Yapılan HMF'nin HPLC-UV Cihazında Saflık Kontrolü	59
3.9.	Elde Edilen HMF Bileşiğinin Spektroskopik Sonuçlarının Değerlendirilmesi.	60
4.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER	61
5.	KAYNAKLAR.....	63
6.	EKLER	70
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Selülozun kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).	3
Şekil 1.2.	Hemiselüloz kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).....	4
Şekil 1.3.	Lignin kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).	4
Şekil 1.4.	Hidroksimetilfurfural (HMF) Yapısı (Menegazzo vd., 2018).....	7
Şekil 1.5.	HMF'nin oluşum mekanizmasına ait iki farklı yol (Rosatella vd., 2011).....	8
Şekil 1.6.	Fruktozun asit katalizli HMF sentezi ve olası yan ürünler (Gomes vd., 2015)..	9
Şekil 1.7.	Selülozun asit katalizli HMF'ye dönüşüm mekanizması (Song vd., 2013; Sezgin, 2018).	10
Şekil 1.8.	HMF' den türetilen önemli kimyasallar (Wilson, 2014).....	12
Şekil 1.9.	HPLC şematik gösterimi (Miller ve Crowther, 2000; Miller, 2003).....	18
Şekil 1.10.	İşlenmemiş mısır koçanı ve çam talaşından sentezlenen HMF'nin işlem şemaları (Menegazzo vd., 2018).	22
Şekil 1.11.	Çalışmada kullanılacak yöntemin denklemi	24
Şekil 2.1.	İşlem görmemiş fındık kabukları ve çay atığı örnekleri.....	26
Şekil 2.2.	Öğütülüp elekten geçirilmiş fındık kabukları ve çay atığı	27
Şekil 2.3.	Geri soğutucu altında ham biyokütleden selüloz ekstraksiyonu	28
Şekil 2.4.	Doygun tuz çözeltisi içinde fruktoz.....	30
Şekil 2.5.	Rektörden çıkan çözeltiler	30
Şekil 2.6.	Selülozik biyokütlenin ön hidrolizi	31
Şekil 2.7.	Şekerce zengin biyokütleden HMF sentezi	32
Şekil 2.8.	Ohmik yöntem ile selülozik biyokütlenin hidrolizi.....	33
Şekil 2.9.	Ohmik yöntem ısıtma ile elde edilen çözeltiler.....	33
Şekil 2.10.	Mikrodalga yakma cihazı	34
Şekil 2.11.	Mikrodalga ısıtma ile selülozun glikoza hidrolizi	34
Şekil 2.12.	Selülozun organik çözücü içinde HMF'ye dönüşümü	35
Şekil 2.13.	Kalibrasyon eğrisi.....	37
Şekil 2.14.	Sıvı-sıvı ekstraksiyon	38
Şekil 2.15.	Ekstrakt içindeki etil asetatın buharlaştırılması.....	38
Şekil 2.16.	Kolon kromatografisinin uygulaması.....	39
Şekil 2.17.	Kolona madde yükleme	40

Şekil 2.18. Kolon kromatografisi sonrası toplanan ekstraktlar	40
Şekil 2.19. 8-13 arası birleştirilen ekstraktlar.....	41
Şekil 2.20. HMF'nin TLC'de tespiti ($R_f=0,28$)	41
Şekil 2.21. İkinci kolon kromatografisi uygulaması	42
Şekil 2.22. TLC'de ikinci kolon uygulaması sonrası HMF tespiti(etil asetat/hegzan 1:1)	42
Şekil 3.1. Birinci ve ikinci kolon kromatografisi uygulaması ile üretilen standart maddenin saflık durumları.....	58



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1.	Çay atığının bileşimi (%) (Gündoğdu, 2010).....	6
Tablo 1.2.	HMF'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Van Putten vd., 2013).....	7
Tablo 1.3.	Kromatografi türleri (Eser ve Dinçel, 2018).	16
Tablo 3.1.	Fındık kabukları ve çay atığının nem oranları (%)	43
Tablo 3.2.	Fındık kabukları ve çay atığının ham lif içeriği (%)	43
Tablo 3.3.	İnvert şekerden doymuş tuz çözeltileri ile elde edilen HMF miktarları(%) ...	44
Tablo 3.4.	%4 H ₂ SO ₄ çözeltisindeki selülozdan 1 saat sonunda elde edilen HMF verimleri (%).....	47
Tablo 3.5.	%6 H ₂ SO ₄ çözeltisindeki selülozdan 1 saat sonunda elde edilen HMF verimleri (%).....	49
Tablo 3.6.	CrCl ₃ .6H ₂ O kullanarak %4 asit çözeltisindeki selülozdan 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)	50
Tablo 3.7.	CrCl ₃ .6H ₂ O kullanarak %6 asit çözeltisindeki selülozdan 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)	52
Tablo 3.8.	4, %6 ve %10'luk asit çözeltileri kullanarak 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%).....	53
Tablo 3.9.	Selülozun ohmik ısıtma ile hidrolizinden 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%).....	54
Tablo 3.10.	Selülozun mikrodalga ısıtma ile hidrolizinden 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)	55
Tablo 3.11.	DMA-LiCl , DMA-NaCl çözücülerinde HMF sentezi.....	56
Tablo 3.12.	Standartlar ve Üretilen HMF'nin analiz sonuçları	59

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
CRM	: Sertifikalı Referans Madde
DMA	: N,N-Dimetilasetamid
DMF	: Dimetilfuran
DMSO	: Dimetil sülfoksit
[BMIM]Cl	: 1-butyl-3-methyl imidazolium chloride
[EMIM]Cl	: 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride
PMA	: Propilen Glikol Monometil Eter Asetat
DMTHF	: 2,5- dihidrometil tetrahidrofuran
EL	: Etil levulinat
EMF	: 5-etoksimetilfurfural
FDCA	: 2,5- furandikarboksilik asit
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
g	: Gram
mg	: Miligram
GC	: Gaz Kromatografisi (Gas Chromatography)
HMF	: Hidroksimetilfurfural
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
LLE	: Sıvı-sıvı Ekstraksiyon
MA	: Maleik anhidrit
mL	: Mililitre
MS	: Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry)
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
PEF	: Polietilen furanoat
RSM	: Referans Standart Madde
RT	: Gecikme Faktörü
SP	: Sabit Faz (Stable Phase)
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV-VIS	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi
VEA	: Vurgulu Elektrik Alanı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Genel olarak dünyanın birçok yerinde enerji ihtiyacı fosil yakıt kaynaklarından karşılanmaktadır. Petrol bazlı ürünler özellikle kimya endüstrinde ihtiyaç duyulan kimyasalların üretimi için stratejik kaynaklardır. Artan dünya nüfusu ve hızla gelişen sanayileşme ile birlikte enerjiye olan ihtiyacın gün geçtikçe artması bu kaynakları hızla tüketmektedir (Keçeci, 2018). Ülkemizde bu kaynaklar sınırlıdır ve dışa bağımlıdır. Artan enerji ihtiyacı göz önüne alınırsa, ülkemiz yakıt temini ve fiyat artışlarından ekonomik açıdan etkilenmektedir (Tozluoğlu vd., 2009). Ayrıca bu kaynakların işlenmesi sırasında çevresel risk faktörleri oluşmaktadır. Petrol ve petrol ürünlerinin üretimi sırasında açığa çıkan sera gazı atmosferde birikir ve bugün karşılaşılan küresel iklim değişikliği problemine sebep olmaktadır (Alkaşı, 2013). Dolayısıyla hem ekonomik hem de çevresel boyutu göz önüne alındığında yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi hızla artmaktadır (Sınağ vd., 2009; Salan ve Alma, 2014). Atıkların enerji üretiminde değerlendirilmesi, günümüzde araştırmalara konu olan son derece önemli bir süreçtir. Sanayinin gelişimi ve teknolojinin ilerlemesi, bizlerin yararına birçok ürün sunarken oluşan atıklar azımsanmayacak niceliktedir ve çevre için olumsuz durumlara yol açmaktadır (Salan ve Alma, 2014).

Ülkemizde fındık, badem, ceviz, çay gibi ürünlerin işlenmesi sırasında organik kökenli kabuk, lif, toz gibi atıklar oluşmaktadır. Ülkemiz bu gıda ürünlerinin üretimi bakımından önemli bir konuma sahip olması nedeniyle, fabrikalarda geri dönüşüme açık tonlarca biyokütle oluşmaktadır ve bu atıklar genellikle yakacak olarak değerlendirilmektedir (Salan ve Alma, 2014).

Günümüzde insanoğlu için üretilen gıdaların üçte birinin çöpe atıldığı göz önüne alındığında, gıda atıklarının ekonomik açıdan önemli kayıplara yol açtığı görülmektedir. Üretim zincirinde su, emek, zaman, ulaşım, depolama ve pişirme gibi büyük miktarda enerji de gıda üretiminde boşa harcanmaktadır. Öte yandan, gıda atıkları, yıllık olarak büyük miktarda enerji dağılımını temsil etmekte ve yüksek bir karbon ayak izine neden olmaktadır. Dolayısıyla bu atıkların geri dönüşümü hem ekonomik açıdan hem de çevre için sürdürülebilirliğin sağlanması adına son derece önemlidir (Menegazzo vd., 2018). Gıda atıklarının değerlendirilmesinde çok çeşitli yöntemler vardır. Bunlara depolama, hayvan yemine dönüştürme, kompostlama, değerli kimyasallara ve biyoyakıta dönüştürme örnekleri

verilebilir. Örneğin, yağ sanayiinde atık yağların değerlendirilmesine ilişkin uygulamada, bu atıkların biyoyakıt üretiminde kullanılması sağlanmaktadır (Güneş vd., 2014). Bileşiminde yüksek protein ve yağ asitleri var olan gıda atıkları hidrojen, etanol ve metan üretimi yönünden daha avantajlı bir seçenek olarak değerlendirilmektedir (Genç, 2011).

Çok yönlü, yüksek potansiyele sahip olan HMF(5-hidroksimetil furfural) bileşiği, özellikle kimyasal üretim sektöründe çok fazla uygulama alanına sahiptir. HMF gibi furan türevlerinin gelecekte önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olması beklenmektedir. ABD Enerji Bakanlığı tarafından en iyi 12 platform kimyasalı arasında gösterilmektedir (Putten vd., 2013; Heo vd., 2019; Rosatella vd. 2011).

HMF esas olarak glikoz, fruktoz gibi monosakkaritlerden kolaylıkla elde edilmektedir. HMF'nin piyasa fiyatı hammadde maliyetine karşı oldukça duyarlı olduğundan, fruktozun atık türevli bir alternatifi ile değiştirilmesi, işlemi daha ekonomik yapabileceği düşünülmektedir (Menegazzo vd. 2018). Hem ticari hem de sürdürülebilirliğin sağlanması için yenilebilir ürünlerden ziyade lignoselülozik biyokütleden HMF üretimine odaklanılması gerekmektedir (Eminov vd. 2016). Yenilemez gıda dışı kaynaklardan daha ucuza elde edilmesi nedeniyle atıklar umut verici kaynaklar haline gelmektedir. HMF sentezi, sulu ve asidik bir çözeltide hidroliz yöntemi ile yüksek sıcaklık ve yüksek basınca dayanan bir sistemi gerektirmektedir. (Binder ve Raines, 2009).

1.2. Gıda Atıkları

1.2.1. Lignoselülozik Gıda Atıkları

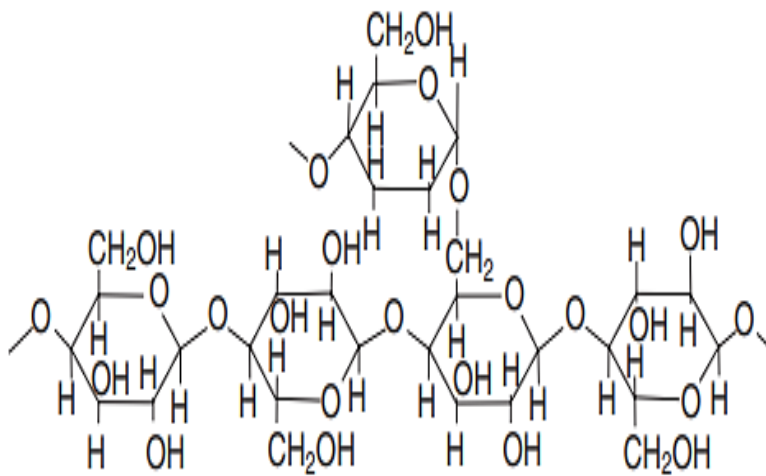
Lignoselüloz; ana bileşenleri toplam kütlenin % 30-50'si selüloz, % 20-40'ı hemiselüloz, geriye kalan % 15-25'i polifenolik ligninden oluşan, ağaç ve bitkilere sertlik veren bir biyopolimerdir (Wilson ve Lee, 2014).

Lignoselülozik biyokütle, doğada bol miktarda bulunması, gıda maddesi olarak insanlar tarafından tüketilmemesi ve çevre dostu oluşu kimyasal ürünlerin üretiminde değerlendirilmesi bakımından uygun bir kaynaktır (Özsel, 2020). Gıda yem işletmelerinden kaynaklanan, küspe, pirinç kabuğu, mısır sapı, saman gibi atık malzemeler değerlendirilmediği takdirde yakılıp atmosfere CO₂ gazını salarak havadaki CO₂ emisyonunun artmasına neden olurlar. Dolayısıyla bu tür atık malzemeleri değerlendirmek adına özellikle yakıt ve kimyasal madde üretimi için uygun ön işleme tabi tutulup önemli platform kimyasallarına dönüşümü, yenilenebilir kimyasal üretimi için önemli bir kapı açar.

Bu kaynakların kullanılması, petrol bazlı kaynakların başlangıç materyali olarak kullanılmasına kıyasla daha uygun ve çevreci bir yaklaşım sunar (Kadam vd., 2000; Wilson ve Lee, 2014). Örneğin; ABD’ de tarım, ormancılık ve belediye atık malzemelerinden yılda yaklaşık 50 milyar galon etanol üretilebileceği, enerji bitkilerinden de 299 milyar galon etanol üretilebileceği rapor edilmiştir. Etanol benzin oktanını yükseltmekte ve performansını artırmaktadır. Dolayısıyla kullanılan benzin yerine lignoselülozik biyokütleden etanolün üretilebileceği ve kullanılabileceği düşünülebilir (Wyman, 1994).

Lignoselülozik kaynaklar; otsu bitkiler, yumuşak ve sert ağaç, diğer atık malzemeler (tarımsal atık ve ormancılık malzemeleri, kağıt atıkları) olarak sıralanabilir. Lignoselülozik biyokütlenin birincil hücre duvarı selüloz, hemiselüloz ve pektinden oluşan heterojen bir karışımdır. İkincil hücre duvarı birincil hücre duvarının içinde olup esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur. Selülozik biyokütlenin kalan kısmını bitkisel yağlar, proteinler ve kül gibi bileşikler oluşturur.

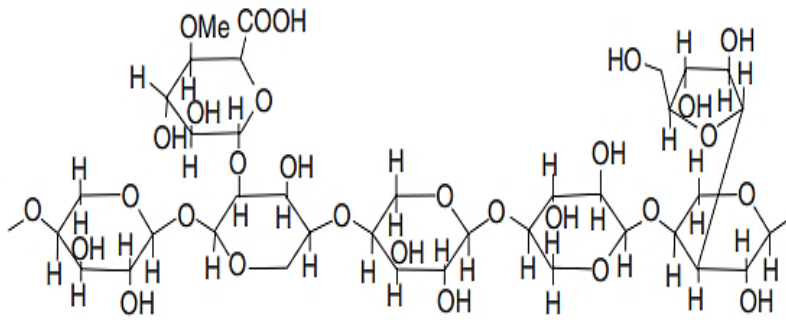
Selüloz: Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$, β -1,4 bağlı D-glukoz birimlerinden oluşan bir polisakkarittir. Biyokütlenin hücre yapısının çoğunluğunu (% 35-50) oluşturan, bitkiye sertlik veren karbohidrattır (Wyman, 1994). Selüloz yapıda, çapraz bağlı amorf yapılarla (hemiselüloz ve lignin) bağlı mikrofibrillerle kaplıdır. Mikrofibriller dalsız fibriller olup, 30 ile 36 glukan zincirinden oluşan kristal yapıları meydana getirir (Qin vd., 2017; Himmel vd., 2007; Ding vd., 2012). Şekil 1.1’de selülozun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Selülozun kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).

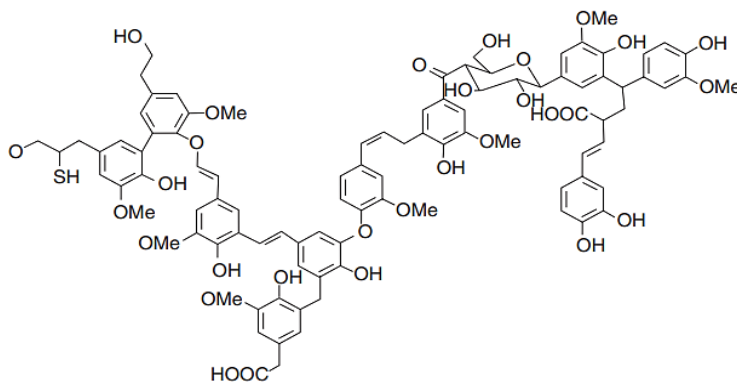
Hemiselüloz: Bitki kütlesinin yaklaşık %20-35'ini oluşturan heterojen bir polisakkarittir. Hemiselüloz bir şeker polimeridir, bu şekerlerin türleri ve dağılımları belirli biyokütle kaynağına bağlı olarak değişiklik gösterebilir (Wyman, 1994).

Hemiselülozlar yapılarında, heksozlar (glukoz, mannoz ve galaktoz), pentozlar (ksiloz, arabinoz) ve üronik asitler ve az miktarda diğer şekerleri (ramnoz) içerir. Hemiselüloz kimyasal yapısı şekil 1.2'de gösterilmektedir. Ksilan, ikincil hücre duvarındaki hemiselülozun ana bileşenidir (Girio vd., 2010).



Şekil 1.2. Hemiselüloz kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).

Lignin: Biyokütlenin üçüncü en büyük fraksiyonu (%15-25) lignin, parçalanamayan kompleks bileşimli bir fenil-propen polimeridir. Esas olarak p-kumaril, koniferil ve sinapil alkollerinden oluşan karmaşık yapıya sahip bir polimerdir. Lignin hemiselülozla çapraz bağlı lignin karbohidrat kompleksleri oluşturur (Ralph vd., 2004; Ragauskas vd., 2014; Qin vd., 2017). Lignin kimyasal yapısı şekil 1.3'te gösterilmektedir.



Şekil 1.3. Lignin kimyasal yapısı (Wilson ve Lee, 2014).

1.2.2. Fındık Kabuğu

TÜİK verilerine göre ülkemiz dünya fındık üretiminde önemli konuma sahiptir. Türkiye’de 2015, 2016, 2017, 2018 yıllarında fındık üretimi sırasıyla; 646.000, 420.000, 675.000 ve 515.000 ton şeklindedir. 2019 yılı itibariyle Türkiye’de fındık üretim miktarı 776 bin ton olarak rapor edilmiştir. Türkiye dünya fındık üretiminde ilk sırada yer almaktadır. Türkiye’yi daha sonra İtalya, Azerbaycan ve ABD gibi ülkeler izlemektedir. Dünya fındık üretiminin yaklaşık % 60-70’i ülkemizden karşılanmaktadır (URL-3, 2021).

Fındık, sert kabuklu bir meyve olup, işlenmesinde fındık yaprakları, fındık kabuğu gibi yan ürünler oluşmaktadır. Fındık kabukları mekanik olarak kırılarak fındık meyvesinden ayrılır. Fındık kabuğu üretim göz önüne alındığında Türkiye açısından yüksek potansiyele sahip önemli bir enerji kaynağıdır. Literatürde fındık kabuğunun petrol rafinesinde, plastik üretiminde, binaların yalıtımında ve biyokömür olarak kullanımı gibi alanlarda uygulamaları vardır. Ayrıca etanol ve aktif kömür üretiminde hammadde olarak kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur (Şengün, 2018).

Lignoselülozik bir biyokütle olan fındık kabuğu, ağırlıkça yaklaşık % 24.7 selüloz, % 27.5 hemiselüloz ve % 43.1 ligninden oluşmaktadır. Kabuktaki C, H, O oranları sırasıyla % 51.6, % 6.2 ve % 40.2’dir (Demirbaş 2002; Çöpür vd., 2011).

Ülkemizde yapılan bir çalışmada, fındık kabuğunda toplam polifenolik madde miktarı % 3.57 olarak belirlenmiştir. Fındık kabuğunda fenolik bileşikler ve antioksidanların varlığı atık biyokütlenin değerini oldukça artırmaktadır (Dönmez vd., 2016; Şengün, 2018). Yine ülkemizde yapılan bir çalışmada kavrulmuş fındık kabuğu ekstraktının antioksidan aktivitesi BHT, BHA, Troloks ve α -tokoferol eş değerindeki standart antioksidanlara yakın ve/veya daha yüksek değerde olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca fındık kabuğunun yağ asitleri kompozisyonu araştırılmış ve %6.8 palmitik asit , % 75.2 oleik asit, % 16.2 linoleik asit, %1.2 stearik asit değerleri bulunmuştur (Öztürk ve Gülden, 2017).

1.2.3. Çay Atığı

Türkiye’de çay üretiminin en çok yapıldığı yer Doğu Karadeniz Bölgesi’dir. Dünya çay üretiminde Çin, 2019 yılında 2.5 milyon ton çay üretimiyle ilk sırada yer almaktadır. Hindistan, Dünya çay üretiminde Çin’den sonra ikinci ülke konumundadır. Türkiye, çay üretiminde Dünya’da ilk beş ülkenin arasındadır. Ülkemiz 2019/20 üretim döneminde 1.4 milyon ton çay üretimi gerçekleştirmiştir. Çay fabrikalarında normal olarak %3-5 oranında

ay atığı oluşmaktadı. Yanlış işlemlerde bu oran % 18'e kadar ulaşmaktadı (Belen, 2019; URL-3, 2021). Ülkemiz'de de çay üretimi göz önüne alındığında, çay fabrikalarında oldua fazla miktarda çay atığı oluşmaktadı. atığı, çay lifleri, çay çöpleri ve tozlarından oluşan odunsu bir atıktır ve çayın fabrikada işlenmesinde ortaya çıkar. Ülkemizde yılda yaklaşık 20.000-40.000 ton çay atığı oluşmaktadı. Bu atıkların çürümeye bırakılarak çevreye atılması yada yakılmasının önemli evre sorunlarına yol açtığı bilinmektedir (Kaçar, 1987; Usta, 2015). Günümüzde bu atıkların değerlendirilmesi alanında çalışmalar hız kazanmış durumdadır. ay atığı farklı alanlarda değerlendirilebilir. Örneğin; ay atığından kafein eldesi, yakıt ve kompost üretimi, gübre üretimi, sularda ağır metallerin gideriminde absorblayıcı madde olarak kullanımı, çay atığından aktif kömür elde edilmesi söz konusu uygulamalar arasındadır (Belen, 2019; Gündoğdu, 2010).

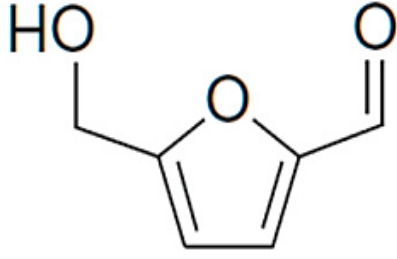
Lignoselülozik biyokütle olan çay atığının yapısal bileşimi Tablo 1. 1'de özetlendiği gibidir (Demirbas, 1999; Gündoğdu, 2010). Tablo 1.1'e bakıldığında, çay atığının yapısal bileşiminde yaklaşık % 29 selüloz, % 19 hemiselüloz ve % 38 lignin içeriğine sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 1.1. ay atığının bileşimi (%) (Gündoğdu, 2010).

Yapısal bileşimi (%)			
Selüloz	28.8	C	49.6
Hemiselüloz	18.9	H	5.1
Lignin	37.8	O	42.6
Nem	6.5	N	2.7
Aseton ekstraktifler	4.6	Kl	3.4

1.3. HMF (Hidroksimetilfurfural)

Hidroksimetilfurfural (HMF), erime noktası genelde 30-34°C, sarı renkli, katı organik bir bileşiktir. HMF'nin kimyasal yapısı şekil 1.4'te gösterilmektedir. Bakıldığında molekül hem aldehit (C = O) hemd alkol (C-O) fonksiyonel gruplarına sahip bir furan halkasından oluşmaktadı. Bileşikteki fonksiyonel grupların varlığından dolayı HMF, sulu ortamda yüksek çözünürlüğe sahiptir (Lewkowski, 2001; Kong vd., 2018; Sezgin 2018).



Şekil 1.4. Hidroksimetilfurfural (HMF) Yapısı (Menegazzo vd., 2018).

HMF gıdaların işlenmesi ve depolanması sürecinde, özellikle ısıtılma işlemi gören gıdalardaki şekerin dehidrasyonu ile kendiliğinden oluşur. Bu reaksiyon zincirine genel olarak Maillard veya enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonu da denir (Kus vd., 2005; Baltacı vd., 2016). Dolayısıyla HMF'nin, gıdalardaki konsantrasyon değişimi gıda sektöründe bir kalite göstergesi olarak belirleyicidir (Khalafi vd., 2016; Heo vd., 2019).

HMF'nin yüksek derişimlerinin insan sağlığı üzerine toksik ve üst solunum yollarında tahriş edici etkisinin olduğu bildirilmektedir. Bunların yanında HMF'nin farelerde ve sıçanlarda tümörejenik aktivitelerinin bulunduğu konusunda kesin göstergeler mevcuttur. Hayvanlarla yapılan bir çalışmada, deney farelerine 1260-3150 mg HMF uygulandıktan sonra farelerde deri tümörü ve lezyonlarının oluşumunda artış gözlemlendiği bildirilmiştir (Capuano vd., 2011; Yangılar, 2013; Heo vd., 2019). HMF'nin tahmini günlük alım dozu kişi başına 30-150 mg kadardır (Batu vd., 2014). Saf HMF'nin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Tablo 1.2'de verilmiştir.

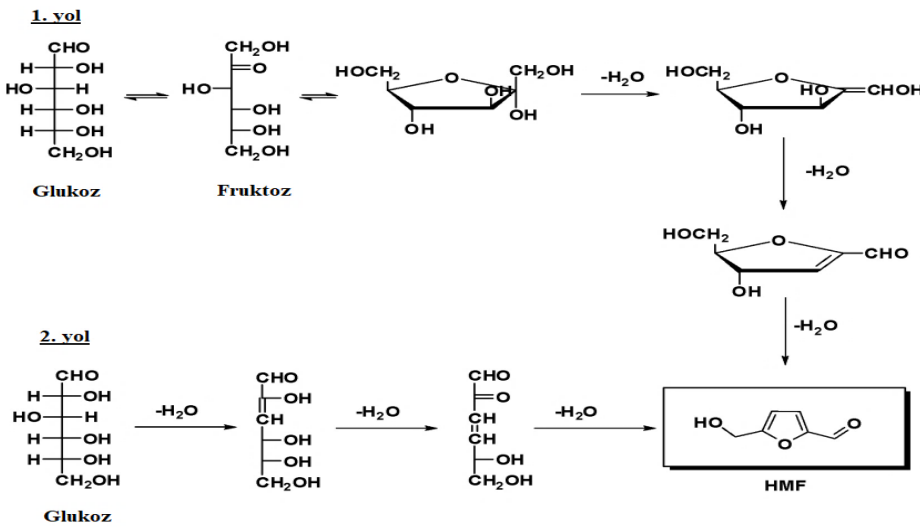
Tablo 1.2. HMF'nin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Putten vd., 2013).

Kimyasal ismi	5-(hidroksimetil)-2-furankarboksialdehid
Diğer isimleri	5-(hidroksimetil)-2-furaldehid, HMF, 5-hidroksimetilfurfural, 5-(hidroksimetil)-2- formilfuran
Molekül formülü	C ₆ H ₆ O ₃
Molekül ağırlığı	126,11 g/mol
Yoğunluk	25°C'de 1,243 g/cm ³
Kaynama noktası	0,002 mmHg' de 110°C, 1 hPa' da 114-116°C
Erime noktası	31-34°C
Kırılma indisi	18 °C' de 1,5627
UV spektrumu	283 nm
Çözünürlük	Su, etanol, metanol, aseton, etil asetat, eter, benzen kloroformda çözünürken, petrol eterinde az çözünür.

1.3.1. HMF Sentezi

HMF, 19. yüzyıldan günümüze kadar üzerinde yoğun çalışılan ilgi çekici bir kimyasaldır. Bu bileşiğin sentezi ile ilgili ilk çalışma Düll ve Kiermeyer tarafından gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, bileşiğin sentez ve kimyasal reaksiyonlarını tanımlamak için “oksümetilfurfural” adında bir yöntem yayınlamışlardır (Lewkowski, 2001; Keçeci, 2018). Daha sonra HMF’nin kimyası ve modern sentez yöntemini geliştirmeye yönelik çalışmalar yapan Haword, Jones ve Reichstein oluşum mekanizmasını geliştirmişlerdir (Lewkowski, 2001). HMF oluşumunda, fruktoz gibi basit şekerler, sükroz, sellobiyoz, selüloz veya inülin gibi sakkaritler başlangıç materyali olarak kullanılabilir (Kuster, 1990). En basit şekilde, fruktozun 3 mol su molekülü kaybetmesi reaksiyonundan sentezlenir. Fruktozun HMF’ye dönüşümü glukoz ve sakarozdan daha basit olduğu bilinir. Esas olarak glukozun HMF’ye dönüşümünde yan reaksiyonların hüminleri oluşturması sebebiyle reaksiyon düşük HMF seçiciliğiyle ilerler. Fruktozdan daha yüksek verim elde etmenin nedeni, iki şekerin aralarındaki kimyasal reaktivite farkından kaynaklanabilir (Heo vd., 2019; Wilson, 2014).

Şekil 1.5’de görüldüğü gibi 1. yol, glukozdan HMF üretimi için glukoz önce fruktoza izomerizasyonu gerçekleşmektedir. Ardından fruktozun dehidrasyonu sonucu HMF sentezlenir (Faradika vd., 2019; Rosatella vd., 2011). 2. yol olarak glukoz furan halkası oluşturmaz, doğrudan HMF’ye dönüşmektedir.

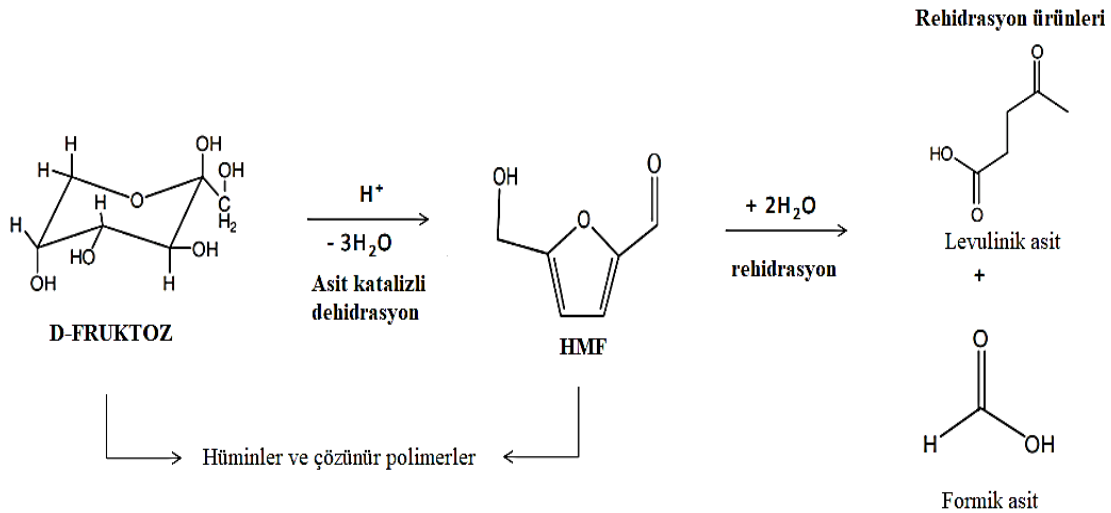


Şekil 1.5. HMF’nin oluşum mekanizmasına ait iki farklı yol (Rosatella vd., 2011).

1.3.2. Heksozlardan HMF Sentezi

HMF sentezi genellikle heksozların 3 molekül su kaybetme mekanizmasına dayanır. Bakıldığı zaman HMF sentezinin basit olduğu görülmektedir. Ancak HMF oluşum mekanizması karmaşıktır ve işlemin verimliliğini etkileyen bir dizi yan reaksiyondan meydana gelmektedir. Şekil 1. 6’da görüldüğü gibi, HMF’nin levulinik asit (LA) ve formik aside (FA) ayrılması, hümkik asite polimerizasyonu HMF verimini azaltan önemli faktörlerdendir (Lewkowski, 2001). HMF sentezinde verimi etkileyen parametrelerin başında hammadde olarak kullanılan biyokütle gelmektedir. Maksimum verimi elde etmek için, hammaddenin karbohidrat içeriği son derece önemlidir. Daha sonra kullanılan solvent ve reaksiyonu hızlandırıcı katalizör çeşidi diğer önemli parametreler arasındadır (Heo vd., 2019). Genel olarak çeşitli sulu sistemler, organik çözücü sistemleri, bifazik sistemler ve iyonik sıvı sistemleri HMF üretimi için tercih edilen çözücü sistemleridir. Sulu sistemlerde, yan ürünlerin oluşumu ve HMF’nin zor ayrımı sebebiyle verim düşüktür. Bifazik sistemlerde ise üretim verimi daha yüksektir. Ancak solventin geri kazanımındaki zorluk ve çevreye zararlı etkisi nedeniyle endüstriyel açıdan uygun değildir (Dashtban vd., 2014).

Asidik ve sulu ortamda HMF’ nin stabil olmaması, seçiciliğinin düşük olması ve reaksiyon sonucu yan ürünlerin oluşması sebebiyle organik çözücülerin kullanıldığı bifazik sistemler tercih edilmektedir (Keçeci, 2018). Bifazik sistemler sulu ve organik fazlar içerir. İki fazlı sistemlerde HMF sulu fazda üretilirken, organik fazdan ekstrakte edilir (Dashtban vd, 2014).

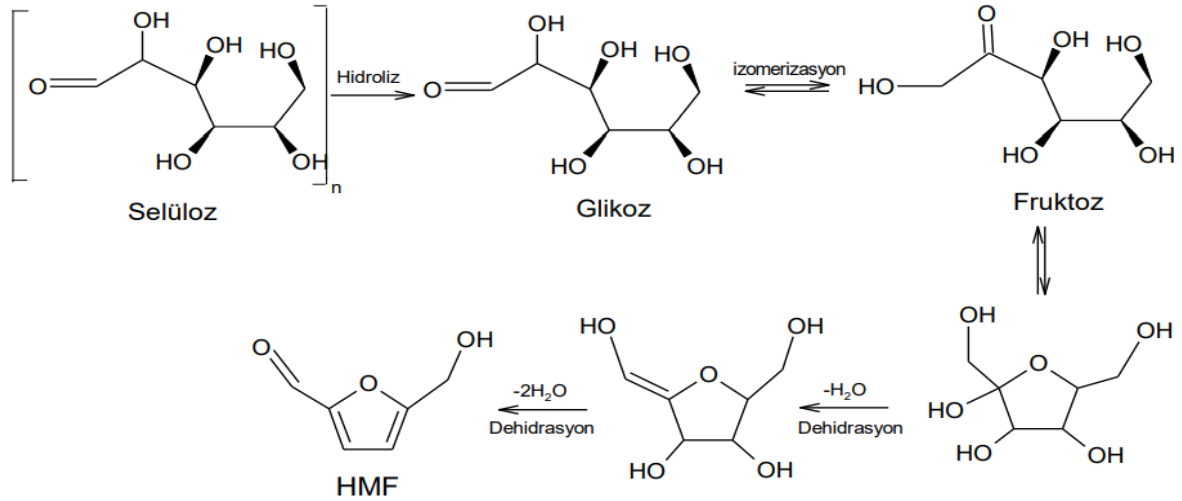


Şekil 1.6. Fruktozun asit katalizli HMF sentezi ve olası yan ürünler (Gomes vd., 2015).

1.3.3. Selülozdan HMF Sentezi

Lignoselülozik biyokütle ağırlıkça en fazla selülozdan oluşmaktadır. Selülozun yapıtaşı glikozdur. En bol monosakkarit ve en ucuz heksoz olan glikoz, polimerlerin ve biyoyakıtın sentezinde platform bileşiği olan HMF'yi üretmek için umut verici hammadde kaynağıdır (Silahua-Pavon vd., 2019). Dolayısıyla lignoselülozik biyokütle şeker üretmek için potansiyel bir kaynak olarak düşünülmektedir. Lignoselülozik kaynağın diğer kimyasal maddelere dönüştürmek için şekere hidroliz edilmesi gerekir. Bu dönüşüm biraz zordur. En uygun yöntem, termokimyasal ön işleme tabi tutularak enzimatik hidroliz ile şekere dönüştürmektir. (Wilson, 2014). Lignoselülozik biyokütleden HMF sentezi için fruktoz veya glikozun dehidrasyonu model reaksiyon olarak görülmektedir. Çünkü HMF dönüşümünde son reaksiyon basamağı fruktoz, glikoz gibi şekerleri içerir (Topçu, 2019).

Şekil 1.7'de gösterildiği gibi üç aşamalı bir reaksiyonla HMF sentezlenebilir. En uygun HMF sentez yöntemi, selülozun bir asit ile katalize edilen glikoza hidrolizi, glikozun fruktoza izomerasyonu, daha sonra fruktozun asit katalizli HMF'ye dehidrasyonu şeklindedir (Menegazzo vd., 2018).



Şekil 1.7. Selülozun asit katalizli HMF'ye dönüşüm mekanizması (Song vd., 2013; Sezgin, 2018).

Selülozdaki β -1,4 bağlı D-glukoz birimleri asidik ortamda bu bağların kırılmasıyla depolimerize olmaktadır. Selülozun glikoza hidrolizinden sonra glikozun HMF'ye dönüştürülmesi zordur. Çünkü glikozun fruktoza izomerasyonunu, fruktozun da

dehidrasyonunu etkileyecek özellikte iki işlevli bir katalizöre ihtiyaç vardır. Katalizörler arasında metal klorürler tercih edilir. Bu katalizörlerin etkili bir şekilde izomerasyon ve dehidrasyon reaksiyon adımlarını katalize edebildiği bilinmektedir (Yang vd., 2012; Sezgin, 2018).

Fruktozdan HMF sentezi glikoz ile kıyaslandığında daha iyi sonuç vermektedir. Bu yüzden dönüşüm reaksiyonları glikoz-fruktoz izomerizasyonu üzerinden yürütülür. Fruktoz izomerizasyonda kullanılan katalizörler; enzim katalizörü, baz katalizörü ve lewis asit katalizörü olarak üçe ayrılır. Katalizörlerin reaksiyona eşlik etmesi reaksiyon hızını ve HMF seçiciliğini artırmaktadır. Enzimatik izomerizasyon yüksek maliyeti ve geri kazanımındaki zorluğu gibi bazı olumsuzlukları vardır. Baz katalizörü ile aldoz-ketoz izomerasyonu proton transferi ile gerçekleşir. En yaygın kullanılan katalizör lewis asididir. Lewis asidinin avantajı katalitik aktivitesinin güçlü oluşu ve Brønsted asidi varlığında dahi stabil olmasıdır. Ayrıca Brønsted asidin varlığında Lewis asidinin katalize ettiği izomerasyonu kolaylaştırdığı bildirilmektedir (Topçu, 2019).

Selüloz'dan HMF üretimi için selülozun glikoza hidrolizi, glikozun fruktoza izomerasyonu, fruktozun biyolojik bir katalizör, enzim, baz veya metal klorür kullanılarak dehidrasyonu yoluyla gerçekleşir (Yang vd., 2012). Lewis asidinin ($AlCl_3$, $CrCl_3$, BF_3) aracılığıyla glikozun fruktoza izomerasyonu reaksiyonun 2. adımıdır. İyonik sıvıların kullanımı selülozdaki glikozidik bağların kırılmasına ve daha sonraki dönüşüm reaksiyonlarında glikozu aktive ettiği bildirilmiştir. Ayrıca iyonik sıvıların içinde bir asit katalizörü ile birlikte kullanıldığında selüloz tek adımda HMF'ye dönüştüğü belirtilmektedir (Zhao vd., 2007; Deng vd., 2015; Topçu, 2019).

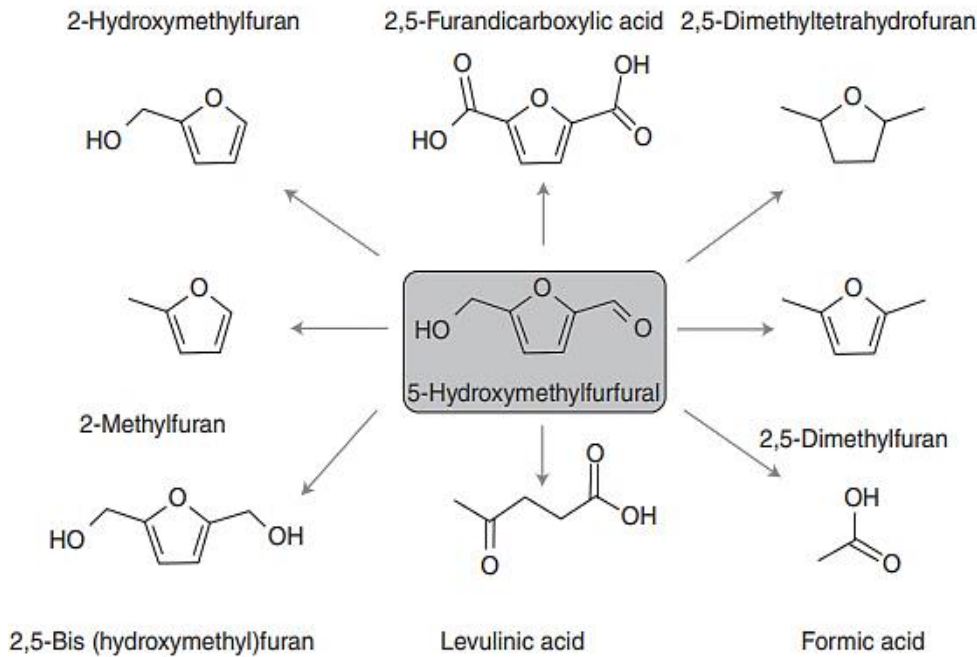
Zhao vd., (2007) yaptığı çalışmada iyonik sıvıda $CrCl_2$ kullanarak $100\text{ }^{\circ}C$ 'de glikozdan % 67 verimlilikte HMF elde etmişlerdir. Hu vd., (2009) aynı başlangıç materyali ile $SnCl_4$ kullanarak glikozun katalitik dönüşümünü gerçekleştirmişler ve % 64 verim elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Çalışmalar sonucu yüksek verimlilikte sonuçlar elde edilse bile bahsedilen katalizörler toksik özelliktedir ve iyonik sıvıların endüstriyel boyutlarda kullanımı üretimi ekonomik yapmamaktadır (Yang vd., 2012).

1.4. HMF ve Türevlerinin Kullanım Alanları

HMF endüstride polimerler, plastikler, sıvı yakıtlar ve dialdehitler, eterler, amino alkoller ve diğer organik türevlerin sentezi için ara madde olarak kullanılan yüksek

potansiyele sahip çok fonksiyonlu bir kimyasaldır (Gomes vd., 2015; Elçiçek ve Tanyıldızı, 2015). Endüstriyel olarak genellikle fruktozdan türetilmektedir. HMF'nin aktif kimyasal özelliklere sahip olması, aldehit ve hidroksimetil gruplarına sahip furan yapısı sayesinde. Dolayısıyla böyle aktif bir bileşikten; 2,5-dimetiltetrahydrofuran (DMTHF), 2,5-dimetilfuran (DMF), 5-etoksimetilfurfural, 2,5-diformilfuran (DFF) ve 2,5-furandikarboksilik asit (FDCA), 1,6-heksandiol, 2,5-furandikarboksilik asit gibi birçok değerli kimyasallar ve yakıt hammaddelerine dönüştürülebilir (Van Nguyen vd., 2016; Kong vd., 2018).

Şekil 1.5'te HMF'den üretilen bazı değerli kimyasalların isimleri ve kimyasal formülleri verilmiştir.



Şekil 1.8. HMF' den türetilen önemli kimyasallar (Wilson, 2014).

HMF; polimerler, biyoyakıtlar, farmasötikler, organik maddeler (aldehitler, aminler ve alkoller), ticari asitler, zirai ve yakıt kimyasalların elde edilmesi gibi birçok alanda başlangıç maddesi olarak değerlendirilir.

HMF'den sentezlenen dimetilfuran (DMF) ve 5-etoksimetilfurfural (EMF), etil levulinat (EL) araçlarda biyoyakıt olarak kullanılmaya değer bir kimyasaldır (Dutta vd., 2012; Liu ve Wang, 2018; Heo vd., 2019).

5-etoksimetilfurfural (EMF), HMF'nin eterifikasyonu ile elde edilebilen dizeller için yakıt katkı maddesi olarak kullanılan bir kimyasaldır (Kong vd., 2018).

2,5-dimetilfuran (DMF), HMF' nin yapısındaki C = O ve C-O grupların kırılmasıyla benzene benzer özelliklere sahip olan yakıtı oluşturur. 2,5-dihidrometil tetrahidrofuran (DMTHF), HMF bileşiğindeki C = O bağlarının ve furan halkasının hidrojenasyonu ile meydana gelir. Her ikisi de biyo bazlı polyesterlerin üretimi için gerekli monomeri sağlar. Yüksek kaynama noktası (92-94°C), düşük suda çözünürlük (% 0.26) özellikleri ile benzin ve etanolden daha yüksek oktan sayısı özelliklerine sahip ideal iki yakıt adayıdır (Kong vd., 2018).

HMF'nin asitle hidrolizi, levulinik asidin esterleşmesiyle oluşan EL, dizel yakıt katkı maddesi olarak kullanılır (Rathod ve Jadhav, 2018; Dutta vd., 2019; Özsel, 2020).

Naylon üretimi için öncül organik madde olan kaprolaktam üretimi için değerlendirilir. Levulinik asit HMF' nin katı asit katalizörle (TiO₂, SnO₂) dehidrasyonu ve esterifikasyonu sonucu oluşan ara maddedir. Pillerde mürekkeplerde ve kaplamalarda kullanılır (Wilson, 2014).

Yenilenebilir monomer furan FDCA (2,5- furandikarboksilik asit), HMF bileşiğinin oksitlenmesiyle elde edilir. Yüksek erime noktasına sahip, oldukça kararlı bir bileşiktir. ABD Enerji Bakanlığı endüstride yaygın kullanılmasının sebebiyle önemli kimyasallar arasında gösterir. Etan 1,2- diol ile uygun reaksiyon koşullarında esterleşmesiyle PEF (polietilen furanoat) adında biyopolimer üretilir. Petrol bazlı PET ile kıyaslandığında PEF biyobazlı bir üründür. Maleik anhidrit (MA), doymamış polyester reçineler için ara ürün olarak kullanılabilen HMF'nin oksidasyonu ile oluşturulabilen bir bileşiktir (Rathod ve Jadhav, 2018; Özsel, 2020).

1.5. Ekstraksiyon

Bir karışımdaki ayrılması istenen madde ya da maddelerin saf olarak o karışımdan ayrılmasına işlemine ekstraksiyon denir. Ayrılması istenen maddenin veya safsızlıkların çözünmüş halde bulunduğu organik çözücünde çözünürlük katsayısı fazla ise ekstraksiyon işleminin tekrar tekrar yapılması önerilir. Böylece ayrılması istenen madde daha saf bir şekilde elde edilebilir. Etkin bir şekilde ayırmanın gerçekleşmesi için uygun çözücü seçimi önemli bir noktadır. Sadece sıvı çözeltilerden değil katı maddelerden de ayırma işlemi yapılır. Ayırma işlemi sıvı bileşenlerde oluyorsa sıvı- sıvı ekstraksiyon, katı bir örnekten bir madde veya maddelerin ayrılması isteniyorsa bu işleme katı- sıvı ekstraksiyon adı verilir. Ekstraksiyon karışımdaki bazı safsızlıkların ayrılması işleminde de yararlanılan bir işlemdir

(Eyüpoğlu, 2010; Akdoğan, 2021). Ayrıca fiziksel ayırma yöntemlerinden biridir. Ayırma işlemi sonrasında materyal bileşeni kimyasal bir değişime uğramaz ya da işlem sonrası yan ürün oluşmaz. Farklı bitkisel kaynaklardan ekstrakte edilen bileşenler, gıda sanayinde, bitkisel kökenli ilaçların yapımında ve kozmetik alanında kullanılmaktadır (Bilgin, 1996; Vinatoru vd., 2017; Şengül ve Topdaş, 2019).

HMF hem suda hem de organik çözücülerde çözünebildiği için ekstraksiyon esnasında DCM (diklorometan), metil isobutylketon (MIBK), etil asetat, dietileter, aseton, THF (tetrahidrofuran) gibi uygun çözücüler veya çözücü karışımları kullanılmaktadır (Rosatella vd, 2011). Daha sonra HMF organik fazdan geri kazanılabilir. Kullanılan bu sistem, bifazik çözücü sistemi olarak tanımlanır. Ekstraksiyonun etkinliğini artırmak için en etkili ve en ucuz tuzlar arasında bulunan NaCl, sulu fazda bulunan HMF'nin ayrılma katsayısı artırmaktadır (Topçu, 2019). Böylece tuz ile doyurulmuş ortamın, şekerin sulu ortamda HMF'ye dönüştükten sonra organik faza geçişini önemli ölçüde desteklediği bildirilmektedir (Román-Leshkov ve Dumesic, 2009).

Yapılan çalışmada üretimi yapılan ve karışım halinde bulunan HMF etilasetat ile sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak organik faza alınmaktadır. Organik fazda bulunan HMF vakum evaporatörde konsantre edilmektedir.

1.5.1. Katı- Sıvı Ekstraksiyon

Katı bir maddeden bir veya birden fazla bileşenin çözücü yardımıyla ayrılması işlemidir. Farklı uygulamalarda katı- sıvı ekstraksiyon tekniğinden yararlanılır. Örneğin, şeker pancarından sıcak su kullanılarak şekerin elde edilmesi, farklı organik çözücülerde (aseton, heksan, eter gibi) tohum ve bitki yağlarının ekstrakte edilmesi işlemleridir.

1.5.2. Sıvı- Sıvı Ekstraksiyon

En genel olarak, bir sıvı çözeltide çözünen maddenin yada maddelerin bu karışım ile karışmayan başka bir sıvı ile temas ettirilerek faz ayrımı oluşması sonucu ayırma işlemleridir. Ekstrakt ve rafinat olarak iki faz oluşur. Ekstrakt, faz ayrılması istenen madde bakımından zengin olan fazdır. Ayırma hunisiyle bu işlem basit şekilde gerçekleştirilir ve 2 fazlı sıvı oluşur. Genellikle su ve organik çözücülerdir. Organik çözücünün yoğunluğuna

bağlı olarak ayrılması istenen bileşiğin içinde bulunduğu sulu fazın altında veya üstünde olabilir (Eyüpoğlu, 2010; Akdoğan, 2021).

1.5.3. Vurgulu Elektrik Alanı Yöntemiyle Ekstraksiyon

Son yıllarda ekstraksiyon yöntemlerinin geliştirilmesiyle oldukça fazla karşımıza çıkan bir yöntemdir. Uygulama materyali 500-1000 V/cm'lik elektrik alanına maruz kalarak hücre zarına etki eden bir işlemdir. VEA uygulamasının temel prensibi, karışım veya materyalin iki elektrot arasına yerleştirilerek aralıklı sürelerde elektrik akımı uygulanarak materyalin hücre duvarını parçalaması ve hücre zarı geçirgenliğini artırmasıdır. Böylece materyalin ısı geçirgenliği de artar. Çözücüye materyal bileşenlerinin salınımını artırarak, kısa sürede ekstraksiyon gerçekleştirir. Ekstraksiyon verimi, materyalin fiziksel özelliklerine, materyale uygulanan elektriksel akımın büyüklüğü ve vurgu sayısına, işlem sıcaklığı bağlı olarak değişir. Tabiki klasik yöntemlere kıyasla VEA yöntemiyle ekstraksiyon materyal bileşenlerinin degradasyonunu ve işlem süresini azaltarak daha etkin bir ekstraksiyon sağlar (Heinz vd., 2003; Azmir vd., 2013; Şengül ve Topdaş, 2019).

1.5.4. Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon

Mikrodalgalar 300-300000 MHz frekans arasında bulunan elektromanyetik dalgalardır. Uygulamanın esası, elektromanyetik enerjinin iyonların iletimi ve dipol dönüş mekanizması ile moleküllerin üzerine doğrudan etki etmesine dayanır. Çözelti ortamın iyon akışına karşı gösterdiği direnç ile ısınmaya başlar. Çözeltinin mikrodalga ısımasını absorblama gücü ve materyalin solventteki çözünürlüğü göz önüne alınarak ekstraksiyonun en önemli noktası uygun solventin seçilmesidir. Klasik ısıtma yöntemiyle kıyaslandığında materyalin tamamı eşit bir şekilde ısınır. Mikrodalganın bitki hücresindeki etkisinden bahsederek, hücrenin ısınıp şişmesine ve hücre duvarı üzerinde basıncın oluşmasına neden olarak hücre duvarını parçalar. Dolayısıyla hücre yapısının bozulması sonucu hücre aşırı ısınır ve kısa sürede etkili bir ekstraksiyon gerçekleşir.

MAE esas olarak polar özellikteki moleküller üzerine daha fazla etkilidir. Toluen , hekzan gibi nonpolar çözücülerin su, aseton veya metanol gibi polar çözücülerle kombineli kullanılması daha etkili olabilir (Büyüktuncel, 2012; Şengül ve Topdaş, 2019; Akal, 2019).

1.6. Kromatografi

Kromatografi, numunenin iki faz arasında bileşenlerin, tanınması ve ayrılması hatta saflaştırılması işlemidir. Geniş yüzey alanına sahip sabit faz ve sabit faz boyunca ilerleyen gaz veya sıvı hareketli fazdır (Miller, 2003). Hareketli ve sabit faz arasında dağılmış numune bileşenlerinin (çözünen madde veya analit) durgun fazdan geçme hızına bağlı olarak ayrılmasında kullanılan bir metottur. Eğer hareketli faz gaz ise kullanılan teknik GC olarak adlandırılırken sıvı ise LC olarak adlandırılmaktadır. Kromatografi, yüksek ayırma gücüne sahip, kalitatif ve kantitatif analizlerin yapılmasına olanak tanıyan yöntemdir (Miller, 2003; Alver vd., 2012; Erkmén, 2019).

Kromatografi, çoğu organik ve organik olmayan maddelerin tayininde, gıda analizlerinde, sentezlenen ya da ayrımı yapılan maddelerin saflık kontrolünde kullanılan önemli bir analiz metodudur (Miller, 2003; Dağ, 2020).

Çalışmada elde edilen HMF standart olarak kullanılması için kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırılacaktır. Bunun için kolon kromatografisi kullanılmaktadır. Bu yöntem kromatografinin başlangıcı olarak sayılabilir. Sabit faz olarak alüminyum oksit, silikajel, zeolit veya selüloz gibi maddeler, hareketli faz olarak da organik çözücüler kullanılmaktadır (URL-1, 2019). Ayrımı yapılan maddenin analizi HPLC’de yapılarak saflık miktarı ölçülecektir. HPLC’de, GC’de ayrılması zor olan termal açıdan kararsız, uçucu olmayan bileşiklerin ayrılması ve analiz edilmesi sağlanır (Miller, 2003; Dağ, 2020).

Tablo 1.3. Kromatografi türleri (Eser ve Dinçel, 2018).

UYGULAMA BİÇİMİNE GÖRE	AYRILMA MEKANİZMASINA GÖRE	FAZ TİPİNE GÖRE
Düzlemsel Kromatografi	Adsorpsiyon Kromatografisi	Sıvı Kromatografisi
Kağıt kromatografisi	Dağılma Kromatografisi	Sıvı- katı kromatografisi
İnce tabaka kromatografisi (TLC)	İyon Değiştirme Kromatografisi	Sıvı- sıvı kromatografisi
Kolon Kromatografisi	Jel Filtrasyon Kromatografisi	Gaz Kromatografisi
Gaz kromatografisi	İyon Çifti Kromatografisi	Gaz-katı kromatografisi
Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC)	Afinite Kromatografisi	Gaz- sıvı kromatografisi
Süper kritik Akışkan kromatografisi		

1.6.1. Kromatogram

Kromatogram, numunenin bileşenlerini (çözünen madde) analiz etmeye yardımcı grafiklerdir. Numunedeki bileşenleri tanımlar, miktarını belirler ve saflığını kontrol edebilirsiniz. Dedektörün verdiği sinyal, elüsyon süresinin bir fraksiyonu olarak grafik oluşturur. Başka bir deyişle dalga boyu ve ayırım süresinin fonksiyonu olarak absorbanı gösteren üç boyutlu bir kromatogram verir ve bu grafikler bilgisayar programları ile yorumlanabilmektedir (Patwekar vd., 2015; Eser ve Dinçel, 2018).

1.6.2. İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

Katı bir düzlemsel yüzey üzerinde dağılmış sabit fazlı sıvı kromatografisidir. Sabit faz boyunca mobil faz akışı, kılcal kuvvetlerin bir sonucu olarak meydana gelir. Sabit faz (adsorban) alüminyum, cam veya plastik plakalara ince bir şekilde kaplanmıştır. Adsorban olarak kolon kromatografisinde kullanılan silika jel, selüloz, alümina yada poliamid kullanılabilir. Bunun yanında ticari olarak temin edilebilen hazır TLC plakaları çalışmalarda kullanılabilir.

TLC ayırma yöntemi, basit ucuz bir yöntem olup diğer analiz yöntemleriyle kıyaslandığında daha kısa sürede sonuç veren pratik bir uygulamadır. Kromatogramdaki görünmeyen madde spotu UV lambası altında görünür hale gelir. Elde edilen hedef kimyasalın daha sonra gaz kromatografisi ile doğrulanabilir.

TLC için Alıkonma Faktörü (R_f): TLC plakasında belirli bir analit tarafından kat edilen mesafenin, mobil faz (ön çözücü) tarafından kat edilen mesafeye bölümü olarak tanımlanır. Alıkonma faktörü (R_f), aynı koşullarda belirli bir madde için karakteristiktir ve ayırt edicidir (URL-1, 2019).

$$R_f = \frac{\text{bileşimin uygulama noktasından itibaren aldığı yol}}{\text{çözücünün orijinden itibaren aldığı yol}} \quad (1.1)$$

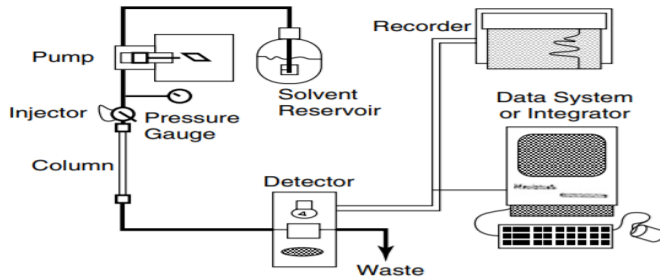
Mobil faz: Kromatografide, bir karışımın tek tek bileşenlerini sabit faz boyunca taşıyan akan gaz, sıvı veya süper kritik sıvıdır. Mobil (hareketli) fazlara; tetrahidrofuran, hegzan , asetonitril, aseton, kloroform, etil asetat, etil alkol, metil alkol, CO₂ örnek verilebilir (Miller, 2003).

1.6.3. Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz kromatografisi, ısıya dayanıklı ve uçucu hale gelebilen, inorganik veya organik bileşenler içeren karışımların analizi için kullanılır. Katıları, sıvıları ve gazları analiz eder. Genel kısımları; taşıyıcı gaz, örnek enjeksiyon bloğu, kolon, kolon fırını, sinyal işleyici ve dedektörden oluşur (Miller, 2003; Erkmén, 2019). Genel olarak GC’de taşıyıcı gaz olarak helyum, hidrojen, azot ve argon kullanılır. Taşıyıcı gaz yüksek basınç altında kolondan geçer. Buradaki taşıyıcı gaz, örnekteki moleküller ile etkileşime girmez. Sadece hareketli gaz fazını kolon boyunca taşır. Çalışılan numune buharlaşır ve gaz haline gelir. Numune bileşenlerinin molekülleri taşıyıcı gaz tarafından değişik hızlarla kolon içinde ilerler. Moleküllerden yüksek kaynama noktasına sahip olanlar kolonu daha geç terk eder. Apolar ve düşük kaynama noktasına sahip moleküller kolonu daha hızlı terk eder. Moleküllerin kolondan geçme süresi alıkonma zamanı (RT) olarak tanımlanır. GC-MS (Gaz kromatografisi- kütle spektrometresi) sisteminde, kolonu terk eden hareketli gaz fazı kütle spektrometresinden geçer ve dedektör pikin kütle spektrumunu vermiş olur. Böylece analitteki her bir bileşiğin kalitatif tayinini sağlar (Tarhan, 2008).

1.6.4. Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi (HPLC)

HPLC, birçok organik ve inorganik bileşiklerin analiz edilmesi için uygun bir ayırma ve tanımla yöntemidir. Oldukça hızlı şekilde gerçekleşir. Düşük konsantrasyonları bile belirleyebilecek kadar hassastır (Miller, 2003; Truzzi vd., 2012; Baltacı vd., 2016). HPLC’de, GC’den farklı olarak uçucu olmayan ve termal açıdan kararsız bileşiklerin analizi gerçekleştirilir. Analizi yapılan bileşiğin cihazdaki doğru pik ataması, ticari standardın enjeksiyonundan elde edilen kromatogram ile karşılaştırılarak belirlenir (Miller 2003).



Şekil 1.9. HPLC şematik gösterimi (Miller ve Crowther, 2000; Miller, 2003).

HPLC Çalışma Prensipleri;

Analiz edilecek numune organik yada inorganik çözücü ile çözündürülür. Numunenin çözünen madde ayrımı sabit fazda gerçekleşir. Kolona enjekte edilen analit ve hareketli faz basınçla beraber kolonda ilerler. LC’de kullanılan mobil fazlar; su, asetonitril, metanol, hegzan, kloroform, metilen klorürdür. Kolonda farklı hızda ilerleyen numune bileşenleri farklı zamanlarda kolondan ayrılır. UV-Vis spektrometre HPLC cihazında kullanılan dedektörlerden sadece bir tanesidir ve en yaygın olanıdır. Bileşenlerin tanımlanması ve miktarlarının belirlenmesi için bu dedektörden faydalanılır. Dedektör sayesinde oluşan kromatogramdan bilgisayar programları ile yorumlanıp, değerlendirilir.

HPLC Cihazının Kısımları;

Pompa: Örnek ve fazın, enjektörden kolona kolondan dedektöre sabit bir akışla ilerlemesini sağlar.

Enjektör: Analitin, kolondan önce hareketli faza enjekte edilmesi için yararlanılan HPLC cihazının bir parçasıdır.

Kolon Fırını : Kolonun durduğu atmosferin sabit ısıda olmasını sağlar. Blok ısıtıcılı ve hava sirkülasyonlu olarak iki çeşidi vardır.

Kolon: Örnek bileşenlerinin birbirinden ayrıldığı sabit fazdır. Bu bölüm HPLC’ de hareketli faz, uygulanan metod ve örneğin özelliklerine göre uygun kolon kullanılmalıdır.

Dedektör: Kolondan ayrılan bileşenler dedektöre tarafından kaydedilir. Dedektör her bir bileşenin kolondan çıkış zamanına bağlı pik verir ve kromatogramı oluşturur.

Dedektör çeşitleri ;

- UV-VIS (Ultraviyole Görünür Bölge Dedektörü)
- DAD (Fotodiyot Array Dedektörü)
- FLD (Floresans Dedektörü)
- CDD (İletkenlik Dedektörü)
- RID (Refraktif İndeks Dedektörü)
- ECD (Elektrokimyasal Dedektör)
- MS (Kütle Dedektörü)

Yapılan analiz ve numune özelliklerine bağlı olarak dedektör türü değişiklik göstermektedir (Eser ve Dinçel, 2018).

1.6.5. Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi ayırma işlemi yapılacak karışımın bileşenlerinin birbirinden ayrılmasını ve yüksek saflıkta elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir (Demir, 2015). İşlem adsorblayıcı katı bir fazla (durgun faz) dolu dik kolonda gerçekleştirilir. Çeşitli adsorban çeşitleri vardır. Genellikle silika jel ve alümina, ayrılması zor olan bileşiklerin ayrılmasında kullanılan adsorbanlardır. Kolon kromatografisinde durgun faz bir kolon içine hapsedilmiş olup, mobil faz yüksek basınç altında kolondan geçer (Erkmen, 2019). Kolona madde yüklemesi yapıldıktan sonra, karışımı oluşturan moleküller durgun ve hareketli fazlarda dağılma özelliklerine göre kolon içinde farklı hızda ilerler. Kolondan ayrılan sıvı farklı fraksiyonlar halinde toplanarak karışımı oluşturan bileşenlerin ayrımı sağlanmaktadır (URL-1, 2019).

Kolon kromatografisinde etkin bir ayırmanın gerçekleştirilmesi için bazı faktörler vardır. Bu faktörler; kolon boyu ve çapı, adsorban türü, çözücü polaritesi ve akış hızı olarak sıralanabilir. Bunun yanında hareketli fazın adsorbanı çözmemeli, ayrılması istenen madde veya maddelerle reaksiyona girmemeli, ucuz olmalı, toksik olmamalıdır. Ayrıca ayırım işleminden sonra maddeden kolay uzaklaştırılmalıdır (URL-1, 2019).

1.7. Referans Standart Madde

Dünyanın dört bir tarafında analistler tarafından bir maddeyi oluşturan bileşenleri tanımlamak, ölçmek ve o maddenin özelliklerini araştırmak amacıyla kimyasal ve biyolojik ölçümler yapılmaktadır. Bu ölçümler hammadde ve son ürünün kalite kontrolü, üretim prosesindeki tüm aşamaların takibi gibi konularda önemli rol oynar. Laboratuvarlarda hem enstrümantal analizlerde hem de gravimetrik analizlerde analitik ölçümlerin doğrulanmasında sertifikalı referans maddeler (CRM) kullanılır. Analitik standart maddeler yüksek saflıktadır ve kromatografik cihazların kalibrasyonu, amacıyla kullanılır (URL-2, 2021). RSM analitik metodların doğrulanmasında, sonuçların farklı laboratuvarlar arasında doğruluğunun ve karşılaştırılabilirliğinin değerlendirilmesinde önemli rol oynar. Birçok laboratuvar aynı analizi yaptıkları halde farklı sonuçlar elde edebilmektedir. Bu uyumsuzlukların önüne geçebilmek adına kalite el kitabı (KEK), personel eğitimi, istatistiksel kontrollerin yanında CRM kullanımı da gereklidir. CRM'lerin üretimi, sertifikalandırılması ve depolaması maliyetli ürünlerdir (Venelinov ve Quevauviller, 2003; Dağ, 2020).

1.8. Selülozik Kaynaklardan HMF Üretimi Üzerine Yapılan Çalışmalar

Günümüze kadar selülozik kaynaklardan HMF üretimi ile ilgili pek çok çalışma yapılmıştır. Çalışmamızda kullanılan yöntemlere benzer şekilde yapılan işlenmemiş selülozik biyokütleden, yenilebilir materyal ve gıda atıklarından doğrudan HMF sentezine ilişkin son yapılan çalışmalar aşağıdaki gibidir;

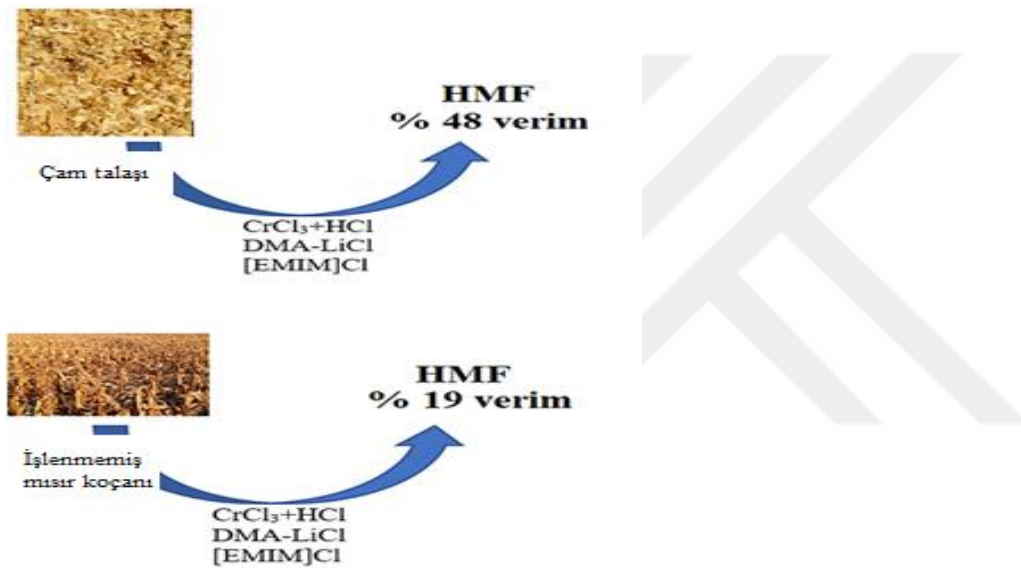
Yi vd., (2011) yaptığı çalışmada HMF sentezi için biyokütle kaynağı olarak hindiba kökleri kullanılmıştır. Ön işlemde geçirilen (doğrama, kurutma, toz haline getirme) hindiba kökleri 0.3 M HCl ile biyokütle içeriğindeki inülin şekere hidroliz edilmiştir. En yüksek HMF verimi %80 [OMIM]Cl + %20 etil asetat solventinde 0.3 M HCl ile karışıma reaksiyonu hızlandırıcı CrCl_2 katalizörü eklenerek, 120 °C de 1 saat reaksiyonu sonucu HMF sentezi gerçekleştirilmiştir (%51 dwt). Çalışmada CrCl_2 katalizörünün ve HCl konsantrasyonlarındaki artışın HMF verimini azalttığı rapor edilmiştir. Bunun sebebinin, hammaddedeki karbohidrat çeşidine bağlı olduğu, inülin polisakkaritin hidrolizi ve şeker dehidrasyonu üzerinde ve diğer yan reaksiyonlarda CrCl_2 nin inhibe edici etkisinin olduğu düşünülmektedir. Ek olarak reaksiyonda daha yüksek hammadde kullanımı asidik çözeltide yüksek viskoz özellik göstermesine bağlı olarak HMF dönüşümünü zorlaştırdığı belirtilmiştir.

Yi vd., (2011) yüksek çözünür şeker oranına sahip üzüm meyvesinden HMF dönüşümünün daha hızlı olabileceği düşünülmektedir. Diğer yapılan çalışmaya benzer olarak 0.3 M HCl , [OMIM]Cl ve CaCl_2 kullanılarak 100 °C' de 3 saat süre sonunda HMF üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuçta, 1 mL üzüm ekstresinden yaklaşık olarak 100 mg HMF elde edildiği rapor edilmiştir.

Yi vd., (2012) nişasta bakımından zengin topyoka bitkisi köklerinden HMF sentezi iki aşamalı bir reaksiyonla gerçekleştirilmiştir. Topyoka kökleri toz haline getirilip HCl ile 80 °C de hidroliz edilmektedir. 2. aşamada elde edilen ekstraktan [OMIM]Cl ve yaklaşık % 1 CrF_3 (krom-III-florür) ile 120°C 60-90 dk. sonunda % 53 dwt HMF verimiyle sonuçlandığı vurgulanmaktadır.

Hem ticari hemde sürdürülebilir bir HMF üretimi açısından lignoselülozik kaynaklar önemli başlangıç materyalleridir. Gıda sanayinde işleme sırasında çıkan atıklar (fındık kabuğu, çay atığı gibi, meyve kabukları), tarımsal atıklar, ormancılık kalıntıları lignoselülozik kaynaklar olarak kullanılabilir.

Binder ve Raines (2009), işlenmemiş mısır koçanı ve çam talaşını başlangıç materyali kullanarak DMA-LiCl çözücüsünde tek basamakta HMF sentezi gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada HCl, CrCl₂ ve [EMIM]Cl katalizör ve katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Brønsted asit katalizli DMA- LiCl çözücüsünde 140 °C’ de 2 saat reaksiyon tamamlanmıştır. Sonuçta sırasıyla % 48 ve % 19 verimle sonuçlanmıştır. Çalışmada hammaddeye herhangi bir ön işlem olmadan dönüşüm gerçekleştirilmiştir ve saflaştırılmış selülozdan da elde edilen verilerle karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçta araştırmacılar tarafından, biyokütle bileşenlerinin (protein, lignin gibi) reaksiyon sürecine müdahale etmediği belirtilmiştir. Şekil 1.10’da gösterildiği şekilde yapılan işlem özetlenmektedir (Menegazzo vd., 2018).



Şekil 1.10. İşlenmemiş mısır koçanı ve çam talaşından sentezlenen HMF’nin işlem şemaları (Menegazzo vd., 2018).

Binder ve Raines (2009), saflaştırılmış selülozu DMA-LiCl ve [EMIM]Cl karışımı içinde 50 °C’de 24 saat bekleterek çözdürmüş, ikinci aşamada ise HCl, CrCl₂ veya CrCl₃ katalizörleri kullanarak 140 °C’de 2 saatlik reaksiyon sürecinin sonunda %54 mol HMF verimi ile üstün sonuçlar elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Çalışma sonunda DMA’daki lityum klorürün ya da lityum bromürün tek başına yüksek HMF verimine yol açmadığını, DMA’daki bu tuzların selülozu çözemediğini belirtmektedirler. Öte yandan biyokütledeki lignin ve diğer bileşenlerin HMF sentezinde saflaştırılmış selülozdan elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında HMF verimi üzerine açık bir müdahalesinin olmadığını savunmaktadırlar. Ayrıca yüksek HMF veriminin sağlanmasında, biyokütledeki hemiselülozda bulunan pentozların dönüşümünün önemli olduğunu rapor etmişlerdir.

Li vd. (2009), iyonik sıvı ([C4mim]Cl) içerisinde glukoz ve selülozun mikrodalga ışımasında doğrudan HMF'ye dönüşümünü incelemiştir. 2 g iyonik sıvı içinde 1 mg selüloz $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (10 mg) katalizörünü kullanarak 400 W mikrodalga ışımasına 2 saat maruz bırakıldığında α -selülozdan % 62 HMF verimi elde etmişlerdir. Çalışmalarında [C4mim]Cl'ün selülozun tamamen çözünmesine yol açarak selülozdaki yapı zincirlerin kimyasal dönüşümünü kolaylaştırdığını bildirmişlerdir.

Dutta vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada, şeker kamışı küspesinin mikrodalga ısıtma tekniği ile hızlı bir HMF dönüşümü sağladıkları rapor edilmiştir. Reaksiyonda DMA-LiCl çözücü olarak kullanılmış. Farklı katalizörlerin kombinasyonu ($\text{Zr(0)Cl}_2/\text{CrCl}_3$) ve [BMIM]Cl katkı maddesi kullanılarak 120 °C de sadece 5 dk. süre sonunda maksimum (% 42) verim elde ederek hızlı bir HMF sentezi gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir. Çalışmada DMA-LiCl⁺ katyonları oluşturarak polisakkarit çözünmesini kolaylaştırdığı ve [BMIM]Cl eklendiğinde Cl iyonlarının artması ile selülozdaki hidrojen bağlarının bozulmasını destekleyerek HMF verimini artırdığı bildirilmiştir.

Wu vd. (2016) yaptığı çalışmada ham odunsu selülozik kaynaktan farklı seyreltilmiş asit ve baz kullanılarak (HCl, H_2SO_4 , NaOH) ön işlem gerçekleştirilmiştir. Çalışmada biyokütle, ağırlıkça % 3 NaOH çözeltisinde 24 saat 60 °C' de bekletilmiş. [BMIM]Cl'de $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile kataliz edilerek ikinci bir reaksiyon 120 °C'de 2 saat dönüşüm gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda ~ % 72 mol HMF elde edilmiştir.

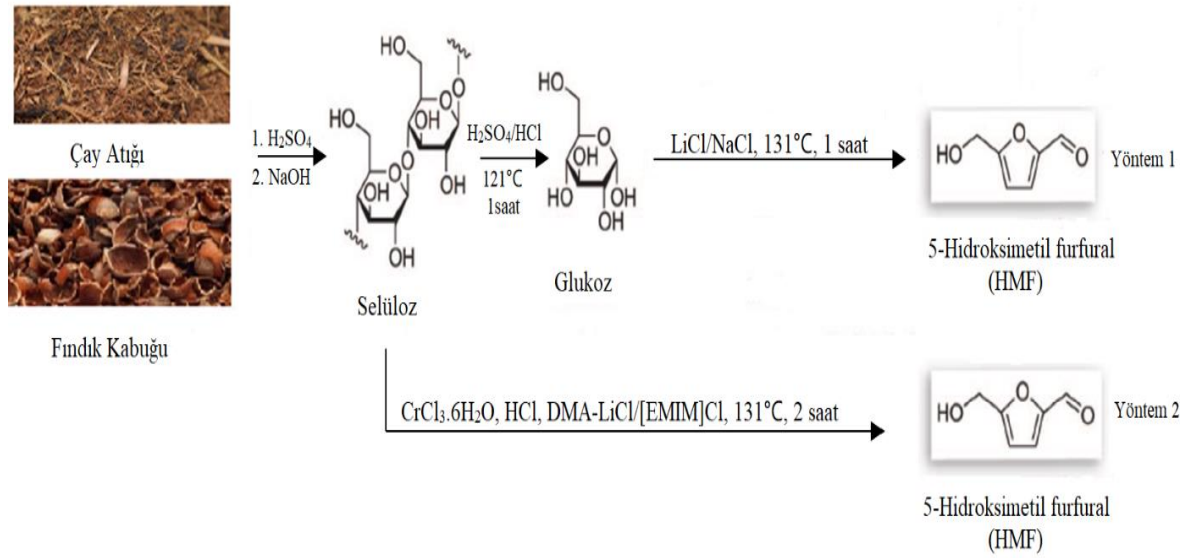
1.9. Çalışmanın Amacı

Günümüzde artan enerji ihtiyacına bağlı olarak fosil yakıt kaynaklarının hızla azalması, alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmıştır. 5-hidroksimetil furfural (HMF), yakıt kimyasalının yanı sıra birçok platform bileşiğine dönüşebilen değerli bir ara üründür. Bir furan türevi olan HMF, aldehid ve alkol gruplarını içeren organik çözücülerde ve suda iyi çözünen, daha çok karbohidratların asit katalizli reaksiyonlarından elde edilebilen ve gıda geliştirme ajanı olarak sınıflandırılan değerli bir kimyasaldır.

Araştırma konusunu oluşturan HMF sentezi ile ilgili literatürde lignoselülozik kaynaklardan değişik yöntemlerle HMF eldesi konusunda birçok çalışma vardır. Ancak ülkemizde daha çok hayvan yemi ve/veya yakacak olarak değerlendirilen fındikkabuğu ve çay atıklarının başlangıç materyali olarak kullanıldığı lignoselülozik kaynaklardan HMF eldesi ile ilgili çalışma yoktur.

Bu çalışmada ülkemizde oldukça fazla miktarda üretilen ve genellikle tarımsal alanda değerlendirilen lignoselülozik gıda atıklarından (fındık kabuğu ve çay atığı) ilk kez izolasyon ve kimyasal sentez yoluyla değerli bir gıda geliştirme ajanı olan HMF elde edilmesi amaçlanmaktadır. Literatür araştırmaları bu konunun fındık kabuğu ve çay atıklarından ilk kez yapılacağını göstermektedir.

Çalışmada kullanılacak yöntemin denklemi Şekil 1.11’de verilmiştir.



Şekil 1.11. Çalışmada kullanılacak yöntemin denklemi

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Yapılan çalışmalarda Gümüşhane Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Gıda Mühendisliği bölümü araştırma laboratuvarı cihazlarından yararlanılmıştır.

2.1.1. Cihazlar

- Yüksek Basınç Sıvı Kromatografisi (HPLC-UV) Thermo Finigan Marka
- Rotary Evaporatör Heidolph Marka
- Terazi / Ohaus Marka
- Hacim ayarlı (kalibrasyonu yapılmış) otomatik mikropipetler
- Dahian marka etüv ve kül fırını
- Otoklav DAIHAN Scientific Marka
- Mikrodalga Numune Hazırlama Sistemi/ Milestone Start D
- UV Lamba (254 nm ve 365 nm) Cole Palmer Marka

2.1.2. Kimyasallar

- Sülfirik asit (H_2SO_4) /Merck
- Hidroklorik asit (HCl) /Merck
- 1-Etil-3-metilimidazolyum klorür ([EMIM]Cl) / Sigma-Aldrich
- N,N-Dimetilasetamid (DMAc) ≥ 99 % (HPLC) / Merck
- Krom (III) klorür heksahidrat ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) /Aromel Kimya
- Etilasetat ($CH_3COOCH_2CH_3$) /Isolab
- n-Hekzan ($CH_3(CH_2)_4CH_3$) /Merck
- Asetonitril (CH_3CN) /HPLC Gradient Grade-Merck
- Silika jel (SiO_2) / Merck
- 5-(Hydroxymethyl)furfural ≥ 99 % saflıkta / Sigma-Aldrich
- D-Fruktoz ($C_6H_{12}O_6$) ≥ 99 % saflıkta / Merck
- D-Glukoz ≥ 99.5 % (GC) /Sigma-Aldrich

Kullanılan çözeltiler HPLC kalitesinde ve analitik saflıktadır.

2.2. ay Atığı ve Fındık Kabuğı Numunelerinin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan ve şekil 2.1.' de görülen fındık kabuğı ve çay atığı numuneleri Trabzon bölgesindeki fındık ve çay işleme tesislerinden işlenmemiş olarak temin edilmiştir. Her iki lignoselülozik kaynağın selüloz içeriği belirlenerek, selülozun HMF' ye dönüşüm deneylerinde kullanması amaçlanmıştır.



şekil 2.1. İşlem görmemiş fındık kabukları ve çay atığı örnekleri

Çalışmada kullanılacak fındık kabukları ve çay atıklarına 12-15 dakika öğütücü robotta öğütme işlemi uygulandı. Tane çaplarının homojen olması amacıyla şekil 2.2.' de görüldüğü şekilde 0.710 mm'lik gözenek çapına sahip elekten geçirildi. Elek altı kalan malzeme çalışmalarda kullanıldı.

Toz haline getirilen fındık kabukları ve çay atıkları ağzı sıkıca kapatılmış plastik kaplarda ortamın neminden mümkün olduğunca uzak tutularak deneysel çalışmalarda kullanılana kadar +4°C'de saklanmıştır.



Şekil 2.2. Öğütölüp elekten geçirilmiş fındık kabukları ve çay atığı

2.3. Çay Atığı ve Fındık Kabuğu'ndan Ham Selüloz Eldesi

Çay ve fındık kabuklarının selülozunu çıkartma işlemi TS ISO 15598'deki (Çay-Ham Lif İçeriğinin Tayini) metoda göre gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ham lif içeriği, kuru madde üzerinden, örneklerin yüzde kütle kesri olarak sonuç verilmektedir. Numunelerin kuru madde içeriği (w) ISO 1573'e göre deney numunesinin rutubet içeriği bulunarak belirlenmiştir.

Kuru Madde İçeriği

Tartım kabı $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 'lik kurutma dolabında sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu ve 0.001 g hassasiyetle tartıldı. Tartım kabına 5 g öğütölüp elekten geçen çay atığı ve fındık kabuğu örneklerinden tartıldı. Örnekler etüvde 103°C 'de 6 saat kurutuldu. Süre sonunda desikatöre alındı. Sabit tartıma gelince 0.001 g hassasiyetle tartım yapıldı. Tekrar 1 saat etüvde kurutuldu, desikatörde soğutulup tartıldı. İki tartım arasındaki fark 0.005 g'ı geçmeyinceye kadar kurutma ve tartım işlemi tekrarlandı. Tartım sabitlenince kurutma işlemine son verildi. Kuru madde içeriği yüzde olarak belirtildi.

2.3.1. Çözeltilerin Hazırlanması

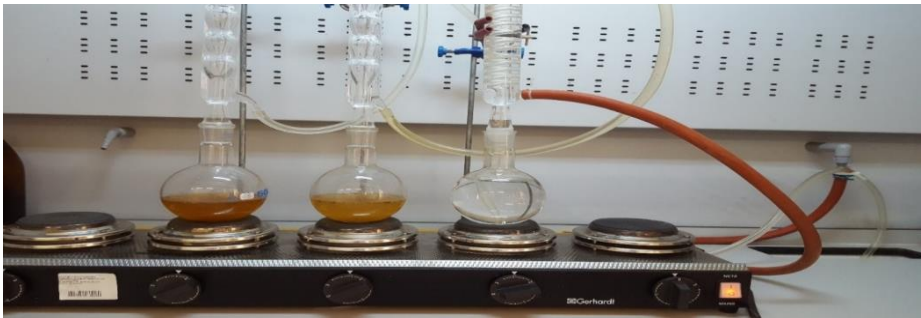
Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinin hazırlanması : 0.255 mol/L sülfürik asit çözeltisi hazırlandı. % 97'lik H_2SO_4 'den ($d=1.84$ g/mL) 28 mL balon jojeye alındı, saf su ile hacim 2 L'ye tamamlandı.

Sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinin hazırlanması : 0.313 mol/ L NaOH çalışma çözeltisi hazırlandı. 12.52 g NaOH balon jojeye alındı, hacmi saf su ile 2 L'ye tamamlandı.

Hidroklorik asit çözeltisi (HCl) : % 1'lik HCl ($d=1.19$) çözeltisi hazırlandı. 10 mL derişik hidroklorik asit balon jojeye alındı ve hacmi soğutularak 1 L'ye tamamlandı.

2.3.2. Ham Lif Tayini

Ham lif tayini için, öğütölüp elekten geçen iki ayrı örnekten 0.001 g yaklaşımla 3 g tartıldı ve oda sıcaklığındaki 0.255 M H_2SO_4 çalışma çözeltisinden 200 mL ilave edilerek 30 dakika şekil 2.3' de gösterildiğı gibi geri soğutucu sistemde 500 mL balon içinde kaynatıldı. Kaynama sırasında taşma ve köpüklenmeyi önlemek için balona 2-3 damla köpük önleyici (oktan-1-ol) eklendi. Ayrıca kaynama sırasında çeperlere yapışan numune kalıntılarını önlemek için balon ara sıra döndürölerek karıştırıldı. Süre sonunda G3 krozedden süzülen kalıntı 50 mL'lik sıcak su ile 3 defa yıkandı. Çözünmeyen madde 500 mL balona aktırılarak 0.313 M 200 mL NaOH ve köpük önleyici ilave edildikten sonra asit muamelesindeki ile aynı işlem yapılarak 30 dakika boyunca kaynatıldı. Sonunda çözünmeyen maddenin tamamı G3 krozedden geçirilerek süzüldü. Kalıntı 50 mL'lik kısımlarla sıcak su, hidroklorik asit çözeltisi ve tekrar sıcak su ile üst üste yıkandı. Sonunda kalıntı iki kez alkol (etanol) ve üç kez aseton ile yıkandı. Kroze 105°C'de etüvde kurutularak ham selölöz elde edildi. (TS ISO 15598, 2003).



Şekil 2.3. Geri soğutucu altında ham biyokütleden selölöz ekstraksiyonu

Kroze içindeki kalıntı 105 °C'deki etüvde 2 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra desikatörde soğutuldu. Her kroze için 0.001 g yaklaşımla tartım yapıldı. Tekrar kroze etüve 1 saat süreyle bırakıldı. Desikatörde soğutuldu ve tartımı yapıldı. Yapılan işlemler sonucunda tartımlar arasındaki farkın 0.001 gramı geçmediğine emin olunur. Tartım sonucu elde edilen kütle m_1 olarak kaydedildi.

Kroze ve kalıntı, sıcaklığı 550 °C olan kül fırınında 1 saat bekletildi. Süre sonunda krezeler desikatörde sabit tartıma gelmesi beklendi. Tartım diğerinde de olduğu gibi 0.001 g yaklaşımla yapıldı. Elde edilen kütle m_2 olarak kaydedildi. Materyaldeki ham lif içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

$$\text{Ham lif içeriği; } w = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100 \times \frac{100}{w_D} \quad (2.1)$$

m_0 : numune kütlesi (g)

m_1 : etüvde kurutma işleminden sonra kroze ve kalıntı kütlesi (g)

m_2 : Kül fırınında yakma işleminden sonra kroze ve kalıntı kütlesi (g)

w_D : Numunenin kuru madde içeriği, yüzde kütle kesri

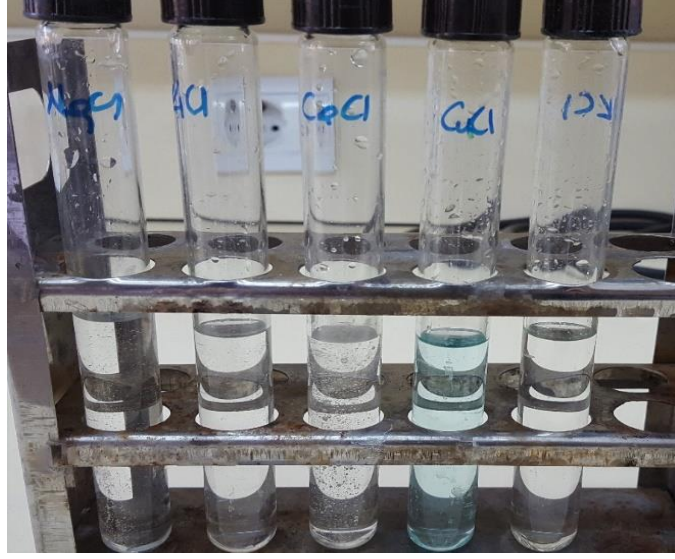
2.4. İnvert Şekerden HMF Sentezi

Lignoselülozik kaynaklardan HMF üretimine başlamadan önce invert şekerlerden HMF üretimi üzerine sıcaklık ve süre parametrelerinin etkisinin de incelendiği ön çalışmalar yapıldı. Ön denemelerde başlangıç materyali olarak Merck marka ≥ 99 % saflığında D-fruktoz kullanıldı. Çalışmalarda, farklı doymuş tuz çözeltilerinde fruktozun yüksek sıcaklıkta ve basınçta HMF'ye dehidrasyonu otoklavda gerçekleştirildi.

Çalışmaların tamamı 10 mL doymuş tuz çözeltisi hacminde yapıldı. HMF üretiminde kullanılacak invert şeker için belirlenen miktar (1000 mg) hassas terazi ile tartıldı.

LiCl, NaCl, CuCl, KCl, CaCl₂ tuzları ile doymuş çözeltiler hazırlandı. HMF oluşumu asidik koşullarda gerçekleştiği için doymuş çözeltiler derişik HCl ile 0.6 pH değerine ayarlandı (Román-Leshkov ve Dumesic, 2009). Her bir doymuş çözeltiden 10 mL cam deney tüplerine alındı.

Şekil 2.4' de gösterildiği gibi 10 mL doymuş tuz çözeltisi içinde fruktozun vorteks kullanılarak çözülmesi sağlandı.



Şekil 2.4. Doygun tuz çözeltisi içinde fruktoz

121°C ve 131°C’de basınçlı reaktörde (otoklav) invert şekerin HMF’ye dönüşümü gerçekleştirildi. Reaktör içinde belirlenen süre sonunda reaktörün sıcaklığı ve basıncı ortama uygun şekilde düştüğünde, şekil 2.5’ de gösterilen çözeltiler reaktörden çıkarıldı ve hızla soğutulup süzgeç kağıdıyla süzüldü. 10 mL’lik reaksiyon karışımından 100 µL alındı ve 10 mL’lik hacimsel cam şişeye aktarıldı. Hacmi çizgiye kadar ultra saf su ile tamamlandı.



Şekil 2.5. Reaktörden çıkan çözeltiler

10 mL çözeltideki fruktozun % HMF'ye dönüşümünü belirlemek için analizlerde HPLC cihazı kullanıldı. Analize başlamadan önce numuneler 0.45 µm'lik şırınga filtresi kullanılarak filtre edildi. Şartlanmış HPLC-UV sistemine enjekte edildi.

Lignoselülozik kaynakların HMF üretimi için en uygun LiCl ve NaCl tuzlarının olduğuna, reaksiyonun ikinci aşamasında bu tuzlardan yararlanılarak üretimin yapılacağına karar verildi.

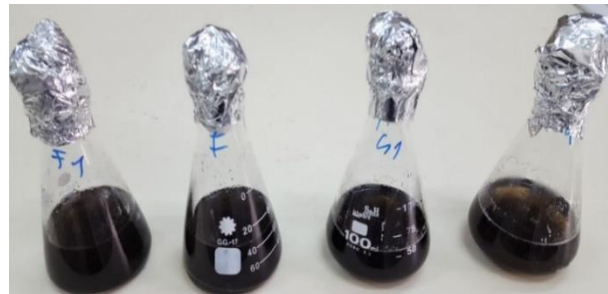
2.5. Çay Atığı ve Fındık Kabuğu Selülozundan HMF Üretimi

2.5.1. Selülozik Biyokütleden Asit Hidrolizi Yöntemi

Bu çalışmada; Amezcua-Allieri vd., (2017), geliştirdiği karbohidrat içeriğinin asitle hidrolizi ile HMF sentez yöntemi modifiye edilmiş ve gıda atıklarında elde edilen selülozik biyokütlenin HMF' ye dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, H₂SO₄ konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin çözeltideki toplam şeker üretimi üzerine etkisi incelendi. Numunelerin şekerce zengin karbohidrat içeriği iki aşamalı asit hidroliz yoluyla elde edildi.

İlk hidroliz aşamasında 500 mg çay atığı ve fındık kabuğu selülozu 3 mL ağırlıkça %72'lik sülfürik asit çözeltisi ile 50°C'de 1 saat çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Reaksiyon sonunda hidrolizat şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir erlene aktarıldı. Ağırlıkça % 4 sülfürik asit konsantrasyonu elde etmek için 54 mL saf su eklendi. İkinci hidroliz aşaması 121°C 'de 1 atmosfer basınç altında 1 saat otoklav reaktöründe gerçekleştirildi (Amezcua-Allieri vd., 2017; Spets vd., 2009).

Çalışmamızda ikinci hidroliz aşaması için 1, 2 ve 4 saat olmak üzere 3 farklı sürelerde denemeler yapıldı.



Şekil 2.6. Selülozik biyokütlenin ön hidrolizi

Elde edilen hidrolizat süzgeç kağıdı ile süzüldü. Şekerce zengin sıvıdan 10 mL alındı. Sonunda pH 0,6 olacak şekilde LiCl, NaCl tuzları ile çözelti doygun hale getirildi. Karışımındaki şekerin HMF bileşiğine dönüşümü 121°C ve 131 °C’de 1 saat otoklav reaktöründe gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti karışımı Şekil 2.7’deki gibidir.



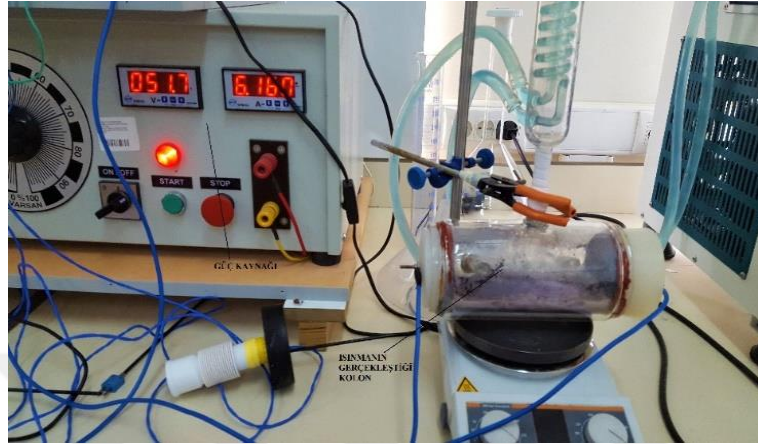
Şekil 2.7. Şekerce zengin biyokütleden HMF sentezi

Reaksiyonun ardından Şekil 2.7’de gösterilen ürün karışımından 100 µL alındı, 10 mL’lik balon jojede hacim çizgisine kadar deiyonize su ile seyreltilti. 0.45 µm’ lik membran filtreden geçirildi ve HPLC viallerine dolduruldu. Tüm reaksiyon ürünleri şartlanmış HPLC cihazında analiz edildi. Ticari olarak temin edilen $\geq 99\%$ HPLC saflığında Sigma-Aldrich Marka 5-(Hidroksimetil)furfural standart olarak kullanıldı. Standarttan oluşturulan kalibrasyon eğrisi ile % verim hesaplandı.

2.5.2. Selülozik Biyokütlenin Ohmik Isıtma Yöntemi ile Asit Hidrolizi

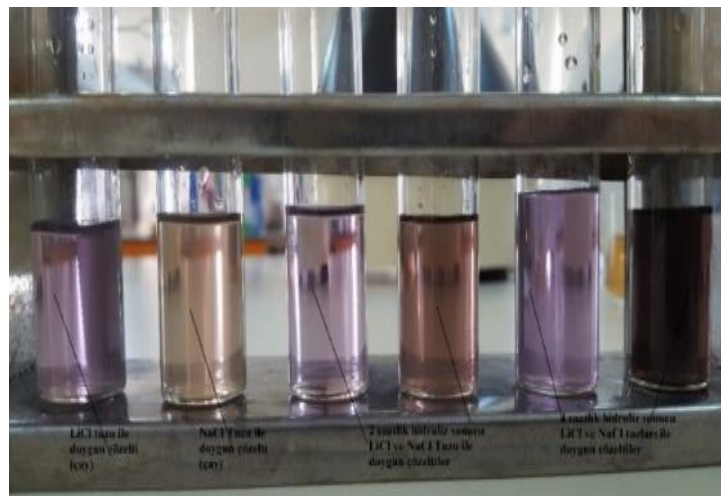
0.5 g findık kabuğu ve çay atığından elde edilen selüloz 3 mL %72’ lik H_2SO_4 içinde 1 saat 50 °C su banyosunda çözündürüldü. %72 asit konsantrasyonuna sahip hidrolizat deiyonize su eklenerek asit konsantrasyonu %4 H_2SO_4 konsantrasyonuna seyreltilti

(Amezcu-Allieri vd., 2017; Dussán vd., 2014). Selülozun ön hidrolizinin ikinci aşamasında ohmik yöntem ısıtma sisteminden yararlanıldı. Şekil 2.8’de görseli bulunan ikinci hidroliz için ohmik ısıtma sisteminden yararlanıldı.



Şekil 2.8. Ohmik yöntem ile selülozik biyokütlenin hidrolizi

Çözeltiler 30-50/15.5 V/cm elektrik akım uygulanarak 1, 2 ve 4 saat sonunda çözeltilerden numuneler alındı. 1 saat sonunda alınan 10 mL örnek çözelti NaCl ve LiCl tuzları ile doygun hale getirildi. Aynı işlem 2 saat ve 4 saat sonunda alınan örnekler için tekrarlandı. Tuzla doygun çözeltilerin HMF’ye dönüşümü 131°C’de 2 atmosfer basınç altında, 1 saat otoklavda gerçekleştirildi. Şekil 2.9’da gösterilen analitlerin HMF analizi 2.4’te anlatıldığı gibi HPLC cihazında tayini yapıldı.



Şekil 2.9. Ohmik yöntem ısıtma ile elde edilen çözeltiler

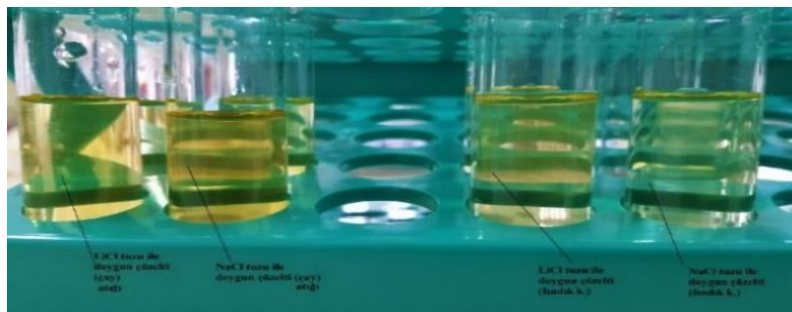
2.5.3. Selülozik Biyokütlenin Mikrodalga Destekli Isıtma ile Asit Hidrolizi

Jassim (2013), farklı konsantrasyonlarda seyreltik asit ve baz çözeltileri kullanarak selülozun glukozu mikrodalga destekli ön hidrolizini gerçekleştirmiştir. Yönteme göre, iki farklı selülozik biyokütlenin şekerce zengin biyokütleye hidrolizinin sağlanması amaçlanmıştır. Yöntemin temeli iki ayrı selüloz örneğinin (findık kabuğu ve çay atığı) seyreltik asitle mikrodalga destekli ısıtma uygulamasıyla selülozun glukozu ön hidrolizine dayanmaktadır. Şekil 2.10'da gösterilen sıkıca kapatılmış mikrodalga tüplerinde 10 mL asit çözeltilerine (% 5 HCl, % 5 H₂SO₄) çay atığı ve findık kabuğundan elde edilen 0.2 g selüloz eklendi. Örnekler 170°C'de 2 saat 600 Watt gücünde mikrodalga radyasyonuna maruz bırakıldı (Jassim, 2013). Deney tüpleri 5 mL asit çözeltisi ile yıkanarak cam test tüplerine alındı.



Şekil 2.10. Mikrodalga yakma cihazı

Şekil 2.10'da gösterilen iki farklı şekerce zengin olduğu düşünülen hidrolizattan 10 mL'lik deney tüplerine alındı. NaCl ve LiCl tuzları ile çözeltiler doymun hale getirildi ve 0.6 pH değerine ayarlandı. Karışım içindeki şekerin HMF'ye optimum dönüşümü 131 °C'de 2 atmosfer basınç altındaki reaksiyon koşullarında gerçekleştirildi.



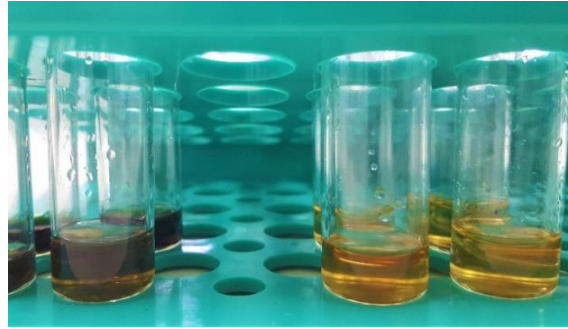
Şekil 2.11. Mikrodalga ısıtma ile selülozun glikoza hidrolizi

2.5.4. Selülozik Biyokütleden DMA Çözücüsünde HMF Sentezi Yöntemi

Binder ve Raines (2009), yaptıkları çalışma yönteminde, işlenmemiş lignoselülozik biyokütle, saflaştırılmış selüloz, glukoz ve fruktozdan lityum klorür veya sodyum klorür içeren N,N-dimetilasetamid (DMA) çözücüsünde bir krom katalizörü kullanarak yüksek verimlilikte HMF sentezi elde etmeyi başarmışlardır.

Bu çalışmada, Binder ve Raines'in (2009), selülozdan HMF sentez metodu modifiye edilerek, elde edilen selülozik kaynaklardan HMF üretimi yapılması amaçlanmıştır. Reaksiyon iki aşamada gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilk aşamasında cam deney tüplerine 100 mg selüloz, 130 mg LiCl veya NaCl, 795 mg [EMIM]Cl ve 1260 mg DMA eklenerek viskoz bir çözelti haline gelene kadar 50 °C'de 24 saat çalkalamalı su banyosunda bekletildi. İkinci aşamada çözeltiye 250 mg [EMIM]Cl, 25 mg CrCl₃.6H₂O ve 25 µL konsantre hidroklorik asit ilave edildi. Reaksiyon karışımı 131°C' de 2 saat basınçlı otoklavda tutuldu. Reaksiyon sonunda şekil 2.12'de gösterilen reaktörden çıkan karışım hızla soğutulup, süzgeç kağıdıyla süzüldü. Analizi 2.6' da açıklandığı gibi HPLC cihazında yapıldı.

Reaksiyonun birinci aşamasına uyularak ikinci aşamada ise karışıma pH 0.6 ayarlı 1250 mg doymuş tuz çözeltisi (LiCl, NaCl) ilave edildi. Reaksiyon 1 saat otoklav şartlarında (131°C, 2 atü) gerçekleştirildi.



Şekil 2.12. Selülozun organik çözücü içinde HMF'ye dönüşümü

2.6. HPLC-UV ile HMF Tayini

HMF analizleri, HPLC-UV (Agilent 1100 serisi, ABD) sistemi kullanılarak gerçekleştirildi. HMF' nin ayrılması ters fazlı C₁₈ kolonu 250 mmx4.6 mm, 5 µm (Nucleosil, USA) üzerinde gerçekleştirildi. Mobil faz olarak su-metanol (90:10 V/V) kullanılmıştır.

UV dedektörü 285 nm dalga boyunda ve akış hızı 1 mL/ dakikaya ayarlandı (Baltacı ve Akşit, 2016). Analitik kimyasallar Merck marka HPLC sınıfı çözücüler ve HMF standardı (%99) olarak Sigma-Aldrich kullanıldı.

Analize başlamadan önce HMF'nin ticari standardı kullanılarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlandı. HMF ticari standart maddesi (%99 saflıkta) ultra saf su ile seyreltilerek 100 ppm'lik HMF standart stok çözeltisi hazırlandı. Stok çözeltiden 1.0, 2.0, 4.0, 8.0 ve 12.0 ppm'lik konsantrasyonlarda standartlar hazırlandı. Hazırlanan standartlar 0.45 µm'lik membran filtreden geçilerek viallere alındı ve şartlanmış olan HPLC-UV sistemine enjekte edildi. Beş farklı konsantrasyonlarda standartların tepe alanlarının grafiği çizilerek bir kalibrasyon eğrisi elde edildi. Hesaplamalar elde edilen kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak yapıldı. Ticari standarttan elde edilen farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin HPLC kromatogramları NS1B, NS2B, NS3B, NS4B, NS5B (1ppm, 2ppm, 4 ppm, 8 ppm, 12 ppm) kodu ile ek şekil 6.1-6.5 arasında verilmiştir.

Örneklere ait reaksiyon çözeltilerinden 100 µL alındı. 10 mL'lik balon jöjeye aktarıldı ve saf su ile hacim çizgisine tamamlandı. 0.45 µm şırınga filtresinden geçirildi. 1.5 mL'lik HPLC viallere aktarıldı. HPLC kolonuna enjeksiyonu gerçekleştirildi. Örneklerden elde edilen HMF'ye ait HPLC kromatogramları ek şekil 6.10-6.25' de verilmiştir.

2.7. Hesaplamalar

$Y = a(x) + b$ olarak tanımlanan kalibrasyon eğrisi denkleminde y, standart çözeltinin absorpsiyon açısından tepe alanıdır, x ise mg / kg cinsinden standart çözelti konsantrasyonunu temsil eder.

$$HMF (mg/kg) = \left(\frac{y+b}{a} \right) \times F \quad (2.2)$$

Denklemden;

Y= tayini yapılacak numunenin HPLC-UV dedektörde vermiş olduğu alan

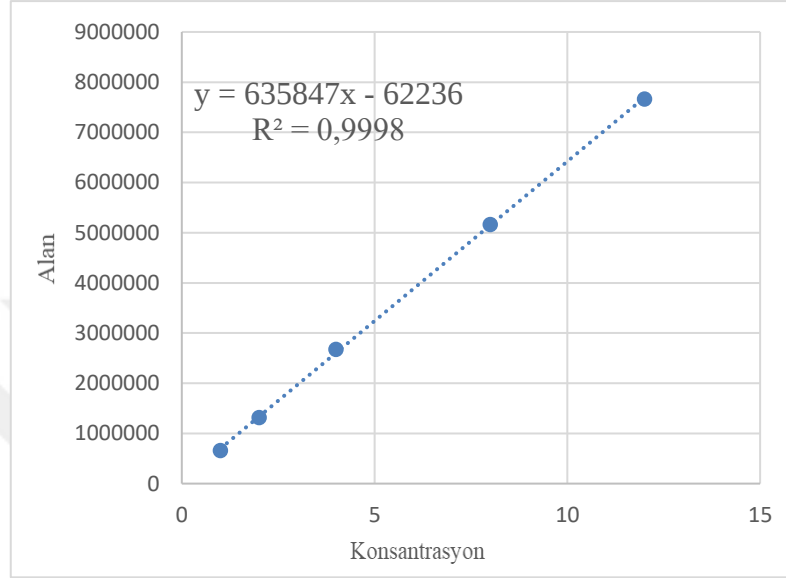
B= y kesen

A= kalibrasyon eğrisi sabiti

F= seyreltme faktörünü ifade etmektedir.

Çalışmalarda örneklerdeki HMF konsantrasyonu (mg/kg) kalibrasyon eğrisi kullanılarak aşağıdaki eşitlikten hesaplandı. Kalibrasyon eğrisi şekil 2.13'te verilmiştir.

$$y = ax - b \text{ (} y = 635847x - 62236 \text{)}.$$



Şekil 2.13. Kalibrasyon eğrisi

2.8. HMF'nin Ekstraksiyonu

Lignoselülozik kaynaklardan elde edilen ham selüloz, asit hidroliz yoluyla glukozu dönüşümü sağlandı. Şekerce zengin çözelti LiCl ve NaCl tuzları ile doymuş hale getirildi. Reaktörde glukozun HMF'ye sentezi gerçekleştirildi. Reaktörden çıkan karışımlar bir araya getirilerek süzgeç kağıdıyla süzüldü. Karışımlardan HMF bileşimini elde etmek için ayırma hunisi kullanılarak yaklaşık 300 mL karışıma 100 mL etil asetat ilave edildi. Şekil 2.14'de gösterildiği biçimde ayırma hunisinde bu iki sıvı temas ettirilerek sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi uygulandı. Burada doymuş tuz çözeltisi yardımıyla HMF bileşiminin organik faza geçmesi sağlandı. Faz ayrımının gerçekleştiği gözlemlendiğinde üste kalan kısım ayırma hunisinden ayrıldı. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Elde edilen ekstraktan kalan sulu emülsiyonu kurutmak için yaklaşık 5 g susuz sodyum sülfat (Na_2SO_4) eklendi. Şekil 2.15'de görüldüğü gibi ekstrakttaki etil asetat uçurularak rotary evaporatörde vakum altında 5-6 mL kalıncaya kadar konsantre edildi. Daha sonra kalıntıdan HMF bileşiği kromatografik yöntemlerle saflaştırılarak HMF-standart maddesi elde edildi.



Şekil 2.14. Sıvı-sıvı ekstraksiyon



Şekil 2.15. Ekstrakt içindeki etil asetatın buharlaştırılması

2.9. Basınçlı Kolon Kromatografisi ile HMF'nin Standart Olarak Saflaştırılması

Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen HMF kromatografik yöntemler kullanılarak saflaştırıldı. Kolon kromatografisi için, 35 x 700 mm teflon musluklu, 29/32 şilifli ve fritli cam kolon kullanıldı. Kolondaki fritin tıkanmasını engellemek amacıyla fritin hemen üstüne 2 cm kalınlığında cam pamuğu yerleştirildi.

Kolon başta bir miktar hekzan ile yıkandı. 25 g Merck marka silikajel yaklaşık 100 mL hekzan ile karıştırılarak kolona dolduruldu. Peristaltik pompa ve buna bağlı hava kompresörü ile kolona 1 mL/dk akış sağlayacak şekilde basınç uygulandı. Silikajelin kolonda yüksekliği 180 mm olacak şekilde ayarlandı. Kolon Şekil 2.16' da gösterilmektedir. Silikajelin kolonda oturması için 30-35 cm yükseklikte olacak şekilde kolondan 1 kez hekzan geçirildi. Silikajelin üzerinde 2 cm hekzan kalacak şekilde bırakıldı.

Organik fazda bulunan HMF çözeltisi vakum altında hacmi 5 mL olacak şekilde konsantre edildikten sonra elde edilen ekstraktan 1 mL' lik uzun cam pipet yardımıyla alınarak yavaşça kolona yüklendi. Maddenin silikajele geçmesini sağlamak için basınç uygulanarak üst kısımdaki hekzanın bir miktar akması sağlandı. Kolon üst kısmı kurumadan madde üzerine Şekil 2.17'de görüldüğü gibi 2.5-3 cm yükseklikte silikajel eklendi. Kolon musluğu açılarak silikajelden sonra üzerine yaklaşık 40 mm yükseklikte n-hekzan eklendi ve eklenen silikajelin oturması sağlandı. Basınç aparatı takılarak düzenli hekzan akışı ayarlandı.



Şekil 2.16. Kolon kromatografisinin uygulaması



Şekil 2.17. Kolona madde yüklemesi

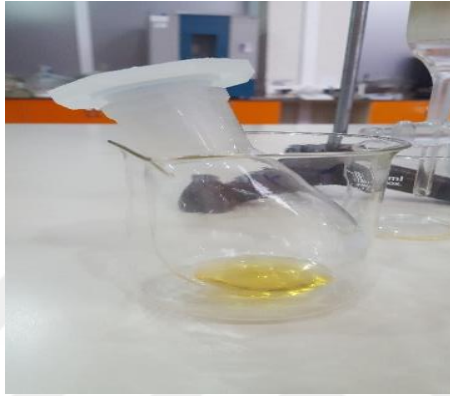
Hekzan silikajel üzerinde 20 mm yüksekliğe geldiğinde 250 mL %50 Hekzan + %50 Etil aasetat karışımı eklendi. Kolondan çıkan ekstraktlar 25 mL'lik cam şişelere 20 mL'lik hacimlerde toplandı. Sonuçta 15 fraksiyon elde edildi. Fraksiyonlar TLC ile kontrol edilerek 8, 9, 10, 11, 12, 13 fraksiyonlarında HMF bileşiğinin varlığı tespit edildi.



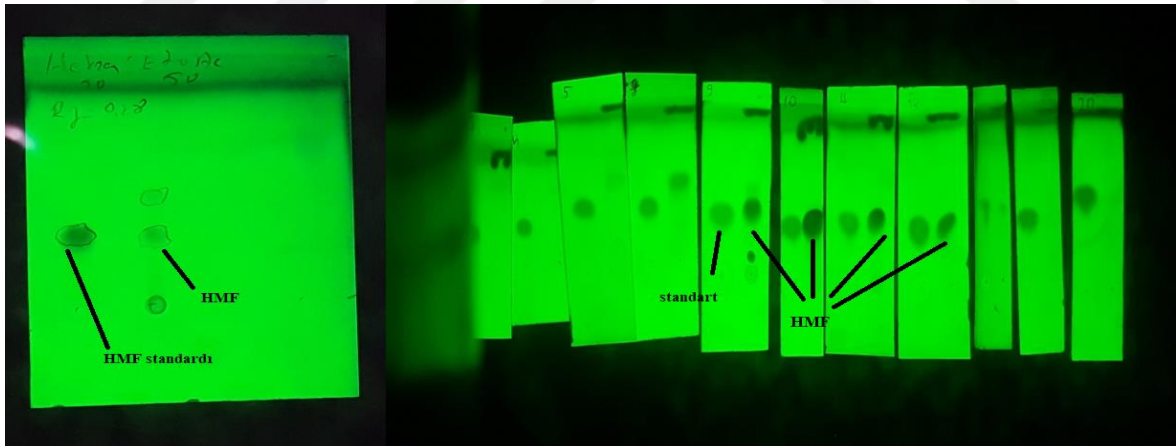
Şekil 2.18. Kolon kromatografisi sonrası toplanan ekstraktlar

Şekil 2.18'de görüldüğü gibi 8-13 arası toplanan fraksiyonlar (her biri 25 mL) birleştirildi. Rotary evaporatörde buharlaştırıldı. Elde edilen ekstrakt Şekil 2.19'da gösterilmektedir. İçindeki uçucu madde azot gazıyla kurutuldu.

TLC ile elde edilen HMF'nin saflık kontrolü yapıldı. Bunun için plaka kenarına yakın bir noktaya HMF standardı ve çözelti nokta şeklinde uygulandı. Örnek fönle hızlı bir şekilde kurutuldu. Yürütme kabına yerleştirildi. Çözücü belli seviyeye ilerledikten sonra, plaka alındı ve fön makinesiyle çözücünün buharlaşması sağlandı. Görünür halde olmayan madde spotları UV lambasında tespit edildi. Şekil 2.20' de gösterildiği gibi maddede safsızlık tespit edildi. Saflaştırmak için ikinci kez kolon uygulandı.



Şekil 2.19. 8-13 arası birleştirilen ekstraktlar

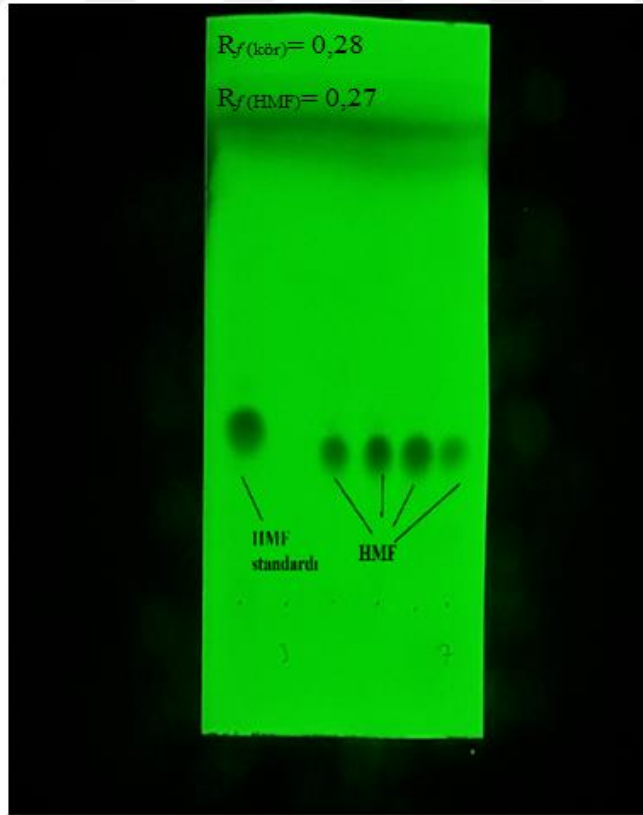


Şekil 2.20. HMF'nin TLC'de tespiti ($R_f=0,28$)

Şekil 2.21'de görüldüğü gibi ikinci kolon kromatografisi işlemi birincide olduğu gibi tekrarlandı. Elde edilen ekstraktan yaklaşık 1 mL alınarak kolona madde yüklemesi yapıldı. Tekrar silikajel ilave edilip üzerine 250 mL %50 Hekzan + %50 Etil asetat eklendi. Düzenli bir akış sağlanarak çözeltiler toplandı ve her birinde HMF taraması yapıldı. İkinci kolon kromatografisi uygulaması sonucu 4, 5, 6 ve 7. fraksiyonlarda Şekil 2.22' de gösterildiği gibi HMF tespit edildi. Analizi HPLC'de yapılarak saflık miktarı ölçüldü.



Şekil 2.21. İkinci kolon kromatografisi uygulaması



Şekil 2.22. TLC’de ikinci kolon uygulaması sonrası HMF tespiti(etil asetat/hegzan 1:1)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fındık Kabuğu ve Çay Atığının Ham Lif İçeriği ile ilgili Sonuçlar

Numunelerin kuru madde içeriği (w) ISO 1573'ye (Çay- Rutubet Tayini) göre deney numunesinin rutubet içeriği bulunarak belirlenmiştir. Tablo 3.1'de gösterilen yüzde nem değerleri üzerinden kuru madde (%) hesabı yapılmıştır.

Tablo 3.1. Fındık kabukları ve çay atığının nem oranları (%)

Nem İçerikleri (%)	
İnce dal çay atığı	3.78±0.122
Kalın dal çay atığı	2.71±0.075
Fındık kabuğu	7.94±0.164

Numunelerin sırasıyla kuru madde (%) değerleri; çay atıklarının % 96.22 ve % 97.29, fındık kabuklarının % 92.06 şeklinde bulunmuştur.

Ham lif içeriği çözünmeyen yanabilen maddelerin tamamını kapsar. Çay ve Fındık kabuklarının ham lif içeriği TS ISO 15598'deki (Çay-Ham Lif İçeriğinin Tayini) metoda göre gerçekleştirilmiştir. Örneklerin ham lif içeriği, Tablo 3.2'de gösterildiği şekilde kuru madde üzerinden, örneklerin, yüzde kütle kesri olarak sonuçlar bulunmuştur.

Tablo 3.2 Fındık kabukları ve çay atığının ham lif içeriği (%)

Ham lif içeriği (%)	
İnce dal çay atığı	30.05±1.598
Kalın dal çay atığı	45.43±1.141
Fındık kabuğu	48.56±0.424

3.2. Fruktoz ve Glikoz'un HMF'ye Dönüşüm Sonuçları

Başlangıç materyali olarak fruktoz ve glukozun kullanıldığı HMF sentez mekanizmasında her bir örnek için 2 tüp kullanılmıştır ve analiz 3 kez tekrarlanmıştır. Sonuçların ortalaması Tablo 3.3'te gösterildiği gibidir. İnvert şekerin HMF'ye dönüştürülmesi doygun tuz çözeltisi içinde ortam sıcaklığı 121°C veya 131 °C'ye getirildikten sonra 1, 2 ve 4 saat olmak üzere farklı zaman parametrelerinde reaksiyonu gerçekleşmiştir.

Tablo 3.3. İnvert şekerden doygun tuz çözeltileri ile elde edilen HMF miktarları(%)

Şeker	Doygun çözelti	Sıcaklık (°C)	60 dk	120 dk	240 dk
Fruktoz	NaCl+H ₂ O	121	46.7	38.4	20.3
Fruktoz	KCl+ H ₂ O	121	26.9	8.0	1.6
Fruktoz	CaCl ₂ +H ₂ O	121	22.9	35.1	25.7
Fruktoz	CuCl+ H ₂ O	121	14.2	2.2	<1
Fruktoz	LiCl+H ₂ O	121	49.7	31.7	31.6
Fruktoz	NaCl+H ₂ O	131	39.0	12.1	2.4
Fruktoz	KCl+ H ₂ O	131	6.9	1	<1
Fruktoz	CaCl ₂ +H ₂ O	131	41.1	19.8	4.1
Fruktoz	CuCl+ H ₂ O	131	<1	<1	0
Fruktoz	LiCl+H ₂ O	131	52.9	42.3	19.1
Glukoz	NaCl+H ₂ O	131	14.6	x	x
Glukoz	KCl+ H ₂ O	131	25.6	x	x
Glukoz	CaCl ₂ +H ₂ O	131	17.9	x	x
Glukoz	CuCl+ H ₂ O	131	17.3	x	x
Glukoz	LiCl+H ₂ O	131	24.8	x	x

Araştırmacılar tuz kullanımının HMF verimliliği ve seçiciliğini artırdığını belirtmektedir. Tuzla doymuş çözücü ortamı, invert şekerin sulu ortamda HMF'ye dönüşümünden sonra organik faza geçişi hızlandırmaktadır. Ayrıca araştırmacılar HMF dönüşüm reaksiyonunda karışımdaki şekerin diğer maddelere (formik asit, levulinik asit) dönüşümünü engellediğini rapor etmişlerdir (Román-Leshkov ve Dumesic, 2009; Elçiçek ve Tanyıldızı, 2015).

Çalışmada 5 farklı inorganik tuz kullanılarak saf su ile hazırlanan doymuş çözeltilerin HMF verimi üzerinde etkileri araştırılmıştır. Kullanılan sodyum ve lityum tuzlarının HMF verimliliğini artırdığı tespit edilmiştir.

Bizim çalışmamıza paralel başka bir çalışmada; Elçiçek ve Tanyıldızı (2015), HMF üretmek için başlangıç materyali olarak atık kola (indirgen şeker içeriği % 13.4) kullanmışlardır. Organik çözücü ile kola hacmi 3.2/1 olacak şekilde denemeler yapılmıştır. Organik çözücü etkinliğini saptamak amacıyla saf su kullanılarak aynı hacim değerinde çalışılmıştır. Çözücü olarak saf suyun kullanıldığı NaCl tuzu ile doymuş ortamda 150 °C'de basınçlı reaktörde 35 dakikanın sonunda % 46.6 HMF verimi elde etmişlerdir. PMA ve DMSO ile doymuş ortamda ise HMF verimleri sırasıyla % 66.08 ve % 67.26 şeklindedir. Ayrıca araştırmacılar, reaksiyon karışımına tuzun eklenmediği zaman verimlerin yarıya yarıya düştüğünü belirtmişlerdir (Elçiçek ve Tanyıldızı, 2015).

Tablo 3.3'deki sonuçlar dikkate alındığında fruktoz için çalışmada kullanılan NaCl, KCl, CaCl₂, CuCl ve LiCl tuzlarının doymuş çözeltilerinde 121°C'de 1 saat reaksiyon sonucu elde edilen % HMF verimleri ortalama sırasıyla; % 46.7, % 26.9, % 22.9, % 14.2 ve % 49.7 şeklindedir. 131°C, 1saat sonucu elde edilen verimler; % 39, % 6.9, % 41.1, % 1' den düşük ve % 52.9 şeklindedir. HPLC ile yapılan analizde, saflaştırma sonucu elde edilen HMF'nin analiz diyagramları NaCl, KCl, CaCl₂ ve LiCl' ün kullanıldıkları çözeltiler için sırasıyla; SKF3, PKF3, KKF3, LKF3 kodu ile Ek şekil 6.6-6.9 arasında verilmiştir.

Glukoz için NaCl, KCl, CaCl₂, CuCl ve LiCl tuzları ile doymuş çözeltilerinde 131°C, 1 saat reaksiyonun ardından sırasıyla, % 14.6, % 25.6, % 17.9, % 17.3 ve % 24.8 HMF verimleri elde edildi.

Tablo 3.3'deki sonuçlara göre çalışmamızda kullanılan NaCl ile doymuş sulu çözeltide fruktozdan elde edilen HMF veriminin en yüksek 121 °C , 1 saat reaksiyonu sonucu olduğu görülmektedir. Sıcaklık sabit (121°C) kalarak devam eden reaksiyonda 1, 2 ve 4 saat reaksiyon sonunda % HMF verimi sırasıyla; %46.7, %38.4 ve %20.3 şeklindedir. Reaksiyon süresinin uzaması ile elde edilen HMF verimlerinde düşüşe neden olmaktadır.

Sodyum ve lityum tuzlarının kullanıldığı çalışmalar birbiri ile karşılaştırıldığında lityum klorürün kullanıldığı çözücü ortamında 121°C, 1 saat reaksiyon sonunda % 49.7 HMF verimi elde edilirken, sodyum klörürün kullanıldığı çözücü ortamında 121 °C’de 1 saatin sonunda verim %46.7 olarak elde edilmiştir. 121°C’de lityum tuzunun kullanıldığı çözücü ortamında HMF oluşumu olumlu yönde ilerlemiştir.

Sıcaklığın 131°C’ ye çıkarıldığı lityum tuzunun kullanıldığı sulu reaksiyon ortamında (2 atmosfer basınç) 1 saat sonunda %52.9 verim ile HMF üretimi üzerine en yüksek değere ulaşılmıştır. Sıcaklık sabit tutularak (131°C, 2 atü) 2 ve 4 saat sonunda alınan örneklerden sırasıyla HMF verimleri; %42.3 ve % 19.1 şeklindedir. Reaksiyon süresinin uzatılması ile verimin düştüğü belirlenmiştir.

Reaksiyon sırasında yüksek sıcaklıklarda sulu ortamda gerçekleşen HMF’nin yan ürünlere dönüşümünü engellemek amacıyla organik çözücüler kullanılabilir (Rosatella vd., 2011; Elçiçek ve Tanyıldızı, 2015). Çalışmamızda HMF dönüşümü ve verimliliğin artacağı düşünüldükçe saf su ve organik çözücüler (DMSO, DMA) kombineli olarak kullanılmıştır.

Ön denemelerde, kullanılan inorganik tuzun ve reaksiyon süresinin HMF verimi üzerine belirleyici bir rol oynadığı, aynı zamanda basınçlı reaktörün kullanıldığı çalışmada sıcaklığın da HMF verimi üzerine etkili olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında, kullanılacak tuzların optimum şartlarının belirlenmesi amacıyla invert şekerden elde edilen verilere göre, atık selülozik biyokütlenin hidrolizi ile elde edilen şekerce zengin karışımın sodyum ve lityum tuzu kullanılarak HMF sentez çalışmasında kullanılmasına karar verilmiştir.

3.3. Asit Hidroliz Yöntemi ile HMF Sentezi Sonuçları

3.3.1. % 4’lük Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi

Her iki kaynaktan elde edilen selülozik biyokütlenin viskoz bir çözelti haline getirilmesi amacıyla 50 °C’de 1 saat süreyle %72’lik H₂SO₄ çözeltisi içinde çözündürülmüştür. Ardından çözelti %4, % 6 ve % 10 H₂SO₄’e seyreltilmiştir (Amezcuza-Allieri vd., 2017; Spets vd., 2009). Çözelti 121 °C’de 1, 2 ve 4 saat otoklavlanarak çözelti içindeki selülozun glikoza depolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımından belirlenen sürelerde 10 mL’lik örnekler alınarak LiCl ve NaCl tuzları ile çözelti doymuş hale getirilmiştir.

Belirlenen sıcaklık ve sürelerde (121-131°C, 1 saat) HMF sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.4’de görüldüğü gibidir.

Tablo 3.4. %4 H₂SO₄ çözeltisindeki selülozdan 1 saat sonunda elde edilen HMF verimleri (%)

%4 H₂SO₄ çözeltisi ile 1 saat ön hidrolizi			
Selülozik biyokütle	Tuzla Doygun Çözelti	Sıcaklık(°C)	HMF verimi (%)
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.88
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	1.12
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.63
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	0.86
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.15
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.87
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.94
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.50
%4 H₂SO₄ çözeltisi ile 2 saat ön hidrolizi			
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.84
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	1.06
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.61
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	0.87
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.0
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.54
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.8
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.47
%4 H₂SO₄ çözeltisi ile 4 saat ön hidrolizi			
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.76
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	0.81
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	121	0.58
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	121	0.73
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.10
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.69
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.74
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.37

Yapılan çalışma sonucunda Tablo 3.4.'de gösterilen değerler incelendiğinde, %4 konsantrasyonunda lityum klorür tuzu ile hazırlanan asit çözeltisi içinde çay atığından elde edilen selülozun (ön hidroliz 1 saat) 131°C'de 1 saat basınçlı reaktörde reaksiyonu sonucu %1.87 verimle HMF bileşiği elde edilmiştir. Aynı şartlarda (ön hidroliz 1 saat) fındık kabuğu selülozundan 131 °C'de 1 saatin sonunda %1.5 verimle HMF elde edildiği görülmektedir. Ayrıca çay atığı ve fındık kabuğu selülozunun 1 saat ön hidrolizi ardından çözelti karışımından 121 °C'de HMF elde etme çalışmalarında elde edilen değerlerin % 1'den düşük olduğu belirlenmiştir.

Asit hidrolizinin, %4' lük asit çözeltisi içinde selülozun ön hidroliz aşamasının 2 saat olarak gerçekleştiği çalışma sonucunda çay atığından elde edilen selülozik biyokütlenin tuzla doymuş asit çözeltisi (%4 H₂SO₄+LiCl) içinde 131 derecede 1 saat reaksiyonu sonucu yukarıda Tablo 3.4'de görüldüğü gibi elde edilen en yüksek HMF verimi %1.54'dür. Aynı şartlarda ön hidrolizi gerçekleştirilen fındık kabuğundan elde edilen selülozdan %4 H₂SO₄+LiCl çözeltisinde 131°C'de 1 saatte üretilen HMF verimi % 1.47 olarak sonuçlanmıştır.

Asit hidrolizde, %4' lük asit çözeltisi içinde selülozun ön hidroliz aşamasının 4 saat olarak gerçekleştiği çalışma sonucunda elde edilen % HMF verimlerinde belirgin bir değişiklik tespit edilememiştir. Bu çalışmada, çay atığından elde edilen selülozdan lityum tuzu ile doymuş asit çözeltisinde 131 °C'de % 1.69 verimle HMF üretilirken, fındık kabuklarından elde edilen selülozik biyokütleden 131°C'de % 1.37 verimle HMF üretildiği belirlenmiştir. HMF sentezinin 121 °C'de yapıldığı çalışmada ise verimler % 1'den düşüktür.

Çalışmanın bütününe bakıldığında, ön hidroliz süresinin uzatılması ile selülozdan elde edilen HMF verimlerinde belirgin bir artış gözlemlenmemiştir. Asit konsantrasyonunu artırarak tekrarladığımız çalışmada ön hidrolizden sonra elde edilen şekerin HMF'ye dönüşümü için tek bir sıcaklık değerinde (131°C) çalışıldı.

3.3.2 % 6'lık Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi

3.3.1. % 4'lük Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi başlığı altında anlatıldığı şekilde selülozun glikoz monomerlerine ön hidrolizi %6'lık sülfürik asit konsantrasyonunda gerçekleştirildi. Ön deneme çalışmaları ve daha sonra selülozdan yapılan önceki çalışmanın sonuçları göz önüne alınarak karışımdan 131 °C'de HMF üretimi yapıldı.

Tablo 3.5. %6 H₂SO₄ çözeltisindeki selülozdan 1 saat sonunda elde edilen HMF verimleri (%)

%6 H₂SO₄ çözeltisi ile 1 saat ön hidrolizi			
Selülozik biyokütle	Tuzla Doygun Çözelti	Sıcaklık (°C)	HMF verimi (%)
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.16
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.62
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.02
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.16
%6 H₂SO₄ çözeltisi ile 2 saat ön hidrolizi			
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	1.20
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.85
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.88
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.32
%6 H₂SO₄ çözeltisi ile 4 saat ön hidrolizi			
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.92
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	0.96
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +NaCl	131	0.81
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ +LiCl	131	1.02

Tablo 3.5’deki sonuçlardan anlaşılaçağı üzere %6 asit konsantrasyonu içinde selülozun 2 saat ön hidrolizinin ardından çözelti karışımının LiCl tuzu ile doygun hale getirildikten sonra 131 °C, otoklav şartlarında 1 saat reaksiyonu sonucunda çay atığından elde edilen selülozdan en yüksek % 1.85, fındık kabuklarından elde edilen selülozdan en yüksek %1.32 HMF verimi tespit edilmiştir. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde kullanılan tuz çözeltisinin elde edilen HMF veriminde açık bir değişime neden olmadığı gözlemlenmiştir.

3.3.3. Seyreltik Asit Çözeltisinde CrCl₃.6H₂O Kullanımı ile Elde Edilen Sonuçlar

3.3.1. % 4’lük Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi başlığı altında anlatıldığı şekilde selülozun ön hidrolizi gerçekleştirildi. Ön hidrolizden sonraki reaksiyon sürecinde reaksiyona CrCl₃.6H₂O katalizörü eklendi.

Tuzla doygun asit çözeltisi içinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’de belirtildiğı gibidir.

Tablo 3.6. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanarak %4 asit çözeltisindeki selülozdan 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)

%4 H_2SO_4 çözeltisi ile 1 saat ön hidrolizi				
Selülozik biyokütle	Doygun Çözelti	Metal klorür	Sıcaklık (°C)	HMF verimi (%)
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.91
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	3.11
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.31
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	3.06
%4 H_2SO_4 çözeltisi ile 2 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	8.57
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	4.07
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.67
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.16
%4 H_2SO_4 çözeltisi ile 4 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.73
Çay atığı	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	2.71
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.29
Fındık kabuğu	%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	2.61

Fındık kabukları ve çay atığından elde edilen selülozun ön hidroliz şartları (1, 2 ve 4 saat) tablo 3.6'da görülmektedir. Ön hidrolizin ardından karışımdaki glikoz monomerlerinin HMF bileşiğine dönüşümü $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile desteklenmiştir.

Tablo 3.6'deki sonuçlar incelendiğinde selülozik biyokütleden %4 konsantrasyona sahip tuzla doygun seyreltik asit (%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) çözeltisi içinde en yüksek HMF verimi çay atığından elde edilen selülozda % 8.57, fındık kabuklarından elde edilen selülozdan % 6.67 verimlilikle HMF elde edildiği belirlenmiştir. % 8.57 verimin elde edildiği HMF analiz diyagramı 4ÇKS kodu ile Ek şekil 6.11'de, % 6.67 verimin elde edildiği analiz diyagramı 4FKS kodu ile Ek şekil 6.12'de verilmiştir. Aynı sıcaklık ve sürede yapılan çalışmada lityum tuzunun kullanıldığı çözücü ortamında (%4 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$) HMF verimleri çay atığı selülozu için % 4.0 ve fındık kabuğu selülozu için % 6.16 olarak tespit edilmiştir. Lityum tuzu kullanılarak çay atığı selülozundan elde edilen HMF'nin analiz diyagramı 4ÇKL kodu ile Ek şekil 6.10'da verilmiştir.

Yaptığımız çalışmaya benzer başka bir çalışmada; Van Nguyen vd. (2016), HMF üretmek için ham selülozik odunsu biyokütle kaynağı olarak odun talaşı ve pirinç samanı kullanmışlar. Seyreltik asit (H_2SO_4 , HCl) ve bir alkali ($NaOH$) çözeltisi içinde (ağırlıkça % 1 ve %3 olacak şekilde) 60 °C’de 24 saat bir ön işlem uygulamışlar. Ön işlem sonrası katalitik dönüşüm, solvent olarak 1g $[BMIM]Cl$ içinde, $CrCl_3.6H_2O$ (0.04 g) katalizörlüğünde 120°C, 2 saat olarak belirlenmiştir. 0.05 g pirinç samanından % 1’lik seyreltik asit ile ön işlem gören ham materyalden % 63 mol verim elde etmişler. Aynı çalışma ön işlemin % 3’lük seyreltik asitle denendiğinde % 68 mol HMF verimi şeklindedir. Fakat pirinç samanı için elde edilen en yüksek verim (% 79 mol), % 3 $NaOH$ çözeltisiyle ön işleme tabi tutulan ham materyalin $CrCl_3.6H_2O$ ile katalize edilen bir reaksiyon süreci ile elde edilmiştir.

Araştırmacılara göre, $CrCl_3.6H_2O$ HMF üretiminde iyi bir katalitik aktivite göstermektedir. Ayrıca kullanılan miktrarin katalitik dönüşümde son derece önemli olduğunu reaksiyon şartlarının optimizasyonu çalışmalarında göstermektedirler. 0.02 g, 0.03g , 0.04 g ve 0.05 g $CrCl_3.6H_2O$ kullanarak elde ettikleri % HMF dönüşümü ve % verim değerleri karşılaştırıldığında kullanılan miktar artıkça HMF verimi ve dönüşüm yüzdesinin dikkat çekici bir artışa neden olduğunu bildirmişlerdir (Van Nguyen vd., 2016). Yaptığımız çalışma sonucunda da elde edilen % HMF değerlerine bakıldığında $CrCl_3.6H_2O$ katalizörünün HMF verimi üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu açıktır.

Tablo 3.6’da sonuçlar dikkate alındığında, %4 H_2SO_4+NaCl ve %4 H_2SO_4+LiCl çözeltileri ile yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında sodyum tuzunun reaksiyon sonunda elde edilen HMF verimi üzerinde pozitif yönde bir etkisinin olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmamızda en yüksek verimin % 8.57 ile çay atığı selülozundan elde edildiği düşünüldüğünde literatürdeki diğer çalışmalara kıyasla verimin düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin organik bir çözücünün ön işlem sonrası katalitik süreçte dahil edilmemesi ve dolayısıyla yan ürünlerin oluşumu sebebiyle elde edilen HMF verimlerinde düşüşe neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca literatüre göre bazı araştırmacılar, alkali bir ön işlemin (% 3 $NaOH$) ham selülozik biyokütlenin ester ve glikozidik yan zincirlerinin bozulmasını kolaylaştırabileceğini savunmaktadır (İbrahim vd., 2011; Van Nguyen vd., 2016).

Van Nguyen vd. (2016), HMF üretiminde en yüksek verimi elde etmek için reaksiyon şartlarının optimizasyonu çalışmalarında DMA, DMSO, DMF, $[EMIM]Cl$, $[Epy]Cl$ ve $[BMIM]Cl$ gibi farklı organik solventlerin HMF üretiminde etkisini incelemişler.

Çalışmaları sonucunda ham materyalin HMF'ye yüzde dönüşümü ve verimliliği açısından en düşük etkinliğe sahip solvent DMA olmuştur. En yüksek etkinlik [BMIM]Cl'ün solvent olarak kullanıldığı çalışma olarak değerlendirilmektedir. Buna göre çalışmamızda, ön işlem şartları değiştirilip katalitik sürece organik bir solvent kullanarak verimde olumlu bir farklılık yaratılabilir.

Tablo 3.7. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanarak %6 asit çözeltisindeki selülozdan 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)

Selülozik biyokütle	Doygun Çözelti	Katalizör	Sıcaklık (°C)	HMF verimi (%)
%6 H_2SO_4 çözeltisi ile 1 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.64
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	2.73
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.47
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	1.57
%6 H_2SO_4 çözeltisi ile 2 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	7.90
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	2.43
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.54
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	6.14
%6 H_2SO_4 çözeltisi ile 4 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.62
Çay atığı	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	4.51
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.75
Fındık kabuğu	%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LiCl}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	5.58

Tablo 3.7 incelendiğinde, iki kaynaktan elde edilen selülozun 2 saat ön hidrolizi ardından, 131°C'de tuzla doymuş %6'lık asit çözeltisinde (%6 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörü ile katalizlenen reaksiyonu sonucu en yüksek % 7.90 (çay atığı selülozu) ve % 6.54 (fındık kabukları) verimlerde HMF üretilmiştir. Çay atığı selülozunun % 7.90 verimle sonuçlanan HMF analiz diyagramı A(6ÇKS) kodu ile Ek şekil 6.13'dedir. Fındık kabukları selülozunun % 6.54 verimle sonuçlanan analiz diyagramı 6FKS kodu ile ek şekil 6.14'de verilmektedir.

Tablo 3.8. %4, %6 ve %10'luk asit çözeltileri kullanarak 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)

Selülozik biyokütle	Doygun Çözelti	Katalizör	Sıcaklık (°C)	%HMF verimi
%4 H₂SO₄ ile 131 °C, 1 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	5.60
Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	6.63
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	4.01
Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	5.52
%6 H₂SO₄ ile 131 °C, 1 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	4.29
Çay atığı	%6 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	5.55
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	3.46
Fındık kabuğu	%6 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	4.40
%10 H₂SO₄ ile 131 °C, 1 saat ön hidrolizi				
Çay atığı	%10 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	4.27
Çay atığı	%10 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	4.87
Fındık kabuğu	%10 H ₂ SO ₄ + LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	3.21
Fındık kabuğu	%10 H ₂ SO ₄ + NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O	131	3.81

Selülozun ön hidroliz mekanizması yukarıdaki Tablo 3.8’de gösterildiği gibidir. Ön hidroliz aşamasının 131°C’de yapıldığı çalışmada, farklı asit konsantrasyonlarının HMF dönüşümü üzerine etkisi araştırılmış. Sonuçlar göz önüne alındığında çay atığından elde edilen selülozik biyokütleden sodyum tuzunun kullanıldığı %4’lük asit çözeltisi içinde en yüksek % 6.63 verimle HMF bileşiği elde edildiği belirlenmiştir. Asit konsantrasyonun artması ile HMF veriminde azda olsa bir düşüşün meydana geldiği gözlemlenmiştir.

3.4. Selülozun Ohmik Yöntem Isıtma ile Asit Hidrolizi Sonucu HMF Üretimi

Selülozun ön hidrolizi 3.3.1. % 4’lük Asit Çözeltisinde Selülozun Hidrolizi başlığı altındaki gibi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ön hidroliz aşamasında farklı olarak ohmik destekli ısıtma sisteminden yararlanıldı.

Selülozik örneğe uygulanan voltaj gradyanı 2.47 V/cm ve reaksiyon süresi 1, 2 ve 4 saat şeklindedir. Kaynayan çözücü karışımından belirlenen zaman dilimlerinde numune alınarak (1, 2 ve 4 saat) alınan örnekten HMF üretimi gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.9. Selülozun ohmik ısıtma ile hidrolizinden 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)

Ön hidroliz süresi	Selülozik biyokütle	Doygun çözelti	Sıcaklık (°C)	HMF verimi (%)
1 saat	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.19
	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.31
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.13
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.23
2 saat	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.22
	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.26
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.11
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.13
4 saat	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.16
	Çay atığı	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.20
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + LiCl	131	0.08
	Fındık kabuğu	%4 H ₂ SO ₄ + NaCl	131	0.11

Reaksiyon karışımından belirlenen sürelerde 10 mL’lik örnekler alınarak LiCl ve NaCl tuzları ile çözelti doygun hale getirildi. Reaksiyon karışımlarından 131 °C, 1 saat sonunda oluşan HMF bileşiği HPLC cihazında analiz edilmiştir. Tablo 3.9’da görülen sonuçlardan her 3 yöntemle (1 saat , 2 saat, 4 saat) hidroliz edilen selülozdan elde edilen HMF verimleri % 1’ den düşüktür. Sonuçta selülozun asit çözeltisinde hidrolizi için ohmik yöntem ısıtma sisteminden verim alınamamıştır.

Ön hidrolizin 1 saat olduğu çay atığı selülozunun lityum ve sodyum tuzları ile doygun çözücü ortamında elde edilen HMF analiz diyagramları Ç1L ve Ç1S koduyla Ek şekil 6.15 ve 6.16’da verilmiştir. Ön hidrolizin 1 saat olduğu fındık kabuğu selülozundan lityum tuzunun kullanıldığı çözücü ortamında elde edilen HMF’nin analiz diyagramı F1L koduyla ek şekil 6.17’dedir.

3.5. Selülozun Mikrodalga Yöntem Isıtma ile Asit Hidrolizinden HMF Üretimi

Jassim (2013), yaptığı yöntem referans alınarak çalışılan örneklerden elde edilen ham selülozun mikrodalga destekli ısıtma sisteminden yararlanılarak asit çözeltisinde hidrolizi gerçekleştirilmiştir.

Örneğe uygulanan mikrodalga gücü 600 W, süre 2 saat, sıcaklık 170 °C şeklindedir. %5 H₂SO₄ ve % %5 HCl asit çözeltilerinde 200 mg ham selüloz mikrodalga sisteminde hidroliz edilmiştir. Elde edilen karışımdaki şekerin LiCl ve NaCl tuzları ile doyurulmuş asit çözeltilerinde 131°C’de 1 saat HMF’ ye dehidrasyonu sağlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda Tablo 3.10’da gösterilen deneysel veriler mikrodalga teknolojisinin seyreltik asit ile selüloz hidrolizini yeterli şekilde gerçekleştirememiştir. Her iki (çay atığı ve fındık kabukları) selülozik biyokütle için HMF verimleri %1’ den düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca HCl hidroliz aktivasyonu H₂SO₄ asitinden yüksektir.

% 5’lik HCl çözeltisi içinde mikrodalga ısıtmayla yapılan asit hidrolizi yönteminden elde HMF için HPLC analiz diyagramları; çay atığı selülozunun LiCl ve NaCl tuzları ile yapılan denemeler için Ç2L, Ç2S koduyla ek şekil 6.18 ve 6.19’da, fındık kabuklarından elde edilen selüloz için LiCl ve NaCl tuzları ile yapılan denemeler F2L VE F2S kodu ile ek şekil 6.20 ve 21’de gösterilmektedir.

Düşük glikoz verimi sebebiyle karışımda HMF maddesi istenilen miktara ulaşamamış olabilir. Bunun nedenini Jassim (2013, s.20) şu şekilde açıklamıştır:

“Düşük glikoz verimi, selülozun hidrojen bağların β -1,4 glikozidik bağlarına güçlü afinitelerinden dolayı seyreltik asidin bu bağları yeterli parçalayamamasındandır”.

Tablo 3.10. Selülozun mikrodalga ısıtma ile hidrolizinden 1 saatte elde edilen HMF verimleri (%)

Selülozik biyokütle	Sıcaklık (°C)- Süre (saat)	Asit konsantrasyonu	Eklenen tuz	Sıcaklık (°C)	HMF verimi(%)
Çay atığı	170- 2	%5 H ₂ SO ₄	LiCl	131	0.42
Çay atığı	170 -2	%5 H ₂ SO ₄	NaCl	131	0.27
Fındık kabuğu	170 -2	%5 H ₂ SO ₄	LiCl	131	0.23
Fındık kabuğu	170 -2	%5 H ₂ SO ₄	NaCl	131	0.10
Çay atığı	170 -2	%5 HCl	LiCl	131	0.61
Çay atığı	170 -2	%5 HCl	NaCl	131	0.41
Fındık kabuğu	170 -2	%5 HCl	LiCl	131	0.47
Fındık kabuğu	170 -2	%5 HCl	NaCl	131	0.31

3.6. DMA-LiCl, DMA-NaCl Çözücü Sistemleri İçinde HMF Üretimi

Selülozun organik çözeltide ya da sulu çözeltide şekerleşmesinin glikozidik bağlarının bir Bronsted asit katalizli hidrolizi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Ayrıca bir Lewis asidi olan krom(III)klorürün hidroliz aktivitesinden de HMF dönüşüm reaksiyonunda yararlanıldığı bilinmektedir (Binder ve Raines, 2009).

Tablo 3.11. DMA-LiCl , DMA-NaCl çözücülerinde HMF sentezi

Selülozik biyokütle	Çözücü	Katalizör	Eklenenler	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	HMF verimi (%)
Çay atığı	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	2	1.56
Çay atığı	DMA-NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	2	5.74
Fındık kabuğu	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	2	0.60
Fındık kabuğu	DMA-NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	2	3.13
Çay atığı	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl, LiCl	131	2	0
Çay atığı	DMA-NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl, NaCl	131	2	0
Fındık kabuğu	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl, LiCl	131	2	0
Fındık kabuğu	DMA-NaCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl, NaCl	131	2	0
Çay atığı	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	-	131	2	0
Fındık kabuğu	DMA- LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	-	131	2	0
Çay atığı	DMA-LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	4	<1
Fındık kabuğu	DMA- LiCl	CrCl ₃ .6H ₂ O, HCl	[EMIM]Cl	131	4	<1

Lignoselülozik kaynaklardan (çay atığı , fındık kabukları) elde edilen selülozik biyokütle, DMA-LiCl/[EMIM]Cl veya DMA-NaCl/[EMIM]Cl çözücü sistemlerinde 50°C’de 24 saat çözündürüldü. Burada selülozun organik çözücüde çözünmesi sağlandı. Daha sonra HCl ve CrCl₃.6H₂O katalizörleri reaksiyon karışımına eklenip sonrasında reaksiyon süreci 131°C’de basınçlı reaktörde, 2 saat boyunca devam etti.

Tablo 3.11’de gösterildiği gibi çay atığından elde edilen ham selülozun DMA-LiCl çözücüsünde üretilen HMF verimi %1.56 iken aynı çalışma DMA-NaCl çözücüsünde gerçekleştirilmiş olup ortalama verim % 5.74’e yükseldiği tespit edilmiştir. Verimlere ait HMF analiz diyagramları lityum tuzu için LÇ, sodyum tuzu için SÇ koduyla ek şekil 6.22 ve 6.23’dedir. Fındık kabuklarından elde edilen selülozik biyokütleden DMA-LiCl çözücüsünde %1’ den küçük verimle HMF üretilirken DMA-NaCl çözücüsü kullanıldığında %3.1’ e yükseldiği belirlenmiştir. Analiz diyagramları LF ve SF koduyla ek şekil 6.24 ve 25’de gösterilmektedir.

Binder ve Raines (2009), lignoselülozik madde ve selülozdan en düşük %1 ve en yüksek %54 HMF verimi ile sonuçlanan bir dizi çalışma yapmıştır. Çalışmamızda kullanılan yöntemle benzer şekilde, 21.2 mg saflaştırılmış selülozdan DMA-LiCl (%10), [EMIM]Cl (209 mg) içerisinde CrCl_2 (4 mg) ve HCl (1 μL) katalizörlerinin karışıma dahil edilerek 140 °C’de 2 saat süre sonunda en yüksek % 54 mol verimle HMF elde edilmiştir (Binder ve Raines, 2009). Bu oran çalışmamız sonucu elde edilen verime kıyasla yüksektir. Verimlerdeki bu farklılığın Binder ve Raines’in çalışmalarında kullandıkları yöntem göz önüne alındığında, çalışmamızda kullanılan metodun selülozun HMF’ye dönüşümü için yeterli sıcaklık değerini karşılayamamasından kaynaklandığı düşünülebilir. Tepkime sıcaklığı, selülozun HMF’ye dönüştürülmesinde en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca ham maddenin karbondidrat oranı verimler üzerine oldukça etkili olduğu düşülmür.

Literatüre göre reaksiyon sürecinde NaCl tuzunun varlığı, bifazik sistemlerde HMF’nin ayrılma katsayısını ve seçiciliğini artırmaktadır (Román-Leshkov ve Dumesic, 2009).

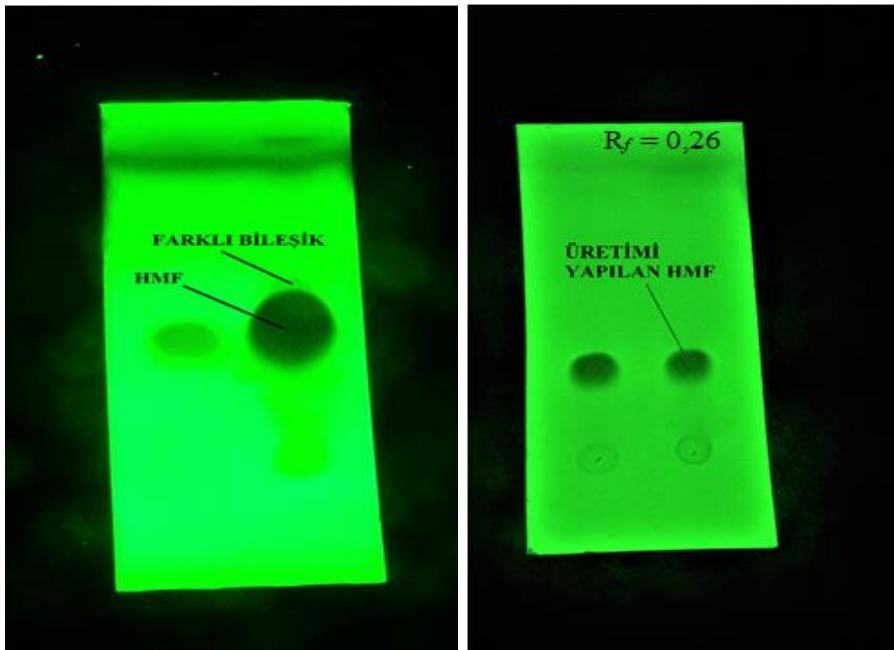
Sonuçlara göre DMA’da lityum klorür (LiCl) yerine kullanılan sodyum klorür (NaCl) tuzunun HMF verimi üzerine olumlu etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon süresinin artırılması reaksiyon sonucunda oluşan HMF verimi üzerinde düşüşe neden olmaktadır.

Binder ve Raines (2009), % 54 verim elde ettiği yöntemi [EMIM]Cl ilave etmeden tekrarlandığında selülozdan, 140 °C ‘de 2 saat sonunda % 33 verim elde edilmiştir. CrCl_2 ve HCl olmadan sonuca bakıldığında ise 140 °C’de verim % 4’e kadar düşmektedir (Binder ve Raines, 2009). Yaptığımız çalışmalar sonucunda da HMF sentezi için Lewis (CrCl_2 , CrCl_3) ve Bronsted (örneğin; HCl, H_2SO_4) asitlerinin reaksiyona pozitif bir etkisinin olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca [EMIM]Cl gibi iyonik bir sıvının reaksiyona eklenmediği çalışma sonucunda iki kaynaktan (çay atığı, fındık kabukları) elde edilen selülozdan HMF elde edilememiştir.

3.7. Üretimi Yapılan HMF Bileşiğinin Ekstraksiyonu ve Saflaştırılmasına Ait Değerlendirmeler

HMF bileşiğini en saf haliyle elde etmek için, Yapılan Çalışmalar kısmında 2.8. HMF'nin Ekstraksiyonu başlığı altında açıklandığı gibi sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği HMF karışımından ekstrakte edildi. Vakum evaporatörde 10 mL' ye kadar buharlaştırıldı. Üretilen maddenin saflığı hakkında fikir sahibi olmak için Merck marka TLC Silikajel 60 F₂₅₄ (20x20) plakada Hekzan+Etilasetat (%50-50) dolu TLC tankında homojen bir faz ayrımı gözlemlemek için yürütülmüştür. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi UV lambası altında HMF hariç ekstraktta farklı bir madde tespit edildi.

Üretimi yapılan maddeye Yapılan Çalışmalar kısmında 2.9. Basınçlı Kolon Kromatografisi ile HMF'nin Standart Olarak Saflaştırılması başlık altında açıklandığı gibi kolon kromatografisi uygulaması yapıldı. Ticari standardı ile karşılaştırılması yapılan HMF bileşiğinin tespit edildiği 8-13 nolu ekstraktlar (her biri 25 mL) birleştirildi. Vakum altında hacmi 5-6 mL'ye azaltıldı. Azot gazı ile madde içindeki uçucu kimyasallar uzaklaştırıldı. TLC plakada madde kontrolü yapıldı. Elde edilen 298.4 mg karışımda HMF ile farklı bir maddenin daha olduğu tespit edildi. İkinci kez kolon uygulanarak HMF bileşiği saf bir şekilde elde edildi. Şekil 3.1'de elde edilen HMF'nin TLC sonuçları görülmektedir.



Şekil 3.1. Birinci ve ikinci kolon kromatografisi uygulaması ile üretilen standart maddenin saflık durumları

3.8. Üretimi Yapılan HMF'nin HPLC-UV Cihazında Saflık Kontrolü

2. kolon kromatografisi uygulaması 4, 5 ve 6 nolu ekstraktlardan elde edilen HMF miktarı sırasıyla; 28.4 mg, 54.1 mg ve 32.5 mg şeklindedir. Örneğin analizi 2.6'da belirtildiği şekilde HPLC-UV cihazında yapıldı.

Saflık analizi için; elde edilen HMF' den 10 mg/L konsantrasyonda analiz metodunda verildiği biçimde 25 mL çözelti hazırlandı. Aynı biçimde W501808-1G-K sigma marka $\geq 99\%$ saflıkta HMF standardı kullanılarak 10 mg/L konsantrasyonda 25 mL çözelti hazırlandı. Hidroksimetilfurfural (HMF), ters fazlı C18 HPLC kolonu ile 285 nm dalga boyunda UV detektör ile vermiş oldukları sinyal alanların tespiti yapılarak % saflık hesaplaması yapıldı. Ticari standarda ait diyagram ND kodu ile ek şekil 6.26'da verilmektedir. Konsantrasyonun $\geq 98.0\%$ HMF olduğu belirlendi. Elde edilen HMF bileşiğine ait HPLC kromatogramları 2HMF, 3HMF kodu ile ek şekil 6.27 ve 6.28'de verilmiştir. Çalışma sonunda selülozik biyokütleden HMF sentezlenerek analitik saflıkta üretimi gerçekleştirilmiştir. Ticari standart maddenin ve çalışmalardan elde edilen HMF'nin HPLC'deki analiz sonuçları Tablo 3.12'deki gibidir.

Tablo 3.12. Standartlar ve Üretilen HMF'nin analiz sonuçları

	Numune Kodları	Alıkonma Zamanı (dk)	Pik Genişliği (W)	HMF (mg/kg)
Ticari Standart	NS1B	6.83	606820	
	NS2B	6.83	1256810	
	NS3B	6.83	2575338	
	NS4B	6.83	5061051	
	NS5B	6.83	7537408	
	ND	6.73	4889985	
Üretimi Yapılan HMF	4ÇKL	6.39	1025460	4.07
	4ÇKS	6.39	2226477	8.57
	4FKS	6.41	1707645	6.67
	6ÇKS	6.50	2932308	7.90
	6FKS	6.45	2427141	6.54
	Ç1L	5.93	168492	0.19
	Ç1S	5.96	317410	0.31
	F1L	6.21	290638	0.13
	Ç2L	6.40	1087649	0.61
	Ç2S	6.41	698201	0.41
	F2L	6.39	730939	0.47
	F2S	6.40	479779	0.31
	LÇ	6.0	8848419	1.56

Tablo 3.12. (devamı)

	SÇ	6.01	20129766	5.74
	LF	6.0	3390292	0.60
Üretimi Yapılan HMF	SF	6.0	13811548	3.13
	2HMF	6.15	31484132	
	3HMF	6.12	7117406	

3.9.Elde Edilen HMF Bileşiğinin Spektroskopik Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Başlangıç materyali olarak kullanılan fındık kabuğu ve çay atıklarından elde edilen ve kromatografik yöntemlerle saflaştırılan HMF bileşiğinin kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla FT-IR ve NMR tekniklerinden yararlanılmıştır.

Çalışmada elde edilen HMF(5-hidroksi metil furfural) bileşiğinin NMR spektrumu Bruker marka 400 MHz cihazda DMSO-d₆ içerisinde alınmıştır. NMR spektrumu ek şekil 29’da görülmektedir. Spektruma bakıldığında aldehid (-CHO) pikinin 9.54 ppm de 0.92(1H) integraline, aromatik halkadaki hidrojenlerin sırasıyla (Ar-H) 7.49 ve 6.60 ppm de 1.00(1H) ve 0.93(1H) integraline sahip olarak aşağı alanda çıktıkları görülmektedir. Bu durum HMF’nin yapısındaki aldehid grubunun ve furan halkasında bulunan iki aromatik hidrojenin varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca 4.51 ppm de 2.03(2H) integral yüksekliğine sahip pik aromatik halkaya bağlı -CH₂ grubunun varlığını göstermektedir. -CH₂ grubunun daha aşağı alana (4.51 ppm) kaymasının nedeni ise bu gruba bağlı hidroksil grubunun (-OH) varlığı ve aromatik halkaya komşu olması ile açıklanabilir. Nitekim yapıda bir hidroksil (-OH) grubunun olduğu da spektrumda 2.50 ppm de görülen singletten anlaşılmaktadır. NMR spektrumundaki tüm pikler singlet olarak görülmüştür.

Elde edilen HMF’nin kimyasal yapısının açıklanması amacıyla bileşiğin IR spektrumu Perkin-Elmer 1600 FT-IR (4000-400 cm⁻¹) spektrofotometre cihazında alınmıştır. Bileşiğe ait FT-IR spektrumu ek şekil 30’da verilmiştir. Spektrumun fonksiyonel grup bölgesine bakıldığında 3400 cm⁻¹ civarında yayvan olarak görülen pikin yapıdaki -OH grubunu, 3100 cm⁻¹ deki pik aromatik hidrojenleri, 2929 ve 2850 cm⁻¹ de görülen fermi dubletinin yapıdaki aldehid grubunu(-CHO), 1662 cm⁻¹ deki en keskin pikin ise aldehid karboksil grubunu (C=O) gösterdiği görülmektedir.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Günümüzde enerjinin %86'sı ve organik kimyasalların %96'sı fosil kaynaklarından tedarik edilmektedir ve gelecek yirmi yıl içinde petrol üretiminin insanlığın artan ihtiyaçlarını karşılaması mümkün görülmemektedir. Bu kaynakların CO₂ emisyonları ve diğer çevresel etkileri konusunda endişe duyan tüketiciler ve hükümetler yenilenebilir güç ve ürünler talep etmektedir (Binder ve Raines 2009). HMF çevre, enerji ve değerli kimyasal üretimi için önemli bir kaynaktır ve fosil yakıt kaynaklarına olan bağımlılığın aşamalı olarak yerini alabileceği düşünülmektedir (Rosatella vd., 2011).

Gıda atıklarının ekonomik açıdan uygun ürünlere geri kazanımı ve dönüşümü, ulusal veya uluslararası seviyede desteklenerek ileri stratejiler uygulanmasını gerektirmektedir. Bu tez kapsamında lignoselülozik tarımsal atıklar olan ve daha çok yakıt ve/veya hayvan yemi olarak değerlendirilen fındikkabuğu ve çay atıklarından HMF elde edilmiştir. Biyokütleden HMF sentezi için 2 farklı yol denenmiştir.

Birinci yöntem olan asit hidrolizi yöntemi ile çay atıklarından %8.6 fındık kabuklarından ise %6.7 verimle, ikinci yöntem olan organik çözücü sistemi ile sırasıyla %5.7 ve %3.1 verimlerle HMF elde edilmiştir.

Yöntemlerden elde edilen HMF, kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yapısı FT-IR ve NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.

HPLC-UV ile yapılan saflık kontrolünde ≥ 98.0 % saflıkta HMF elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sonuç bizlere HMF gibi bazı değerli öncü kimyasalların doğal kaynaklardan, yüksek saflıkta üretilebileceği ve özellikle ülkemiz laboratuvarlarında genellikle dışa bağımlı olunan standart-referans malzeme üretiminde öncü olacağını göstermektedir.

Bu tez çalışması ile elde edilen sonuç ve önerileri aşağıdaki gibi özetleyebiliriz:

1. Yakacak ve/veya hayvan yemi olarak değerlendirilen lignoselülozik gıda atıkları olan fındık kabuğu ve çay atıklarından HMF eldesi ekonomik olarak değerlendirilerek, farklı gıda atıklarının daha verimli şekillerde kullanılması için öncü bir çalışma olacaktır.

2. Biyokütleden elde edilen HMF, düşük maliyetli yakıtların, kimyasalların ve polimerlerin üretimi için petrol bazlı olmayan organik bir kaynak sağlamaktadır.

3. Yüksek saflıkta HMF üretimi ile farklı referans madde üretimi için yerli kaynakların kullanılması teşvik edilecek ve bu amaçla referans madde üreten sanayi kuruluşları ile işbirliğine gidileceği düşünülmektedir.

4. HMF'nin standart-referans malzeme üretilebilecek düzeyde, saflıkta ve iyi verimlerle elde edilmesi ile laboratuvarlarda ihtiyaç duyulan ve ithal edilen bu malzeme için dışa bağımlılık ortadan kaldırılacaktır.

5. HMF alternatif bir biyoyakıt hammaddesidir ve yüksek saflıkta üretilmesiyle biyoyakıttaki çeşitliliğin artacağına inanılmaktadır.



5. KAYNAKLAR

- Akal, G., 2019. Siyah Havuç Posasından Antosiyanin Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara, 205s.
- Akdoğan, A.Y., 2021. Ayırma Prosesleri-Ekstraksiyon, İnovatif Kimya Dergisi, <https://inovatifkimyadergisi.com/ayirma-prosesleri-ekstraksiyon>.
- Alkaşı, D., 2013. Mısır Koçanının Piroliz Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 57s.
- Alver, E., Demirci, A. ve Özcimder, M., 2012. Microextraction Methods. J Eng Nat Sci, 30, 75-90.
- Amezcuca-Allieri, M. A., Sánchez Durán, T. ve Aburto, J., 2017. Study Of Chemical And Enzymatic Hydrolysis Of Cellulosic Material To Obtain Fermentable Sugars. Journal of Chemistry, 2017.
- Azmir, J., Zaidul, I. S. M., Rahman, M. M., Sharif, K. M., Mohamed, A., Sahena, F. ve Omar, A. K. M., 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. Journal of Food Engineering, 117, 4, 426-436.
- Baltacı, C. ve Akşit, Z., 2016. Validation of HPLC Method for the Determination of 5-hydroxymethylfurfural in Pestil, Köme, Jam, Marmalade and Pekmez. Hittite Journal of Science and Engineering, 3, 2, 91-97.
- Batu, A., Aydoymuş, R. E., ve Batu, H. S., 2014. Gıdalarda hidroksimetilfurfural (HMF) oluşumu ve insan sağlığı üzerine etkisi. Electronic Journal of Food Technologies, 9, 1, 40-55.
- Belen, S.N., 2019. Çay Atığı Ve Kahve Telvesiyle Aktif Karbon Üretimi, Üretilen Adsorbentin Ağır Metal Adsorpsiyonu Proseslerinde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 141s.
- Bilgin, M., 1996. Çay Atıkların Kafein Üretimi Proses Parametrelerine Ait Optimal Değerlerin Bulunması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 53s.
- Binder, J. B. ve Raines, R. T., 2009. Simple Chemical Transformation Of Lignocellulosic Biomass Into Furans For Fuels And Chemicals. Journal of the American Chemical Society, 131, 5, 1979-1985.
- Büyüktuncel, E., 2012. Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I., Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 2, 209-242.
- Capuano, E. ve Fogliano, V., 2011. Acrylamide And 5-Hydroxymethylfurfural (HMF): A Review On Metabolism, Toxicity, Occurrence In Food And Mitigation Strategies. LWT-Food Science And Technology, 44, 4, 793-810.
- Çöpür, Y., Tozluoğlu, A. ve Özyürek, Ö., 2011. Selülozik Biyoetanol Üretim Teknolojisi, Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 7, 1, 10-37

- Dağ, M., 2020. Analitik Kalibrasyon Standardı Olarak Kullanılması Amacıyla Patulin Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, 68s.
- Dashtban, M., Gilbert, A. ve Fatehi, P., 2014. Recent Advancements In The Production Of Hydroxymethylfurfural. Rsc Advances, 4, 4, 2037-2050.
- Demirbas, A., 1999. Evaluation Of Biomass Materials As Energy Sources: Upgrading of Tea Waste By Briquetting Process, Energy sources, 21, 3, 215-220.
- Demirbaş, A., 2002. Fuel characteristics of olive husk and walnut, hazelnut, sunflower, and almond shells. Energy Sources, 24, 3, 215-221.
- Demir, E., 2015. Yaş Çay Ve Siyah Çay Atıklarından Bazı Ekstraksiyon Yöntemleriyle Kafein ve Kateşinlerin Ayrılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 127s.
- Deng, W., Zhang, Q. ve Wang, Y., 2015. Catalytic Transformations Of Cellulose And Its Derived Carbohydrates into 5-Hydroxymethylfurfural, Levulinic Acid, And Lactic Acid, Science China Chemistry, 58, 1, 29-46.
- Ding, S. Y., Liu, Y. S., Zeng, Y., Himmel, M. E., Baker, J. O. ve Bayer, E. A., 2012. How Does Plant Cell Wall Nanoscale Architecture Correlate With Enzymatic Digestibility?, Science, 338, 6110, 1055-1060.
- Dönmez, İ. E., Selçuk, S., Sargın, S. ve Özdeveci, H., 2016. Kestane, Fındık Ve Antepfıstığı Meyve Kabuklarının Kimyasal Yapısı. Turkish Journal of Forestry, 17,2, 174-77.
- Dussán, K. J., Silva, D. D., Moraes, E. J., Arruda, P. V. ve Felipe, M. G., 2014. Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose to Glucose From Sugarcane Bagasse, Chemical Engineering Transaction, 38.
- Dutta, S., De, S. ve Saha, B., 2012. A brief summary of the synthesis of polyester building block chemicals and biofuels from 5-hydroxymethylfurfural, ChemPlusChem, 77, 4, 259.
- Dutta, S., Iris, K. M., Tsang, D. C., Ng, Y. H., Ok, Y. S., Sherwood, J. ve Clark, J. H., 2019. Green Synthesis Of Gamma-Valerolactone (GVL) Through Hydrogenation Of Biomass-Derived Levulinic Acid Using Non-Noble Metal Catalysts: A Critical Review, Chemical Engineering Journal, 372, 992-1006.
- Elçiçek, S. ve Tanyıldızı, M., 2015. İçecek Atıklarından Biyoyakıt Ve Biyoplastik Sentezi İçin Hidroksimetilfurfural (Hmf) Üretimi. Adıyaman Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2, 3, 16-20.
- Eminov, S., Filippousi, P., Brandt, A., Wilton-Ely, J. D., ve Hallett, J. P., 2016. Direct Catalytic Conversion Of Cellulose To 5-Hydroxymethylfurfural Using Ionic Liquids. Inorganics, 4, 4, 32.
- Erkmen, D., 2019. Gıdalarda Erüsik Asidin Eş Zamanlı GC-MS/FID Tayini İçin Metot Geliştirme Ve Validasyon Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gümüşhane, 99s.

- Eser, B., ve Dinçel, A. S., 2018. Kromatografiye Giriş, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi Kullanımında Basit İpuçları. Sağlık Hizmetleri ve Eğitimi Dergisi, 2, 2, 51-57.
- Eyüpoğlu, V., 2010. Sulu Çözeltilerden Kobalt Ve Nikelin Solvent Ekstraksiyon Tekniği Kullanılarak Ayrılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 226s.
- Faradika, M., Sugiarti, S. ve Sugita, P., 2019. Potensi Zeolit Alam Ende-Ntt Sebagai Katalis Transformasi Senyawa Gula Menjadi 5-Hidroksimetilfurfural (Hmf) The Potency Of Ende-Ntt Natural Zeolite As A Catalyst For Transforming Sugar Compounds Into 5-Hydroxymethylfurfural (Hmf). Jurnal Kimia Valensi, 5, 1, 15-22.
- Genç, N., 2011. Atıkların Biyohidrojen Üretim Potansiyellerinin Değerlendirilmesi. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 17, 2, 63-77.
- Girio, F. M., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L. C., Marques, S. ve Bogel-Lukasik, R., 2010. Hemicelluloses For Fuel Ethanol: A Review. Bioresource Technology, 101, 13, 4775-4800.
- Gomes, F.N. D. C., Pereira, L. R., Ribeiro, N. F. P., ve Souza, M. M. V. M., 2015. Production Of 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) via Fructose Dehydration: Effect Of Solvent And Salting-Out. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 32, 1, 119-126.
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 177s.
- Güneş, E., Keskin, B. ve Kıymaz, T., 2014. Gıda Sanayiinde Yeşil Ekonomi ve Uygulamaları. XI. Tarım Ekonomisi Kongre Kitabı, 1528-1532.
- Heinz, V., Toepfl, S., ve Knorr, D., 2003. Impact of temperature on lethality and energy efficiency of apple juice pasteurization by pulsed electric fields treatment. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 4, 2, 167-175.
- Heo, J. B., Lee, Y. S. ve Chung, C. H., 2019. Raw Plant-Based Biorefinery: A New Paradigm Shift Towards Biotechnological Approach to Sustainable Manufacturing of HMF. Biotechnology advances, 37, 8, 107422.
- Himmel, M. E., Ding, S. Y., Johnson, D. K., Adney, W. S., Nimlos, M. R., Brady, J. W. ve Foust, T. D., 2007. Biomass Recalcitrance: Engineering Plants And Enzymes For Biofuels Production. Science, 315, 5813, 804-807.
- Hu, S., Zhang, Z., Song, J., Zhou, Y. ve Han, B., 2009. Efficient Conversion Of Glucose Into 5-Hydroxymethylfurfural Catalyzed By A Common Lewis Acid SnCl₄ In An Ionic Liquid. Green Chemistry, 11, 11, 1746-1749.
- Ibrahim, M. M., El-Zawawy, W. K., Abdel-Fattah, Y. R., Soliman, N. A. ve Agblevor, F. A., 2011. Comparison Of Alkaline Pulping With Steam Explosion For Glucose Production From Rice Straw. Carbohydrate Polymers, 83, 2, 720-726.

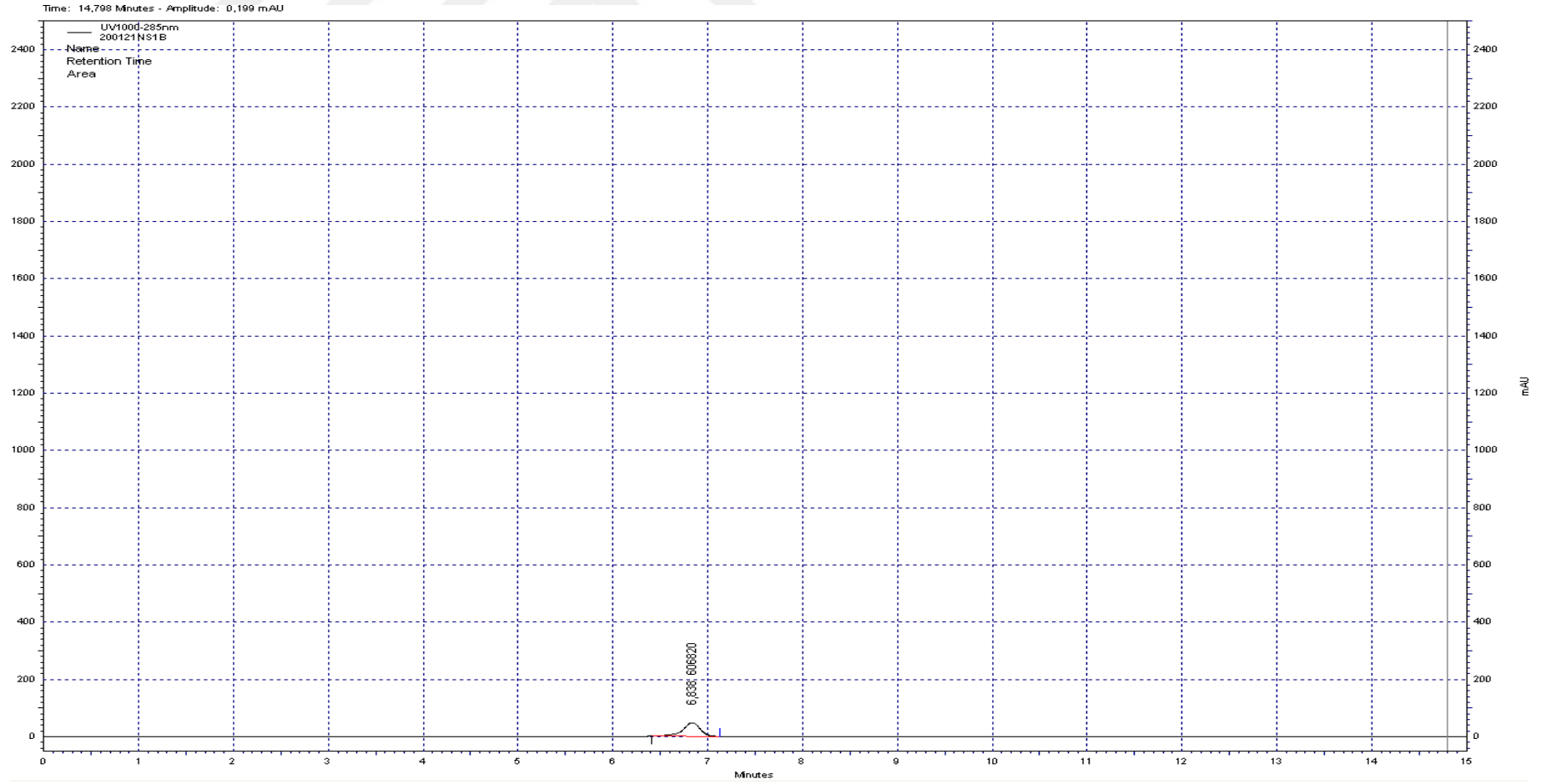
- Jassim, K. N., 2013. Microwave-Assisted Acid And Base Pre-Treatment Of Cellulose Hydrolysis. *Al-Mustansiriyah Journal of Pharmaceutical Sciences (AJPS)*, 13, 2, 16-21.
- Kaçar, B., 1987. Çayın Biyokimyası ve İşleme Teknolojisi. Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü. Çay-Kur Yay, 6, 1- 71.
- Kadam, K. L., Forrest, L. H., ve Jacobson, W. A., 2000. Rice Straw As A Lignocellulosic Resource: Collection, Processing, Transportation, And Environmental Aspects. *Biomass and Bioenergy*, 18, 5, 369-39.
- Khalafi, R., Goli, S. A. H. ve Behjatian, M., 2016. Characterization And Classification of Several Monofloral Iranian Honeys Based On Physicochemical Properties And Antioxidant Activity. *International Journal Of Food Properties*, 19, 5, 1065 1079.
- Keçeci, M., 2018. 5 Hidroksimetilfurfural'dan (Hmf) 2,5 Dimetilfuran (Dmf) Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 104s.
- Kong, X., Zhu, Y., Fang, Z., Kozinski, J. A., Butler, I. S., Xu, L., ve Wei, X., 2018. Catalytic Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural to Some Value-Added Derivatives. *Green Chemistry*, 20, 16, 3657-3682.
- Kus, S., Gogus, F., ve Eren, S., 2005. Hydroxymethyl furfural content of concentrated food products. *International Journal of Food Properties*, 8, 2, 367-375.
- Kuster, B. F. M. (1990). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture. *Starch-Stärke*, 42, 8, 314-321
- Lewkowski, J., 2001. Synthesis, Chemistry and Applications of 5-Hydroxymethylfurfural and Its Derivatives. *Arkivoc*, 1, 17-54.
- Li, C., Zhang, Z. ve Zhao, Z. K., (2009). Direct Conversion Of Glucose And Cellulose To 5-Hydroxymethylfurfural In Ionic Liquid Under Microwave Irradiation. *Tetrahedron Letters*, 50, 38, 5403-5405.
- Liu, X., ve Wang, R. (2018). Upgrading of Carbohydrates to the Biofuel Candidate 5-Ethoxymethylfurfural(EMF). *International Journal of Chemical Engineering*, 2018.
- Menegazzo, F., Ghedini, E. ve Signoreto, M., 2018. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) Production From Real Biomasses. *Molecules*, 23, 9, 2201.
- Miller, J. M., ve Crowther, J. B., (2000). Analytical Chemistry In A GMP Environment: A Practical Guide. Wiley-Interscience.
- Miller, J. M., 2003. Chromatography. *Digital Encyclopedia Of Applied Physics*, 1055-1102.
- Özsel, B. K. (2020). Karbon Katı Asit Katalizör İle Atık Biyokütle Kaynaklarından 5-Hidroksimetilfurfural Eldesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 24, 1, 152-157.

- Öztürk, E. ve Gülden, O. V. A., 2017. Yağlı Tohum Kabuklarının Biyoaktif Bileşen Potansiyeli ve Gıdalarda Kullanımı. Akademik Gıda, 15, 3, 315-321.
- Patwekar, S., Sakhare, R. S. ve Nilesh, N. N., 2015. HPLC Method Development and Validation-A General Concept. International Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, 6,1, 8-14.
- Qin, L., Li, W. C., Zhu, J. Q., Li, B. Z. ve Yuan, Y. J., 2017. Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass To Sugars. In Production of Platform Chemicals From Sustainable Resources, Springer, Singapore, 3-41s.
- Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F. ve Wyman, C. E., 2014. Lignin Valorization: Improving Lignin Processing In The Biorefinery. Science, 344, 6185.
- Ralph, J., Lundquist, K., Brunow, G., Lu, F., Kim, H., Schatz, P. F. ve Boerjan, W., 2004. Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-Hydroxyphenyl-Propanoids. Phytochemistry Reviews, 3, 1, 29-60.
- Rathod, P. V. ve Jadhav, V. H., 2018. Efficient Method For Synthesis Of 2, 5-Furandicarboxylic Acid From 5-Hydroxymethylfurfural And Fructose Using Pd/CC Catalyst Under Aqueous Conditions, ACS Sustainable Chemistry ve Engineering, 6, 5, 5766-5771.
- Román-Leshkov, Y. ve Dumesic, J. A., 2009. Solvent Effects On Fructose Dehydration To 5-Hydroxymethylfurfural In Biphasic Systems Saturated With İnorganic Salts. Topics İn Catalysis, 52, 3, 297-303.
- Rosatella, A. A., Simeonov, S. P., Frade, R. F. ve Afonso, C. A., 2011. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) As A Building Block Platform: Biological Properties, Synthesis And Synthetic Applications. Green Chemistry, 13, 4, 754-793.
- Salan, T. ve Almab, M. H., 2014. Antep Fıstığı Atık Kabuklarının Enerji, Kimyasal Madde ve Biyomalzeme Üretiminde Değerlendirilmesinde Kullanılabilecek Termokimyasal Yöntemlere Genel Bir Bakış. Yeşil Altın Antepfıstığı Zirvesi, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştay1, Gaziantep, Turkey.
- Şengül, M. ve Topdaş, E. F., 2019. Katı-Sıvı Ekstraksiyonunda Kullanılan Modern Teknikler Ve Bu Teknikler Arasında Ultrason Yardımlı Ekstraksiyonun Yeri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 50, 2, 201-216.
- Şengün, D., 2018. Extraction Of Phenolic Compounds From Hazelnut Shell Waste, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 61s.
- Sezgin, E., Selülozdan 5-Hidroksimetilfurfural Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Cerrahpaşa Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul, 100s.
- Sınağ, A., Uskan, B., Gülbay, S., Güllü, M. ve Canel, M., 2009. Model Biyokütle Olarak Seçilen Mısırdan Hidrotermal Yöntemle Değerli Kimyasalların Eldesi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 20, 31-44.

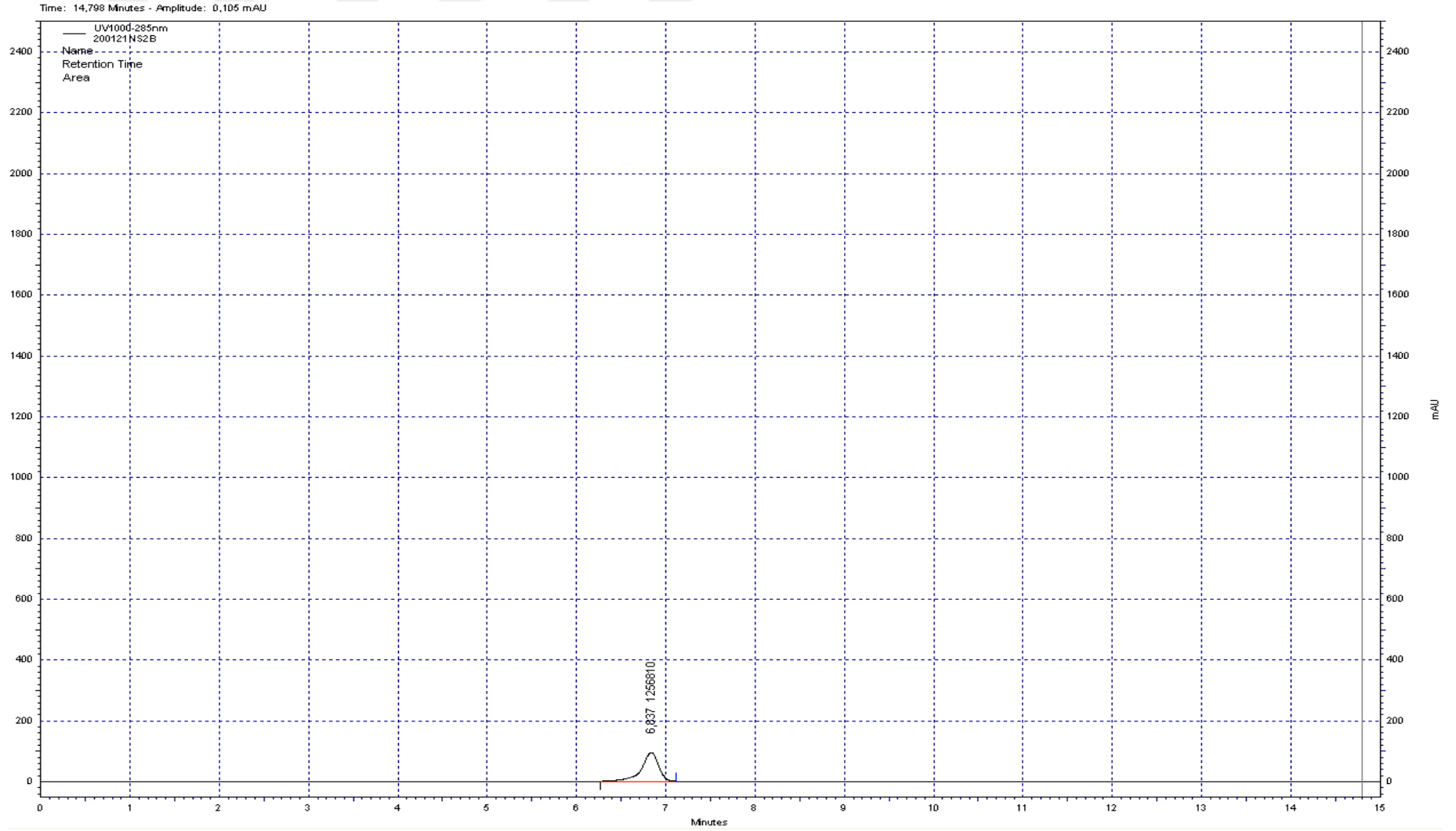
- Silahlua-Pavon, A. A., Espinosa-Gonzalez, C. G., Ortiz-Chi, F., Pacheco-Sosa, J. G., Pérez-Vidal, H., Arévalo-Pérez, J. C. ve Torres-Torres, J. G., 2019. Production Of 5-HMF From Glucose Using Tio₂-Zro₂ Catalysts: Effect Of The Sol-Gel Synthesis Additive. Catalysis Communications, 129, 105723.
- Song, J., Fan, H., Ma, J. ve Han, B., 2013. Conversion Of Glucose And Cellulose Into Value-Added Products In Water And Ionic Liquids. Green Chemistry, 15, 10, 2619-2635.
- Spets, J. P., Kuosa, M., Granström, T., Kiros, Y., Rantanen, J., Lampinen, M. J. ve Saari, K., 2010. Production Of Glucose By Starch And Cellulose Acid Hydrolysis And Its Use As A Fuel In Low-Temperature Direct-Mode Fuel Cells, In Materials Science Forum, 638, 1164-1169.
- Tarhan, Ö., 2008. Türkiye’de Sıklıkla Tüketilen Yemeklik Yağların Ve Yağlı Tohumların Yağ Asidi Bileşimlerinin Gaz Karomatografisi İle Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 41s.
- Topçu, Ö., 2019. Selülozdan Hidroksimetilfurfural (5-Hmf) Eldesi İçin Si-Al Esaslı Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 77s.
- Truzzi, C., Annibaldi, A., Illuminati, S., Finale, C., Rossetti, M. ve Scarponi, G., 2012. Determination Of Very Low Levels Of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde (HMF) In Natural Honey: Comparison Between The HPLC Technique And The Spectrophotometric White Method. Journal Of Food Science, 77, 7, C784-C790.
- TS ISO 15598, 2003. Çay-Ham lif içeriğinin tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 10s.
- Tozluoğlu, A., Şahin, I. ve Bekar, I., 2009. Tarımsal Atık Bileşenlerinden Kimyasal ve Enerji Üretiminde Faydalanma. 5. Uluslararası İleri Teknoloji Sempozyumu (IATS’09), 13-15.
- URL-1, <https://docplayer.biz.tr/338301-Kromatografi-kolon-dnce-tabaka-ve-kagit-kromatografileri.html>, 26 Aralık 2019.
- URL-2, www.labsertchemical.com/Yeni-Haberler-ve-Duyurular/Certified-Reference-Standard-Quality-Material. 21 Şubat 2021.
- URL-3, <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge>, 18.06.2021.
- Van Nguyen, C., Lewis, D., Chen, W. H., Huang, H. W., ALOthman, Z. A., Yamauchi, Y., ve Wu, K. C. W., 2016. Combined Treatments For Producing 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) From Lignocellulosic Biomass. Catalysis Today, 278, 344-349.
- Van Putten, R. J., Van Der Waal, J. C., De Jong, E. D., Rasrendra, C. B., Heeres, H. J. ve de Vries, J. G., 2013. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made From Renewable Resources. Chemical Reviews, 113, 3, 1499-1597.
- Venelinov, T. ve Quevauviller, P., 2003. Are Certified Reference Materials Really Expensive?, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 22, 1, 15-18.

- Vinatoru, M., Mason, T. J. ve Calinescu, I., 2017. Ultrasonically Assisted Extraction (UAE) And Microwave Assisted Extraction (MAE) Of Functional Compounds From Plant Materials. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 97, 159-178.
- Wilson, K., ve Lee, A. F., 2014. Bio-Based Chemicals From Biorefining: Carbohydrate Conversion And Utilisation. In Advances in Biorefineries, Woodhead Publishing, 624-658.
- Wu, X., Lu, C., Han, Y., Zhou, Z., Yuan, G. ve Zhang, X., 2016. Cellulose Nanowhisker Modulated 3D Hierarchical Conductive Structure Of Carbon Black/Natural Rubber Nanocomposites For Liquid And Strain Sensing Application, Composites Science and Technology, 124, 44-51.
- Wyman, C. E., 1994. Ethanol From Lignocellulosic Biomass: Technology, Economics, And Opportunities, Bioresource Technology, 50, 1, 3-15.
- Yang, Y., Hu, C. W. ve Abu-Omar, M. M., 2012. Conversion Of Carbohydrates And Lignocellulosic Biomass Into 5-Hydroxymethylfurfural Using $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Catalyst in A Biphasic Solvent System. Green Chemistry, 14, 2, 509-513.
- Yangilar, F., 2013. Süt ve Süt Ürünlerinde Hidroksimetilfurfural HMF. Akademik Gıda, 11, 3, 70-76.
- Yi, Y. B., Lee, J. W., Hong, S. S., Choi, Y. H. ve Chung, C. H., 2011. Acid-Mediated Production Of Hydroxymethylfurfural From Raw Plant Biomass With High Inulin In An Ionic Liquid. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 17, 1, 6-9.
- Yi, Y. B., Lee, J. L., Choi, Y. H., Park, S. M. ve Chung, C. H., 2012. Direct Production Of Hydroxymethylfurfural From Raw Grape Berry Biomass Using Ionic Liquids And Metal Chlorides. Environmental Chemistry Letters, 10, 1, 13-19.
- Yi, Y. B., Ha, M. G., Lee, J. W. ve Chung, C. H., 2012. New Role Of Chromium Fluoride: Its Catalytic Action On The Synthesis Of Hydroxymethylfurfural in Ionic Liquid Using Raw Plant Biomass And Characterization Of Biomass Hydrolysis, Chemical Engineering Journal, 180, 370-375.
- Zhao, H., Holladay, J. E., Brown, H., ve Zhang, Z. C., 2007. Metal Chlorides In Ionic Liquid Solvents Convert Sugars To 5-Hydroxymethylfurfural. Science, 316, 5831, 1597-1600.

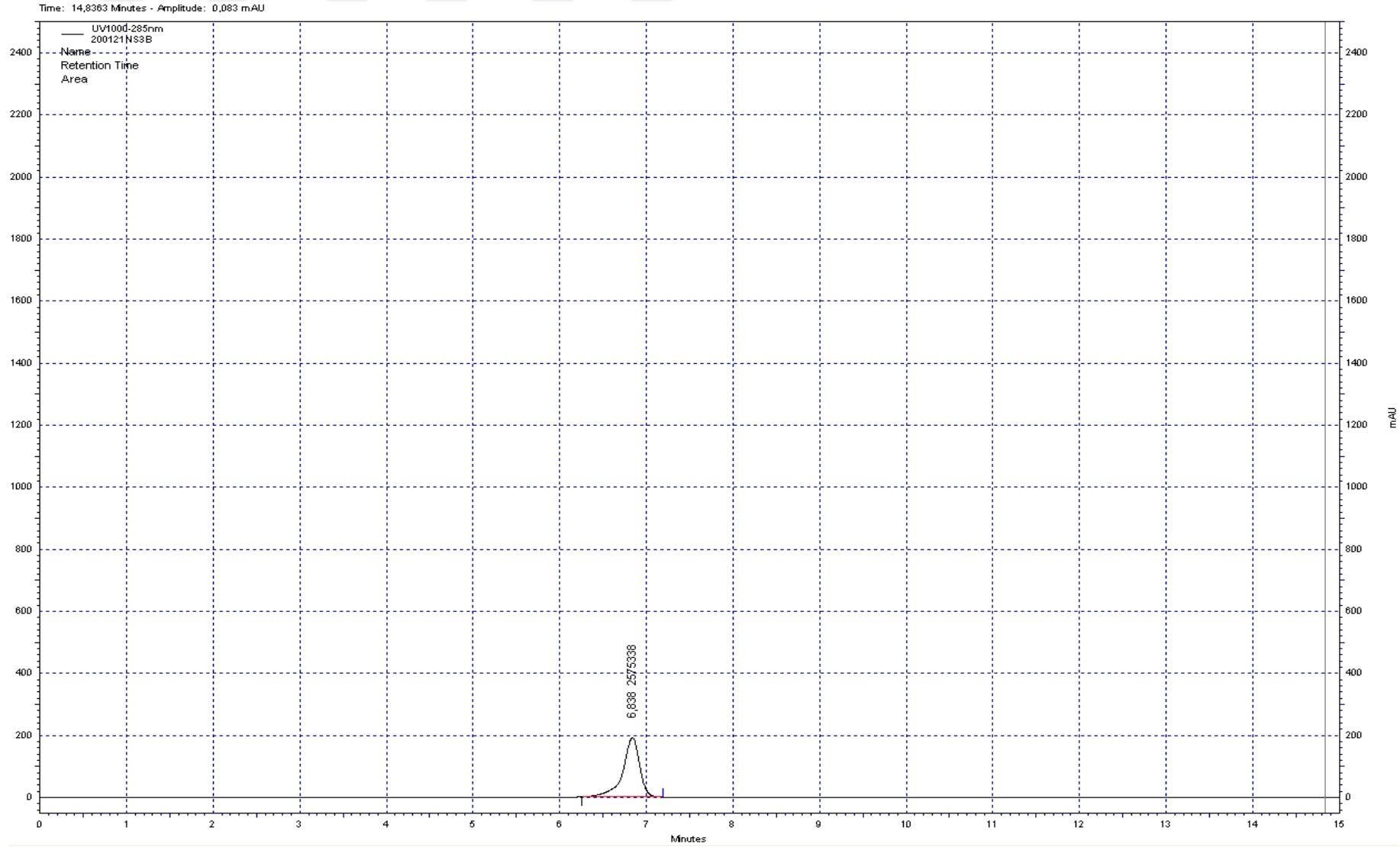
6. EKLER



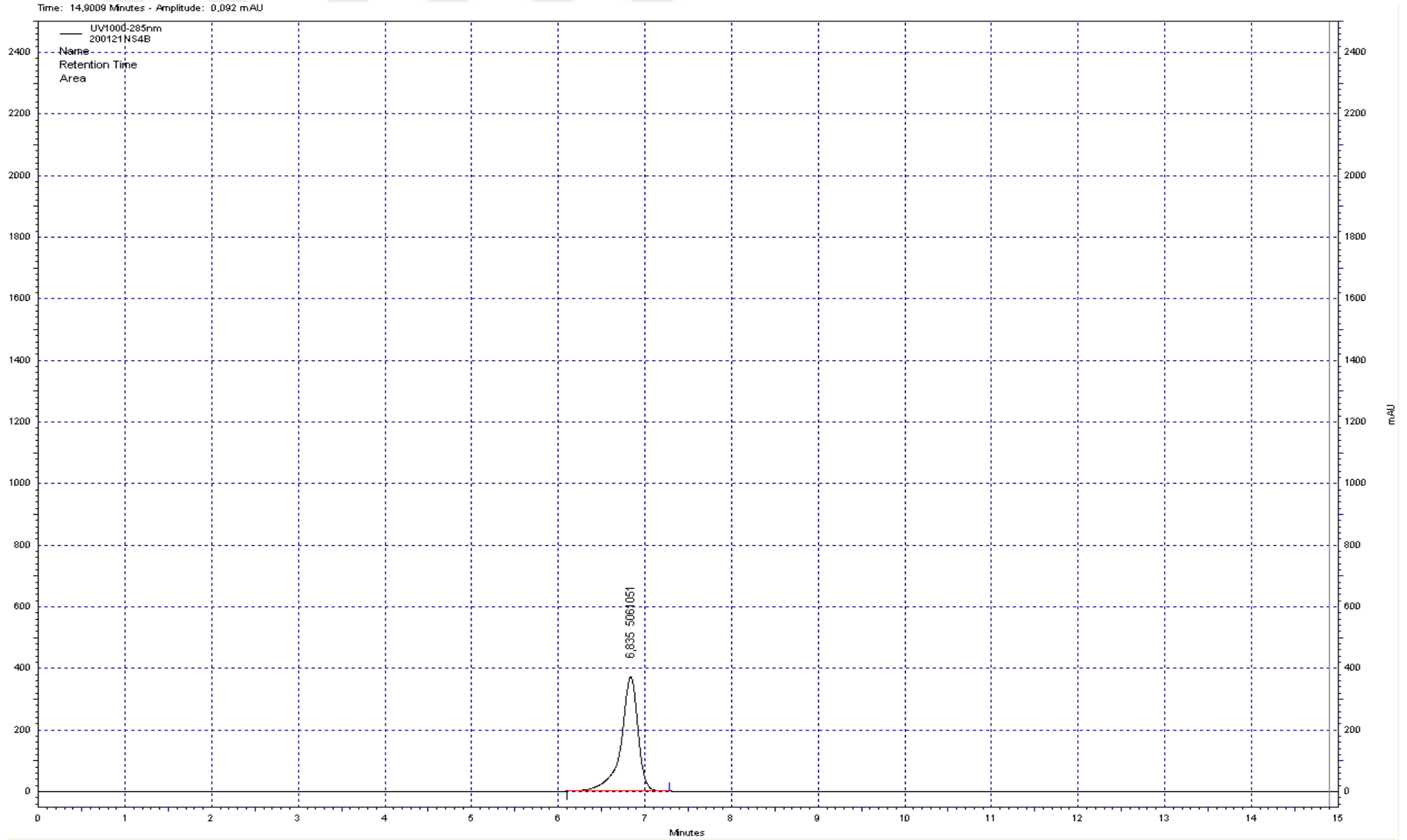
Ek Şekil 6.1. NS1B Kodlu ticari standart maddenin 1 ppm'lik çözeltideki HPLC HMF analiz diyagramı



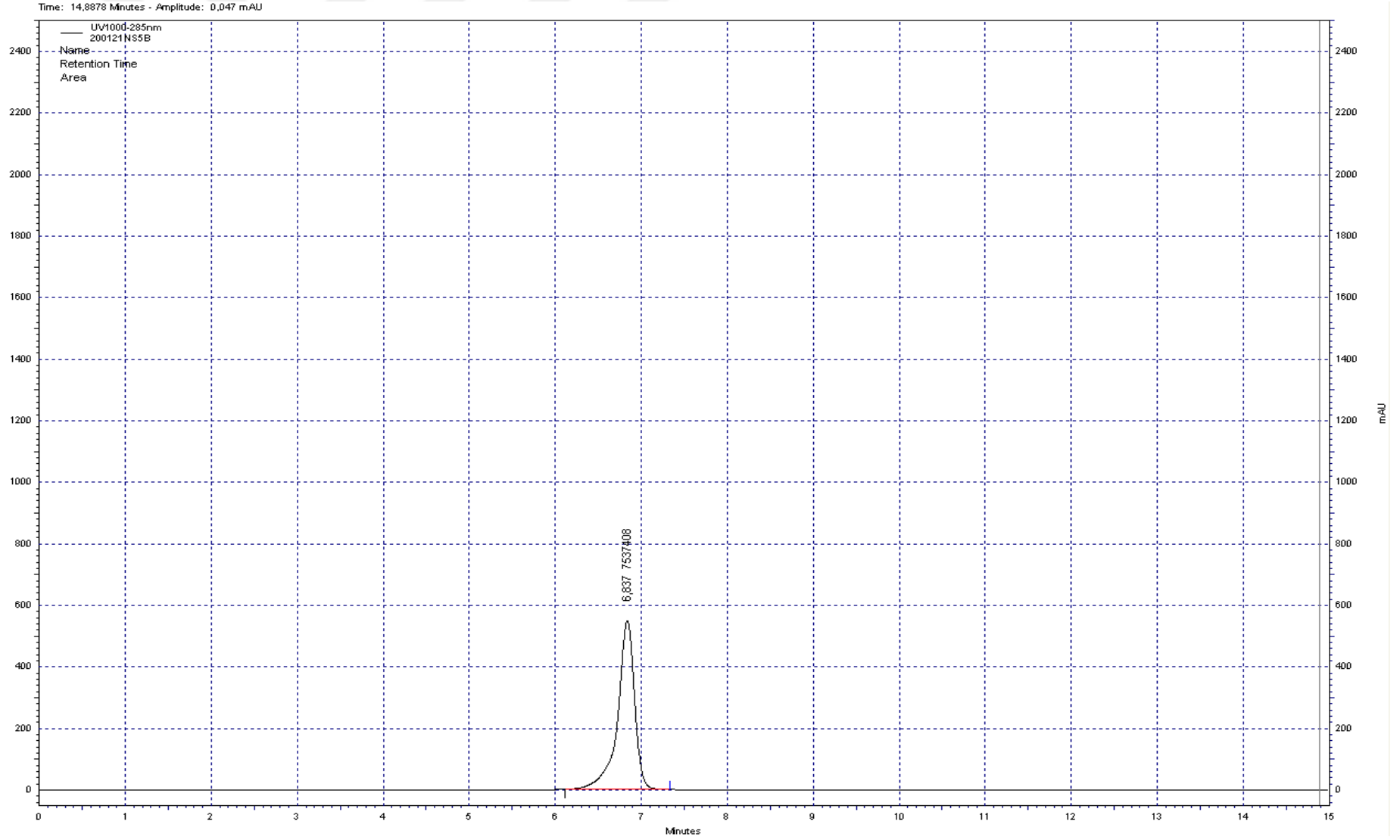
Ek Şekil 6.2. NS2B Kodlu ticari standart maddenin 2 ppm'lik çözeltideki HPLC HMF analiz diyagramı



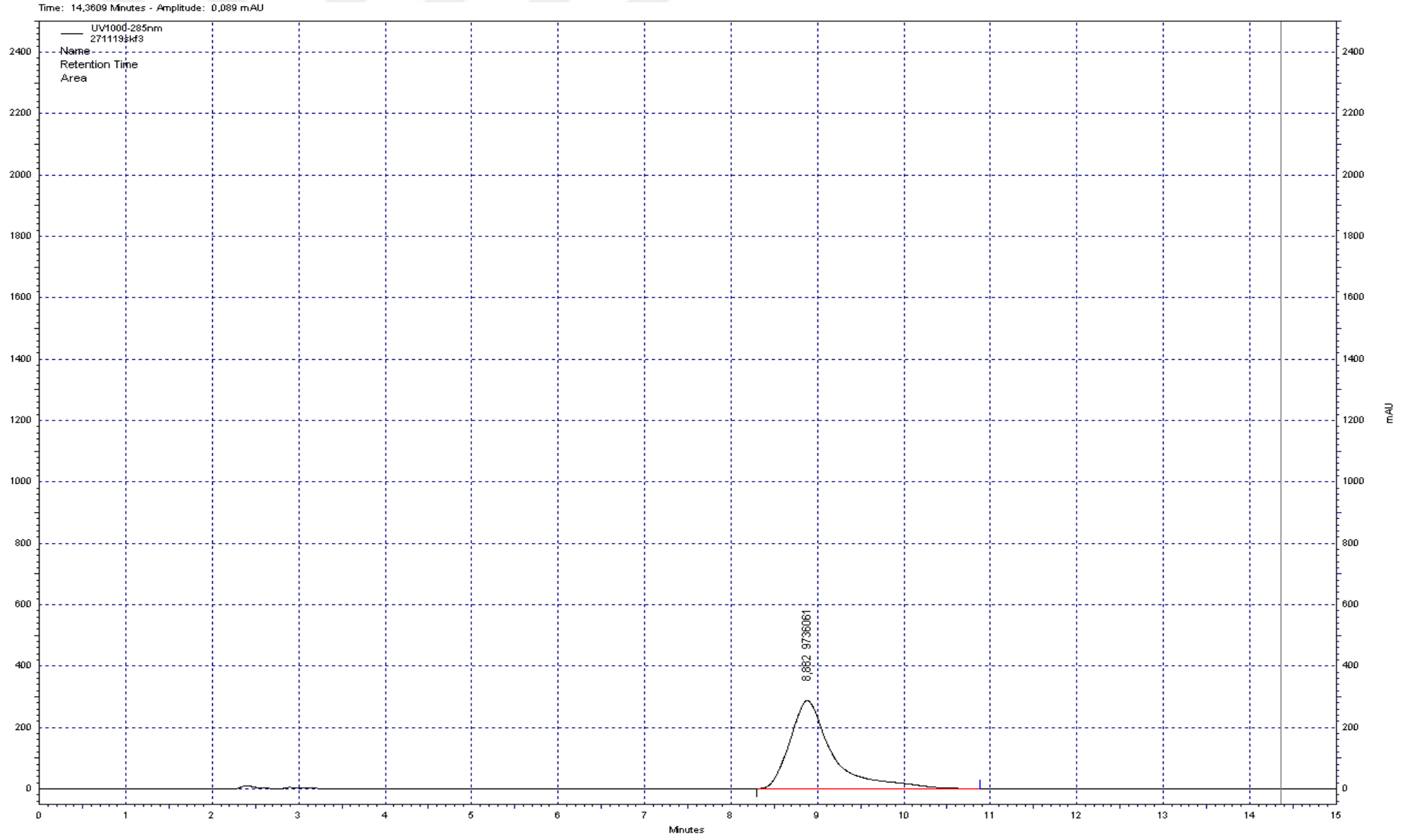
Ek Şekil 6.3. NS3B Kodlu ticari standart maddenin 4 ppm'lik çözeltideki HPLC HMF analiz diyagramı



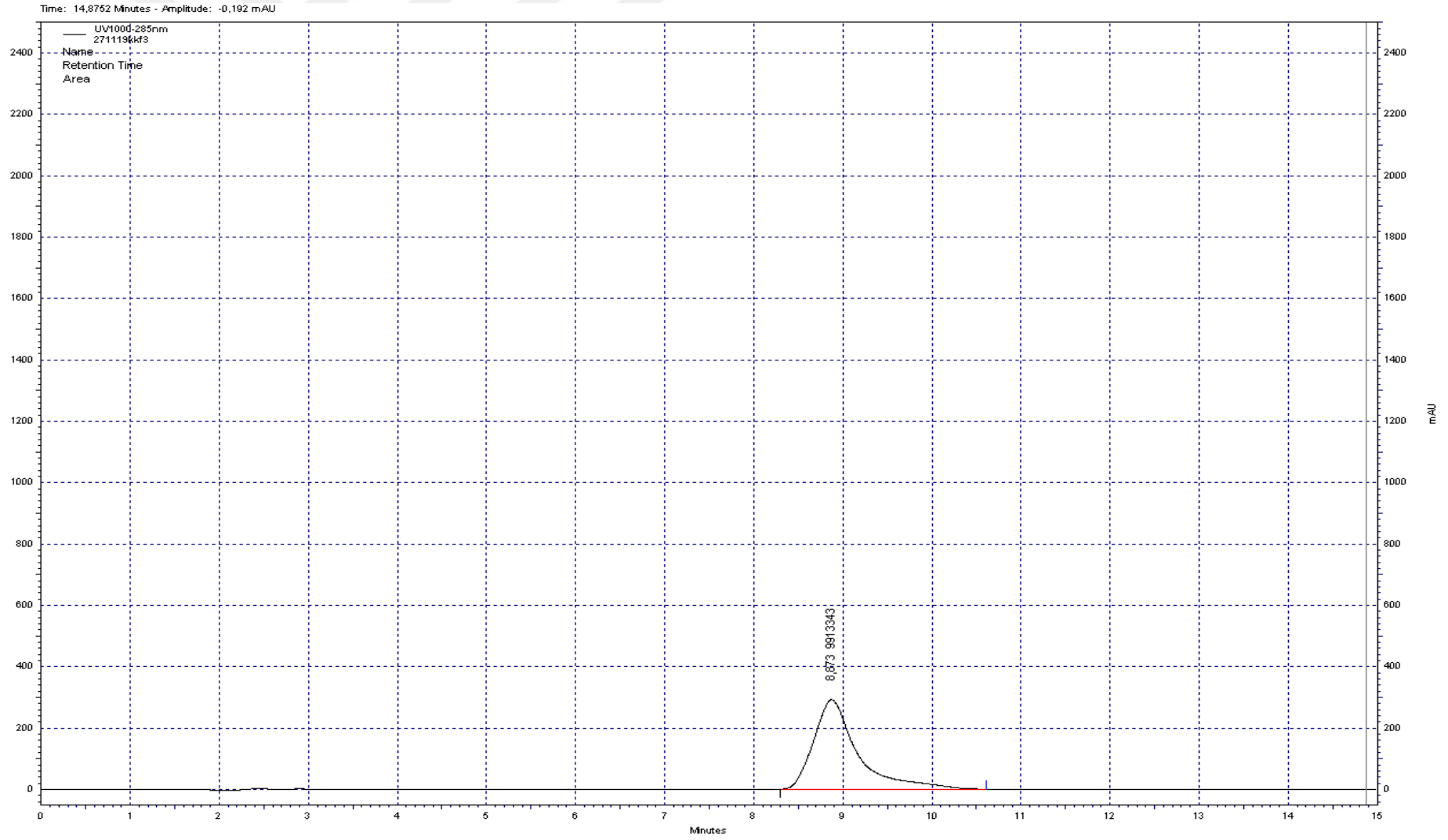
Ek Şekil 6.4. NS4B Kodlu ticari standart maddenin 8 ppm'lik çözeltideki HPLC HMF analiz diyagramı



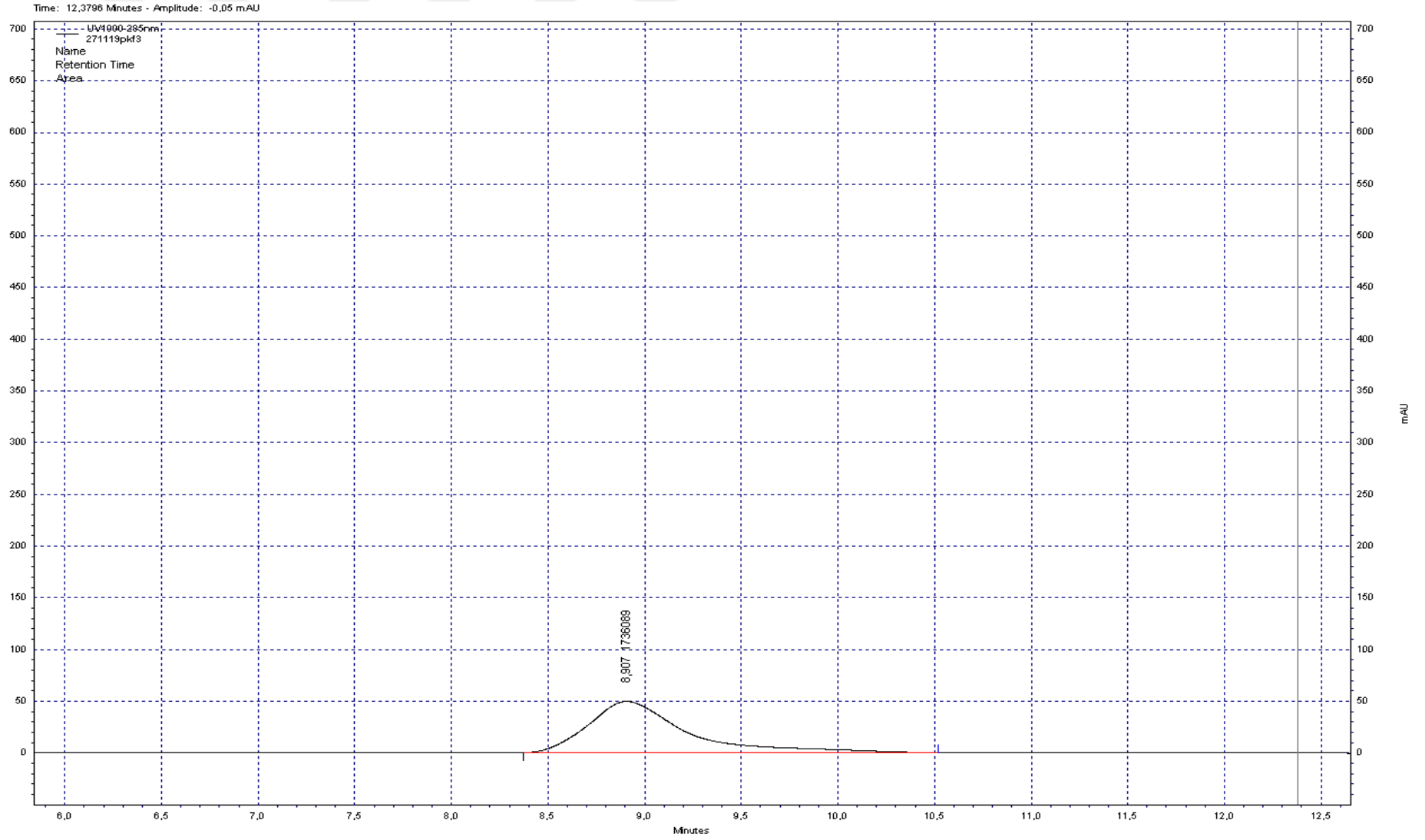
Ek Şekil 6.5. NS5B Kodlu ticari standart maddenin 12 ppm'lik çözeltideki HPLC HMF analiz diyagramı



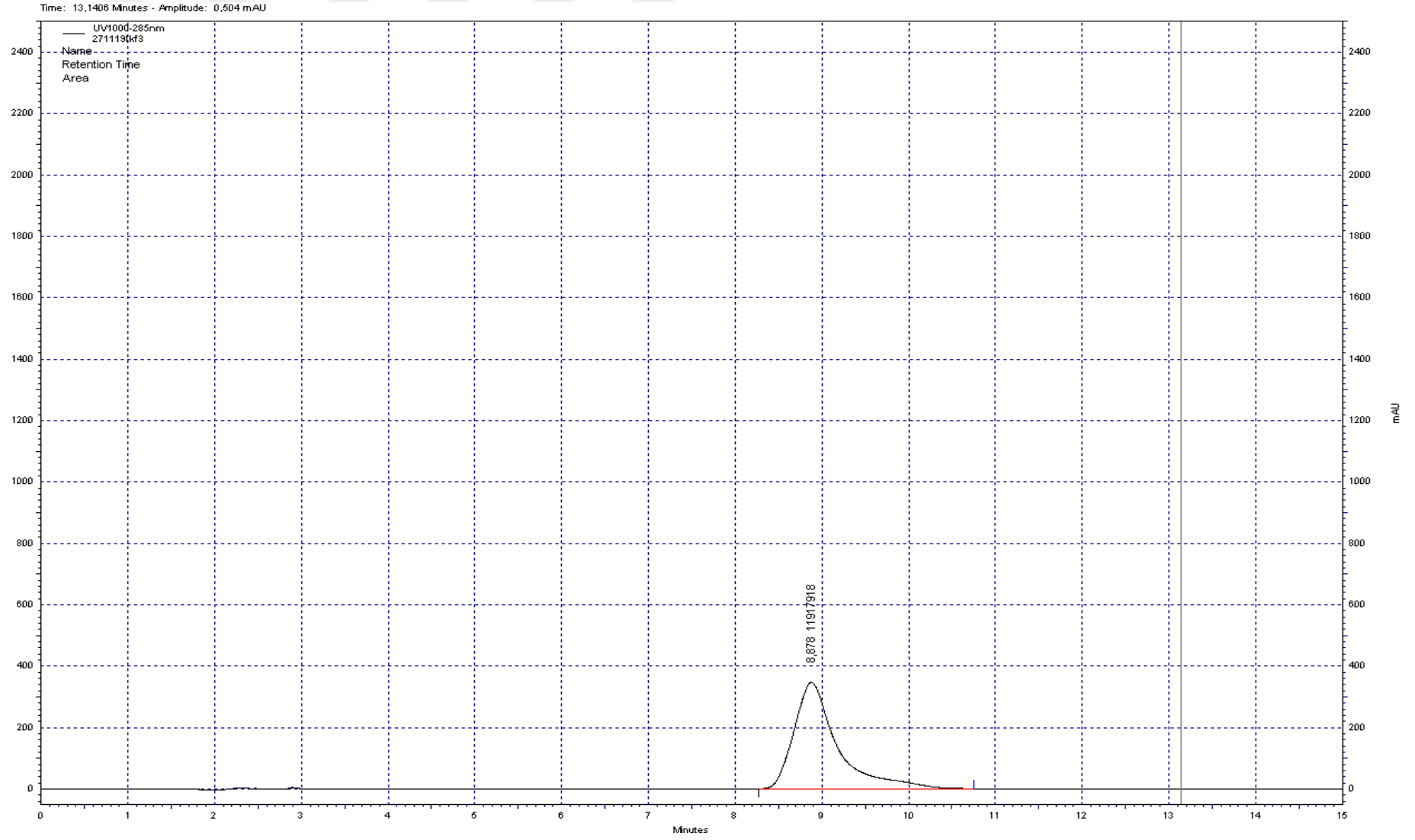
Şekil 6.6. SKF3 Kodlu örneğin (fruktoz+sodyum klorür çözeltisi) HPLC HMF analiz diyagramı



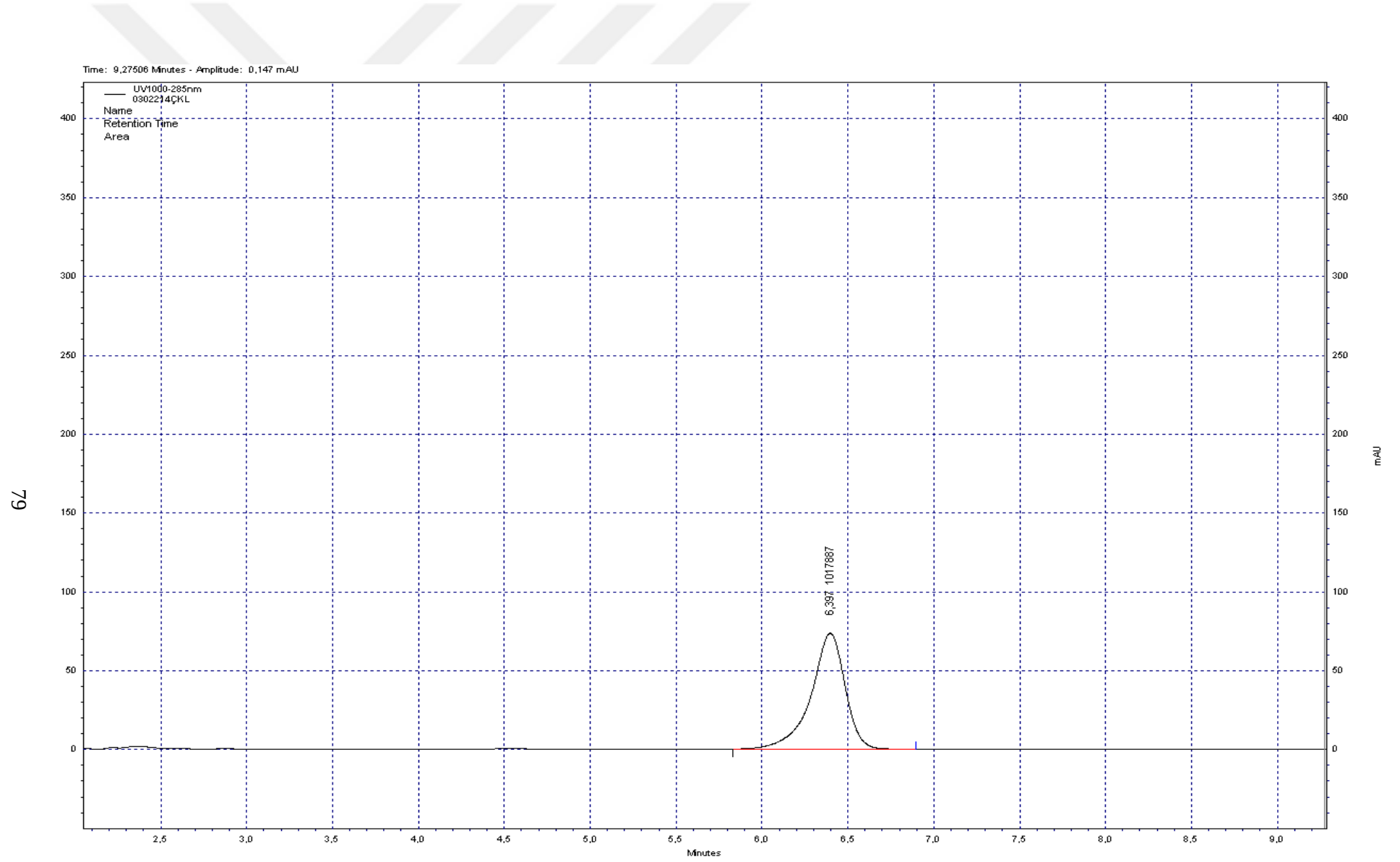
Ek Şekil 6.7. KKF3 Kodlu örneğin (fruktoz+kalsiyum klorür çözeltisi) HPLC HMF analiz diyagramı



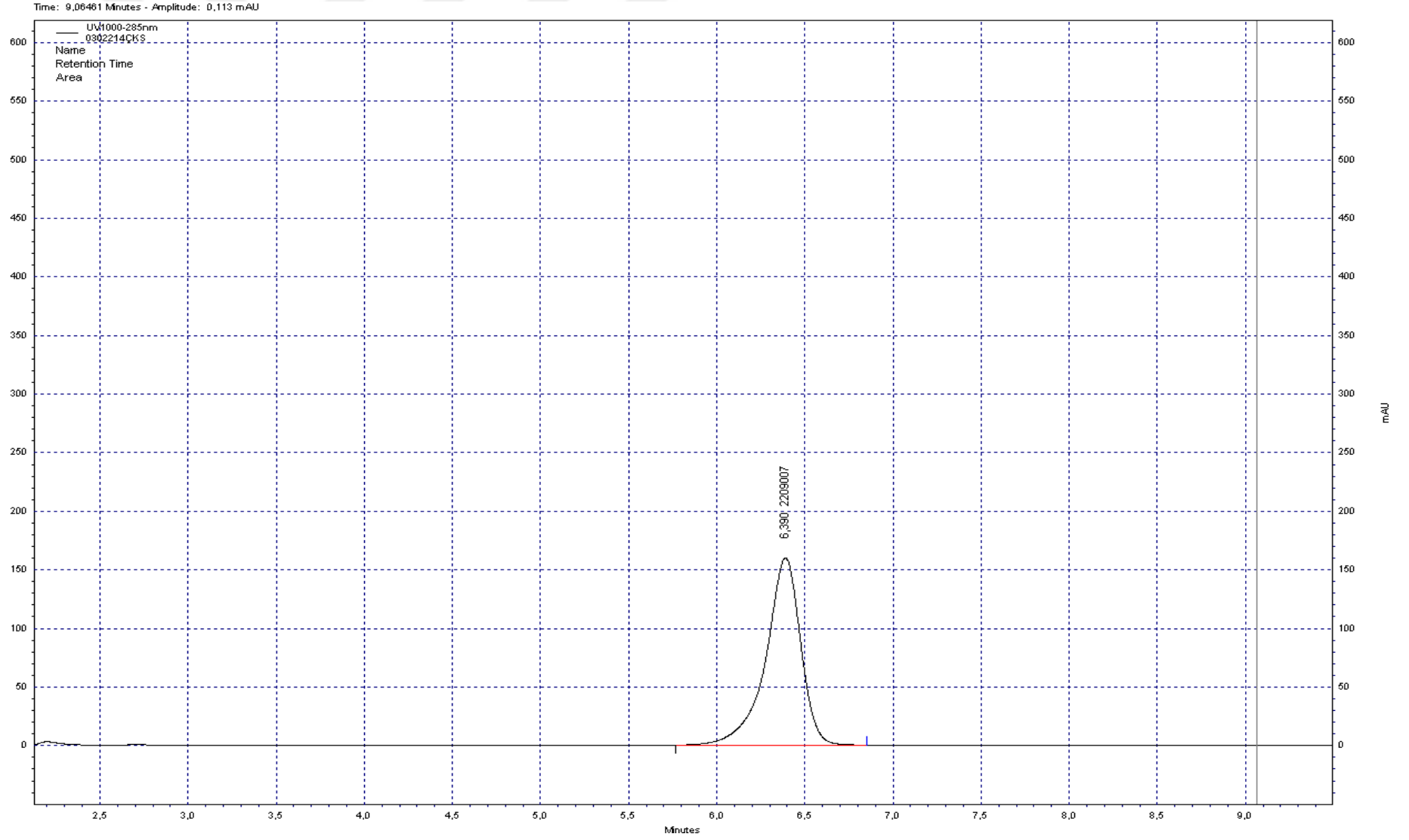
Ek Şekil 6.8. PKF3 Kodlu örneğin (fruktoz+potasyum klorür çözeltisi) HPLC HMF analiz diyagramı



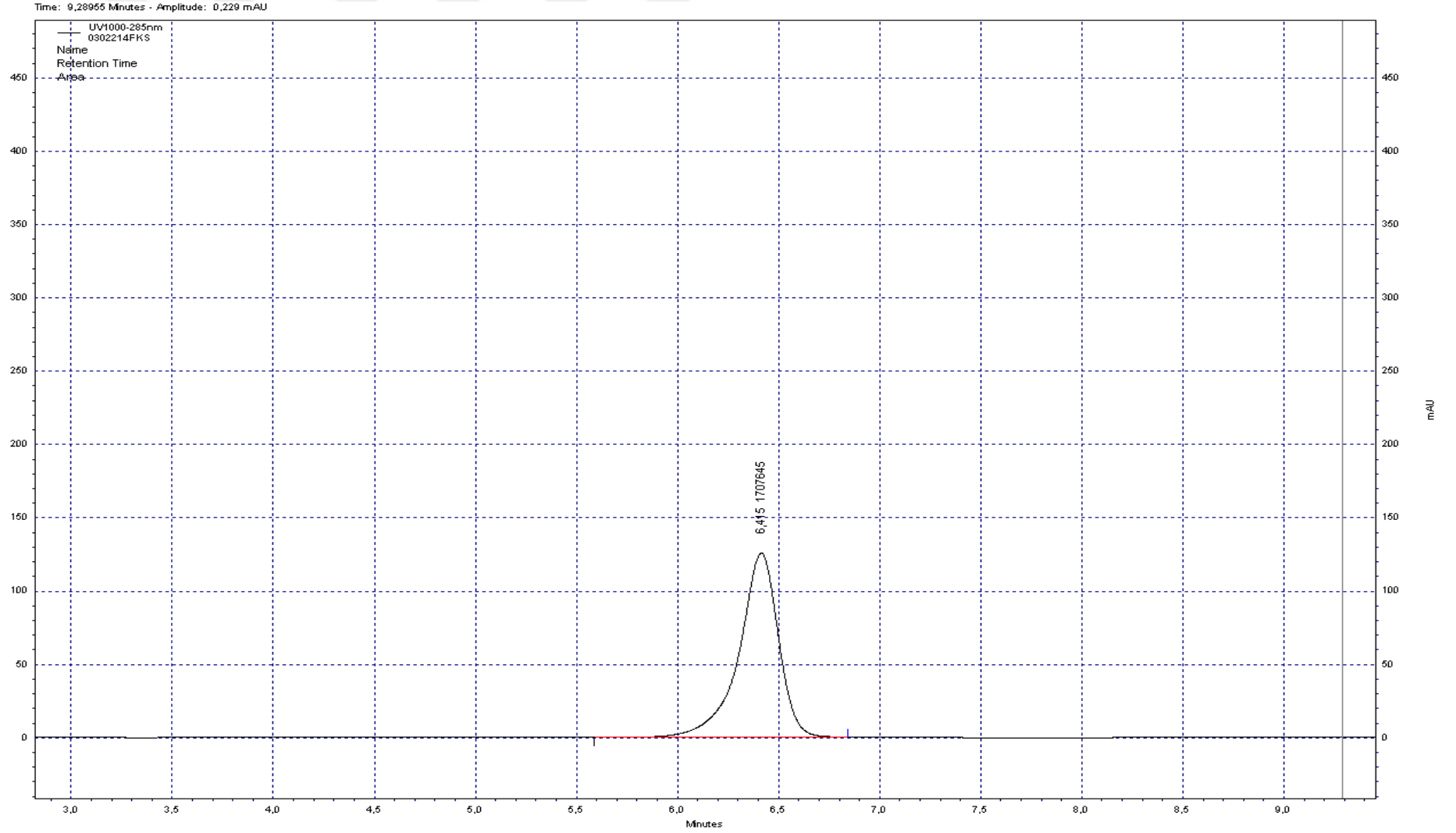
Ek Şekil 6.9. LKF3 Kodlu örneğin (fruktoz+lityum klorür çözeltisi) HPLC HMF analiz diyagramı



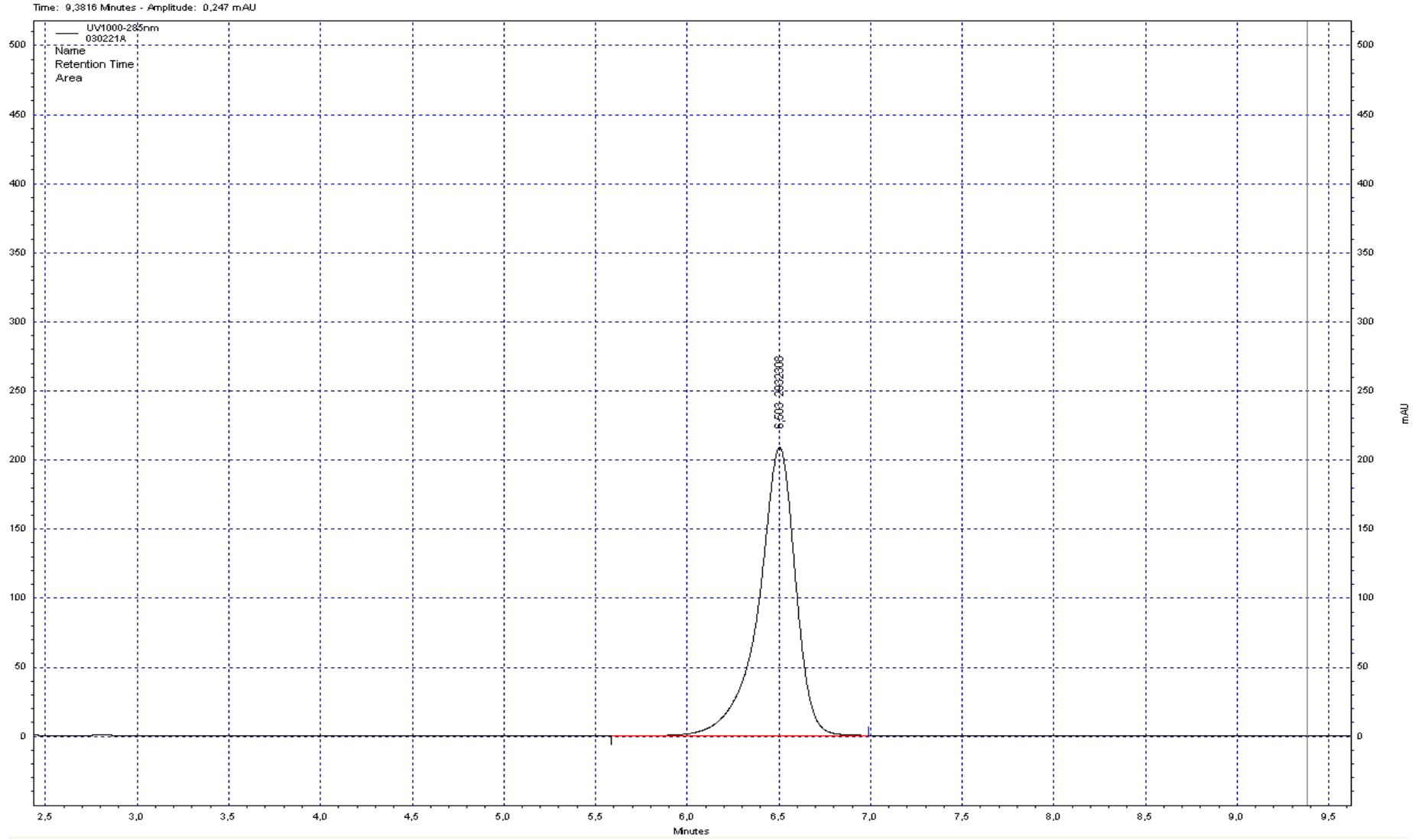
Ek Şekil 6.10. 4ÇKL Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+lityum klorür çözeltisi) asit hidroliz yöntemi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



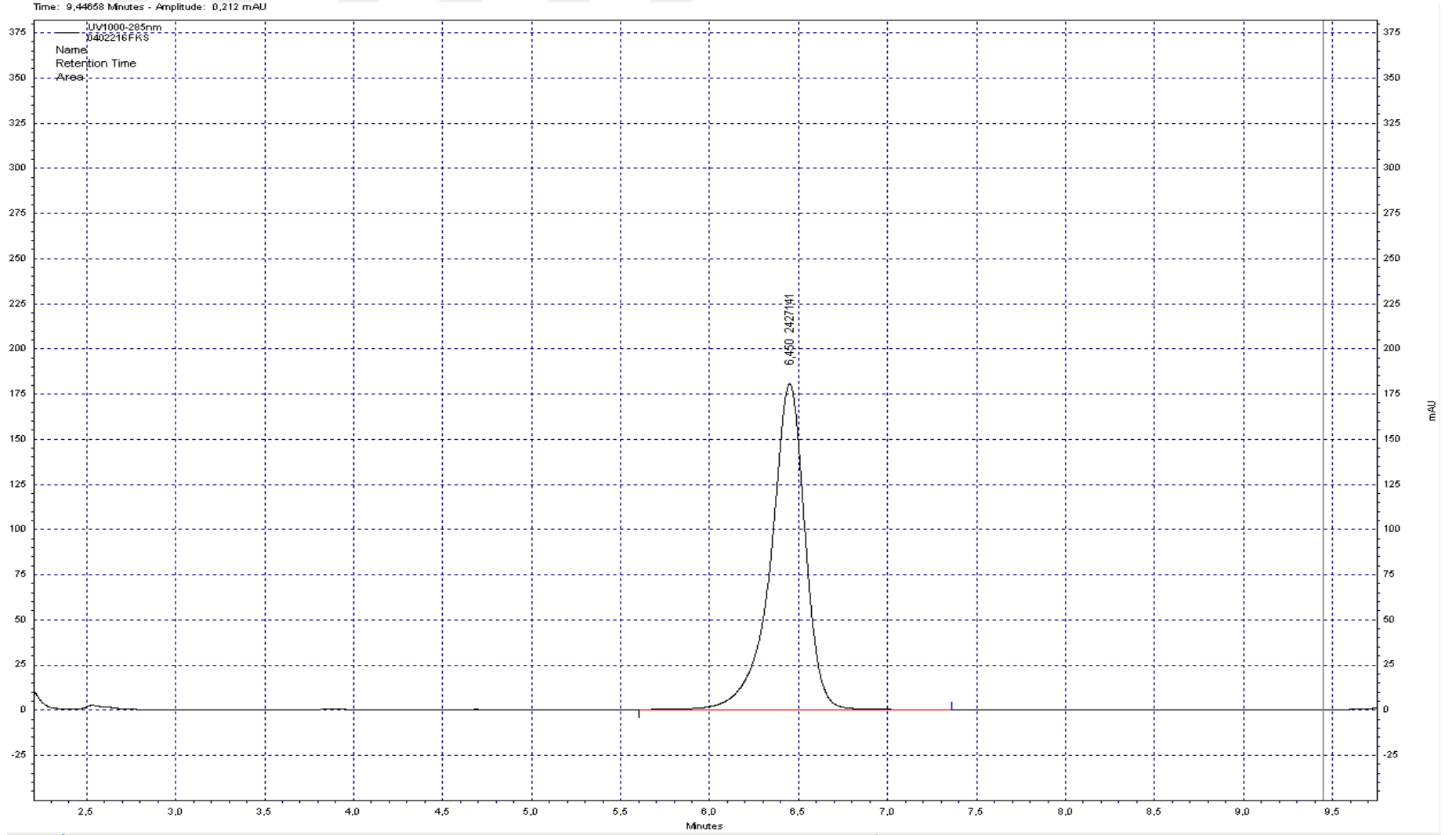
Ek Şekil 6.11. 4ÇKS Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+sodyum klorür çözeltisi) asit hidroliz yöntemi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



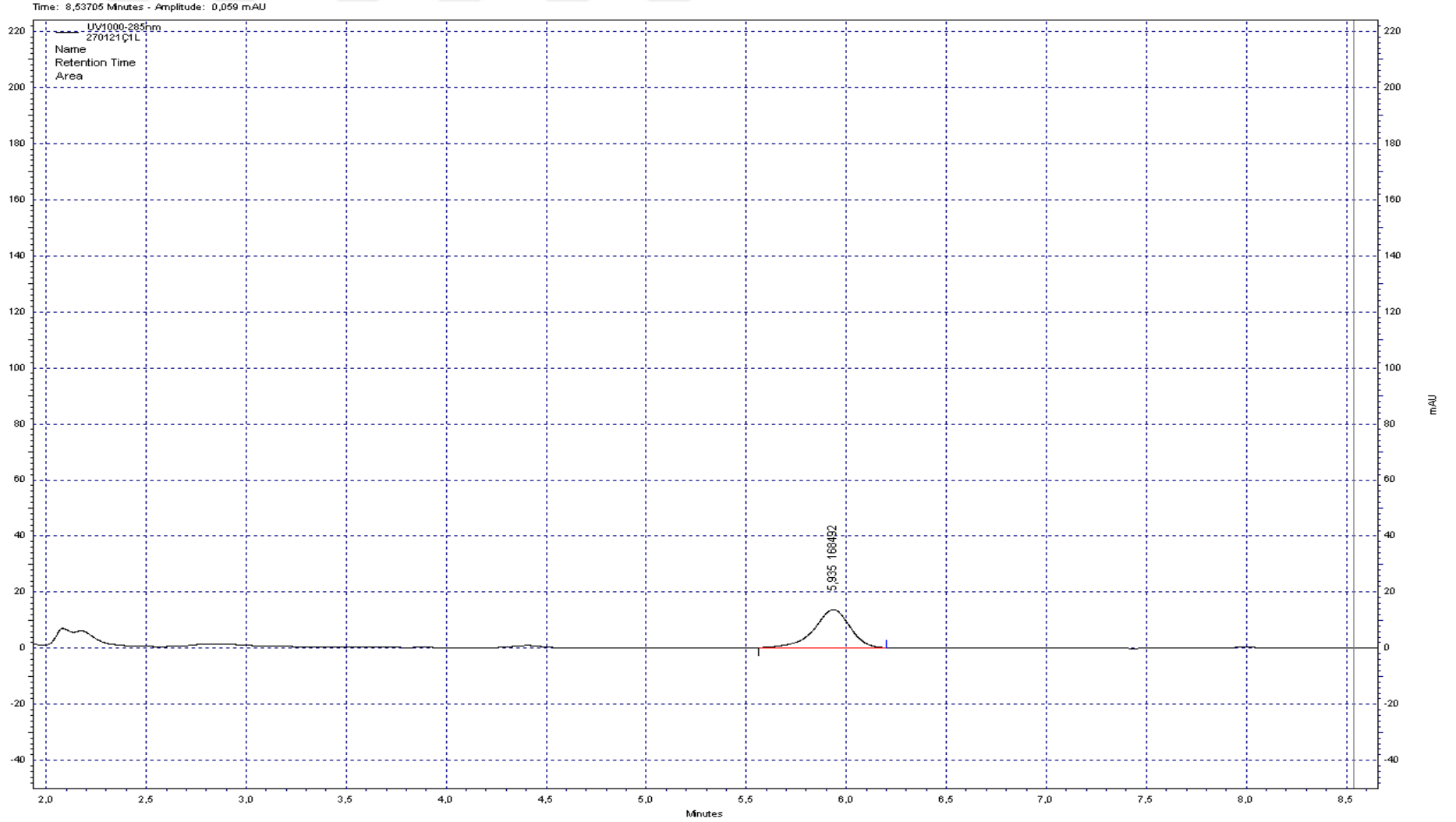
Ek Şekil 6.12. 4FKS Kodlu örneğin (fındık kabukları selülozu+sodyum klorür çözeltisi) asit hidroliz yöntemi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



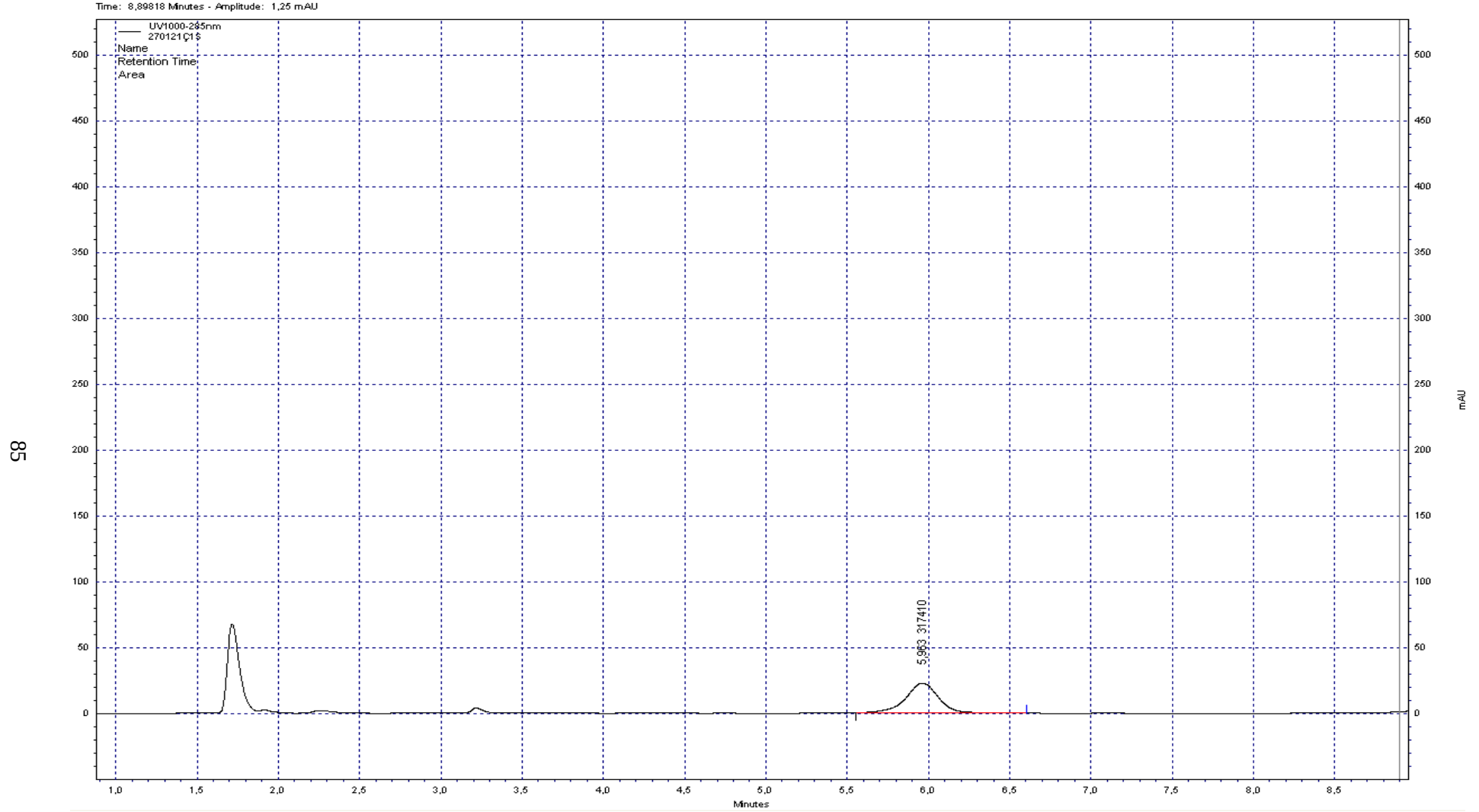
Ek Şekil 6.13. A(6ÇKS) Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+sodyum klorür çözeltisi) asit hidroliz yöntemi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



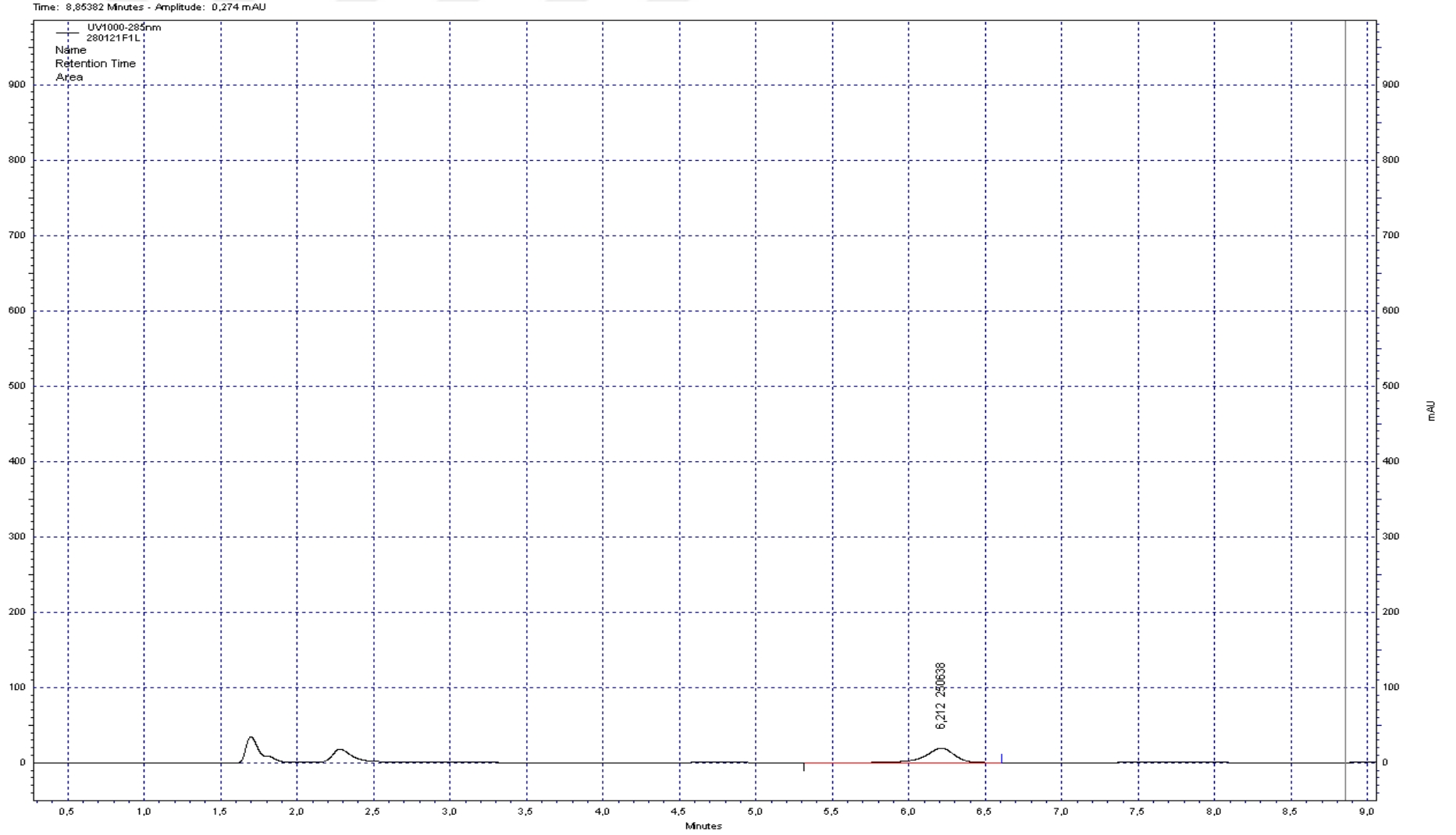
Ek Şekil 6.14. 6FKS Kodlu örneğin (fındık kabukları selülozu+sodyum klorür çözeltisi) asit hidroliz yöntemi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



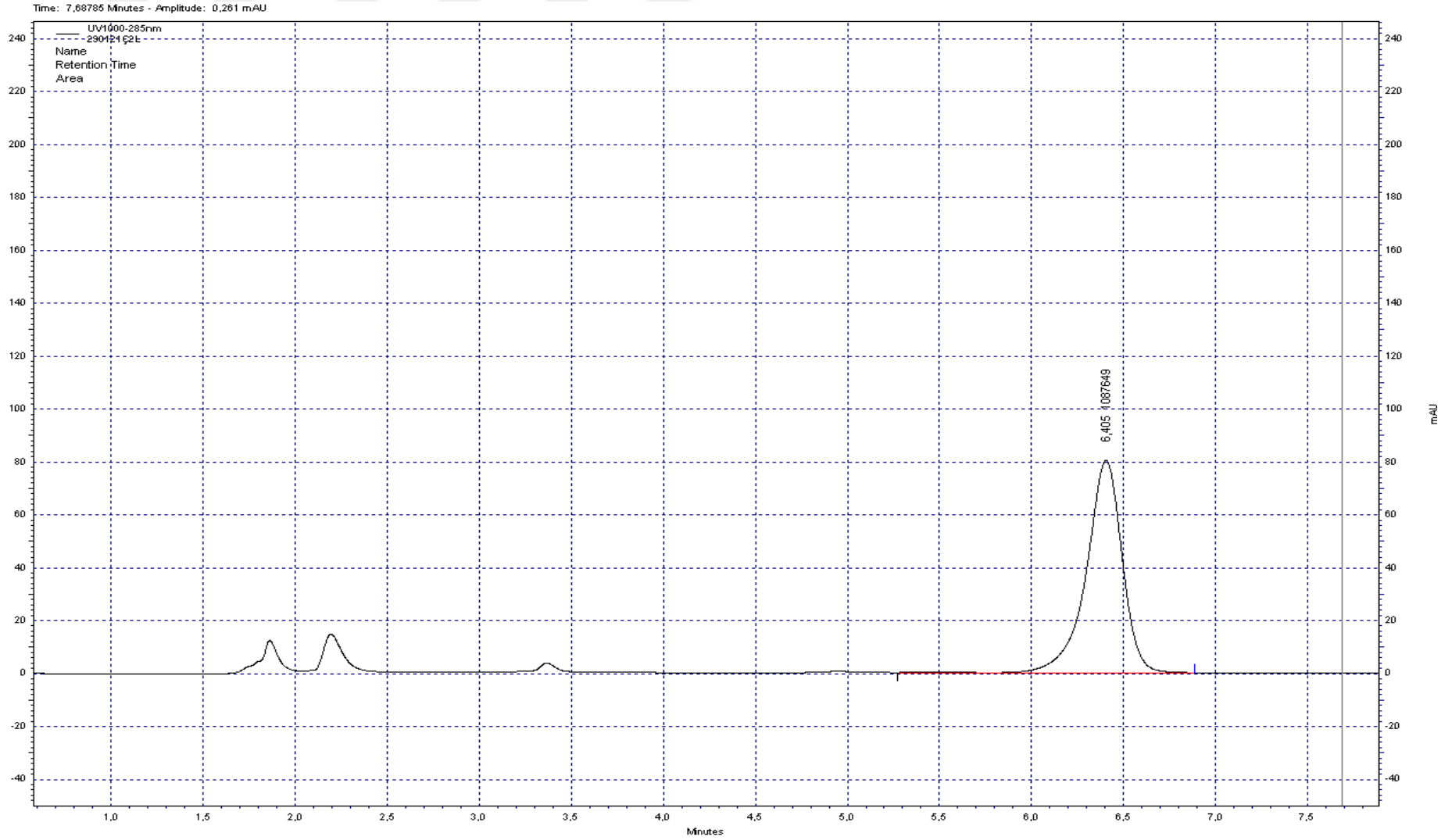
Ek Şekil 6.15. Ç1L Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+lityum klorür çözeltisi) ohmik yöntem ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



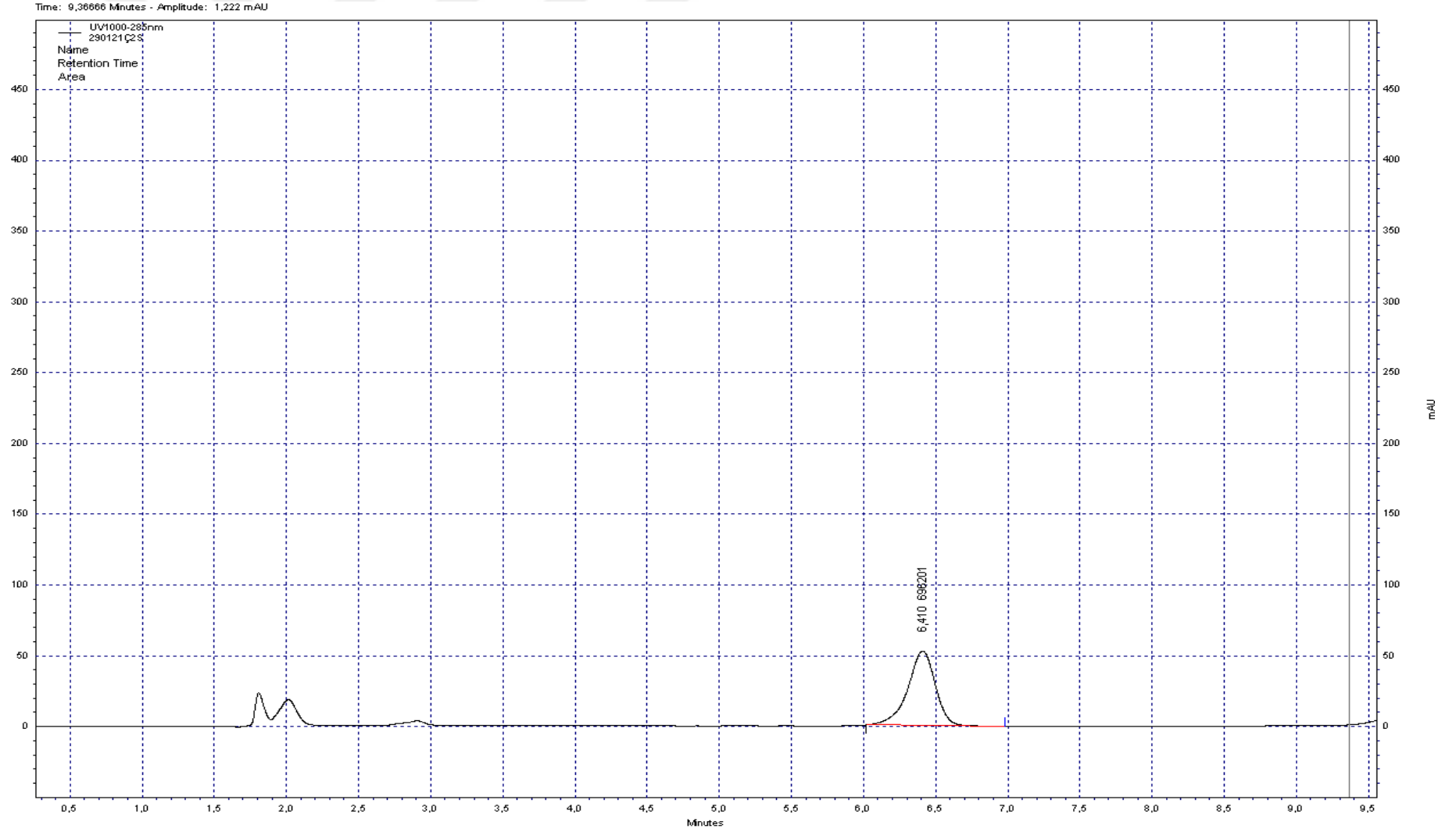
Ek Şekil 6.16. Ç1S Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+sodyum klorür çözeltisi) ohmik yöntem ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyaqramı



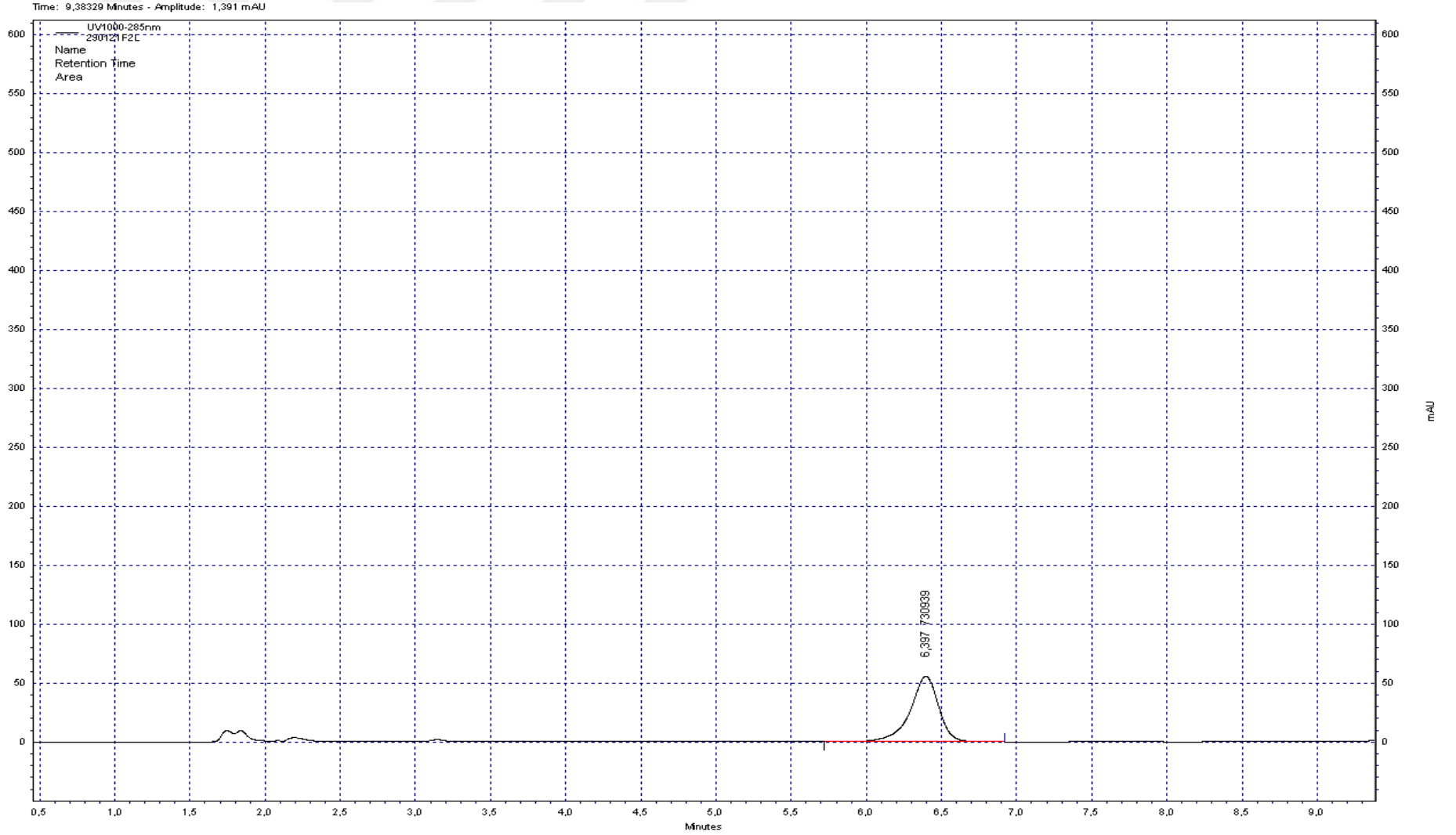
Ek Şekil 6.17. F1L Kodlu örneğin (fındık kabukları selülozu+lityum klorür çözeltisi) ohmik yöntem ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



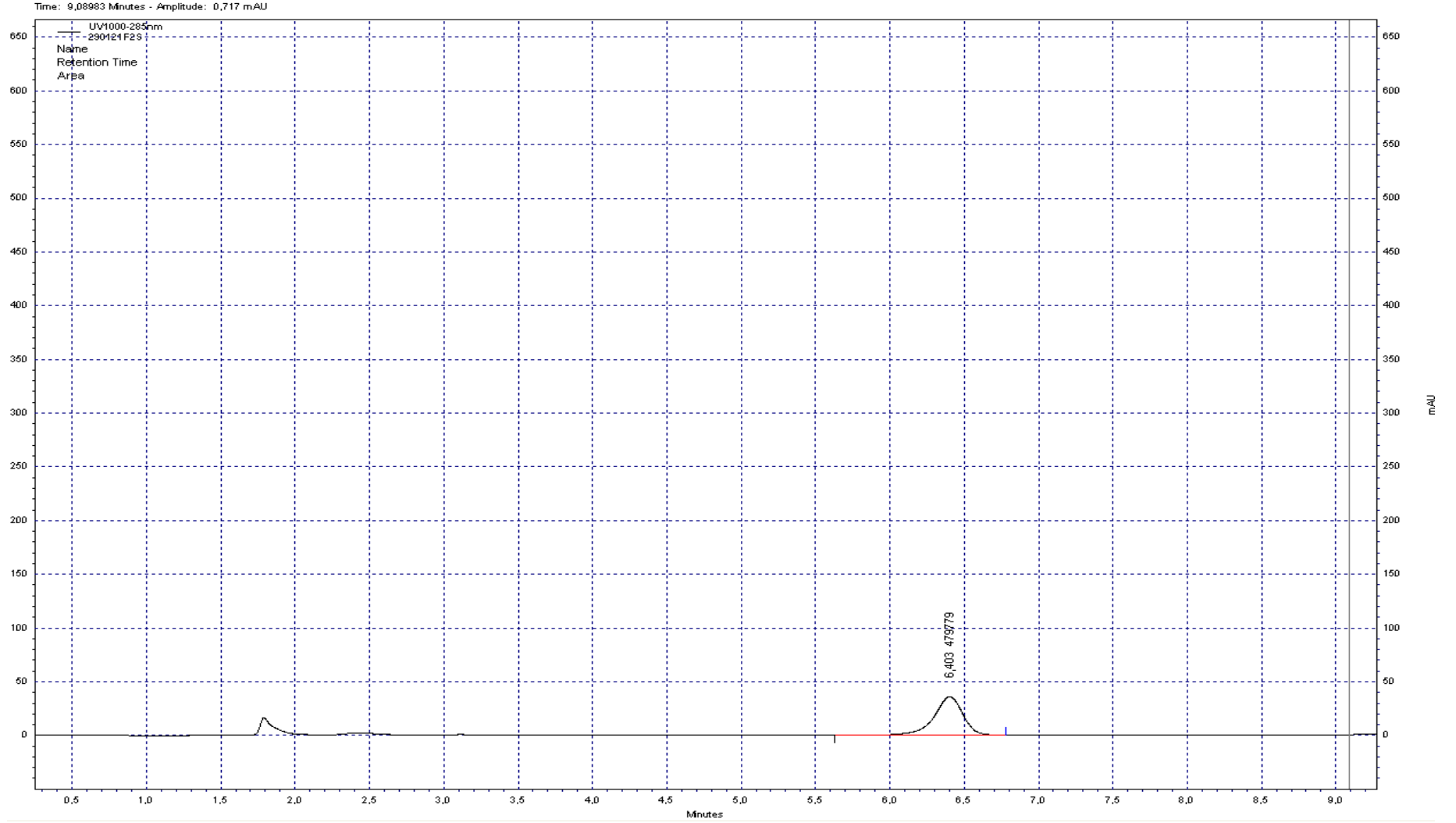
Ek Şekil 6.18. Ç2L Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+lityum klorür çözeltisi) mikrodalga ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



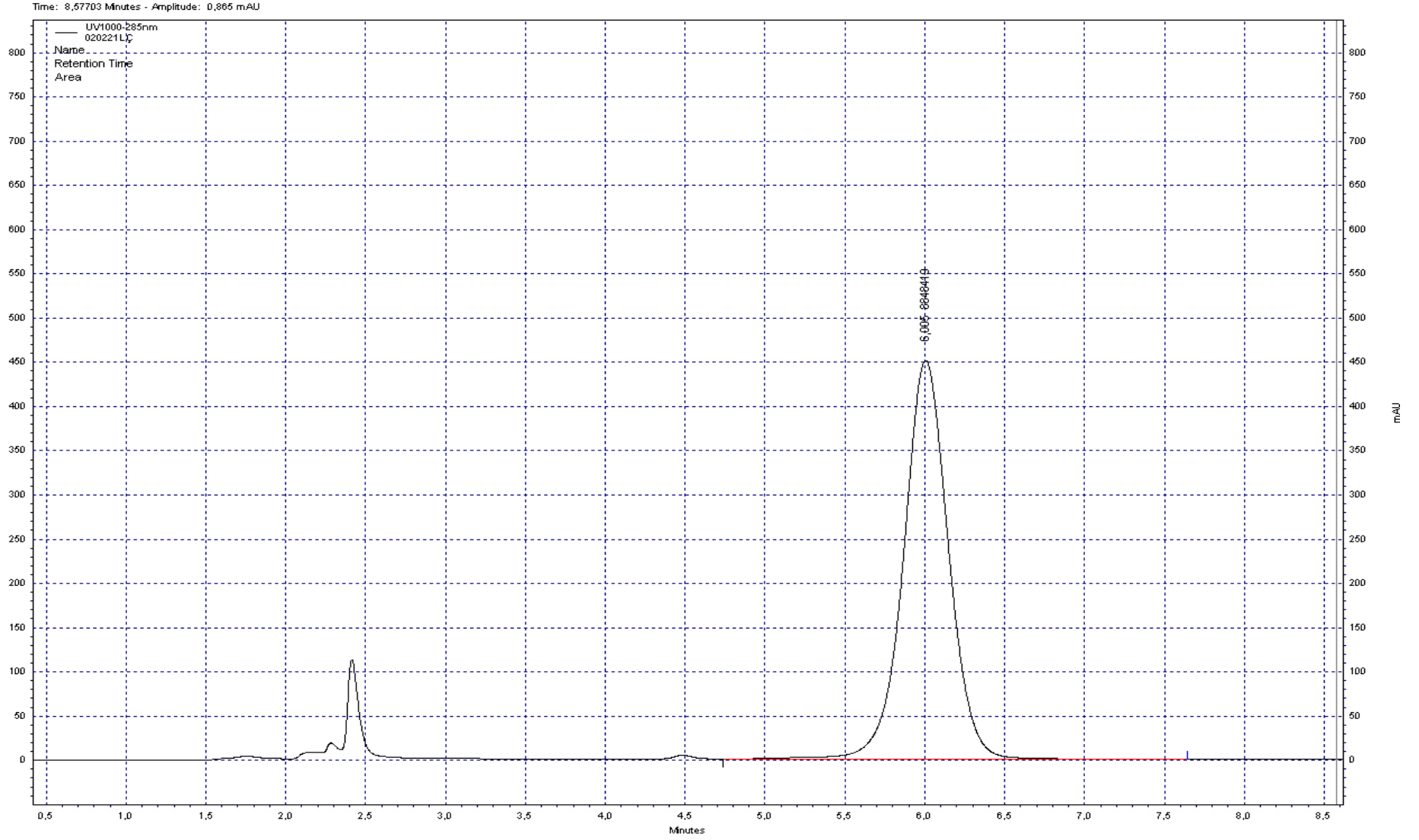
Ek Şekil 6.19. Ç2S Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+sodyum klorür çözeltisi) mikrodalga ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



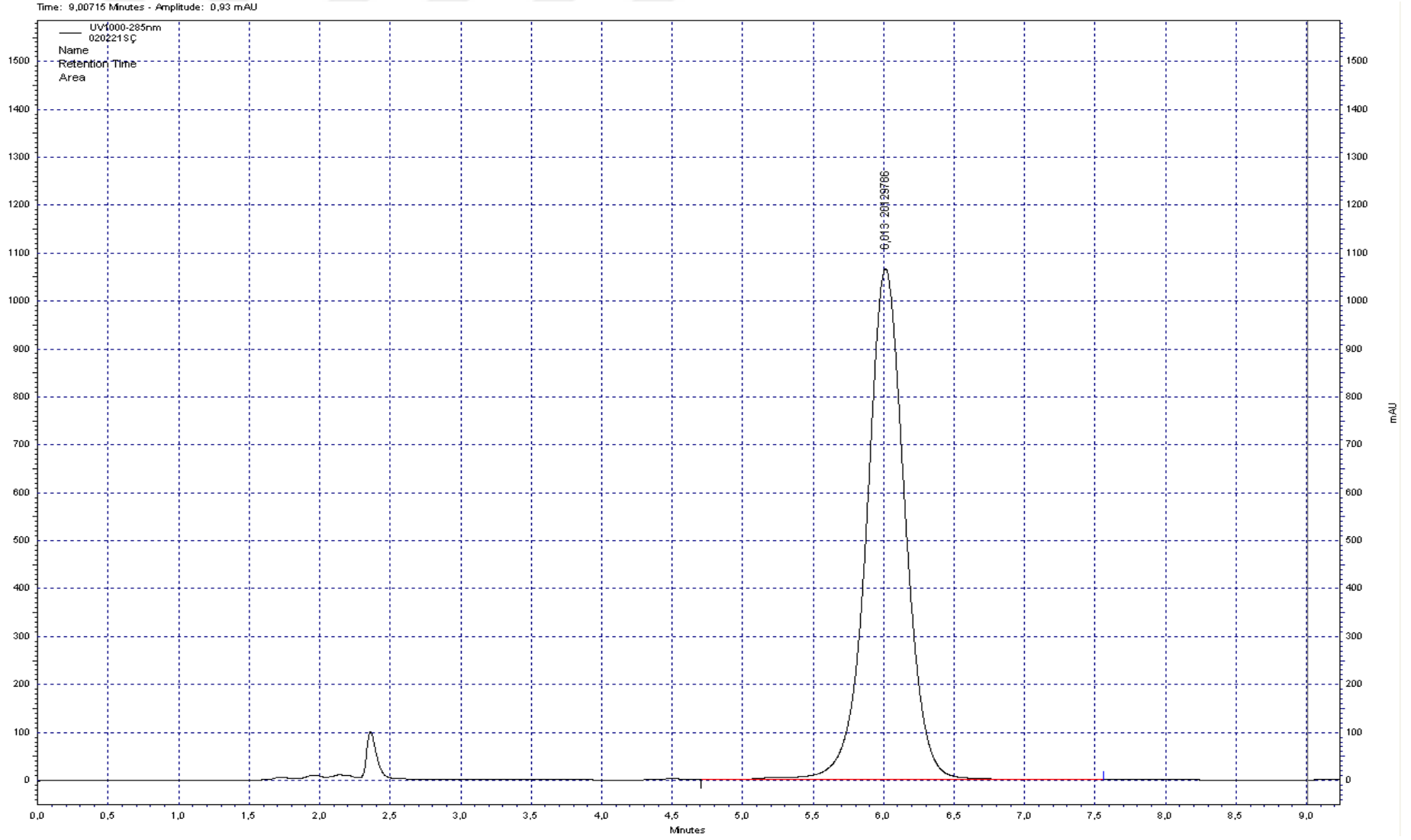
Ek Şekil 6.20. F2L Kodlu örneğin (fındık kabuğu selülozu+lityum klorür çözeltisi) mikrodalga ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



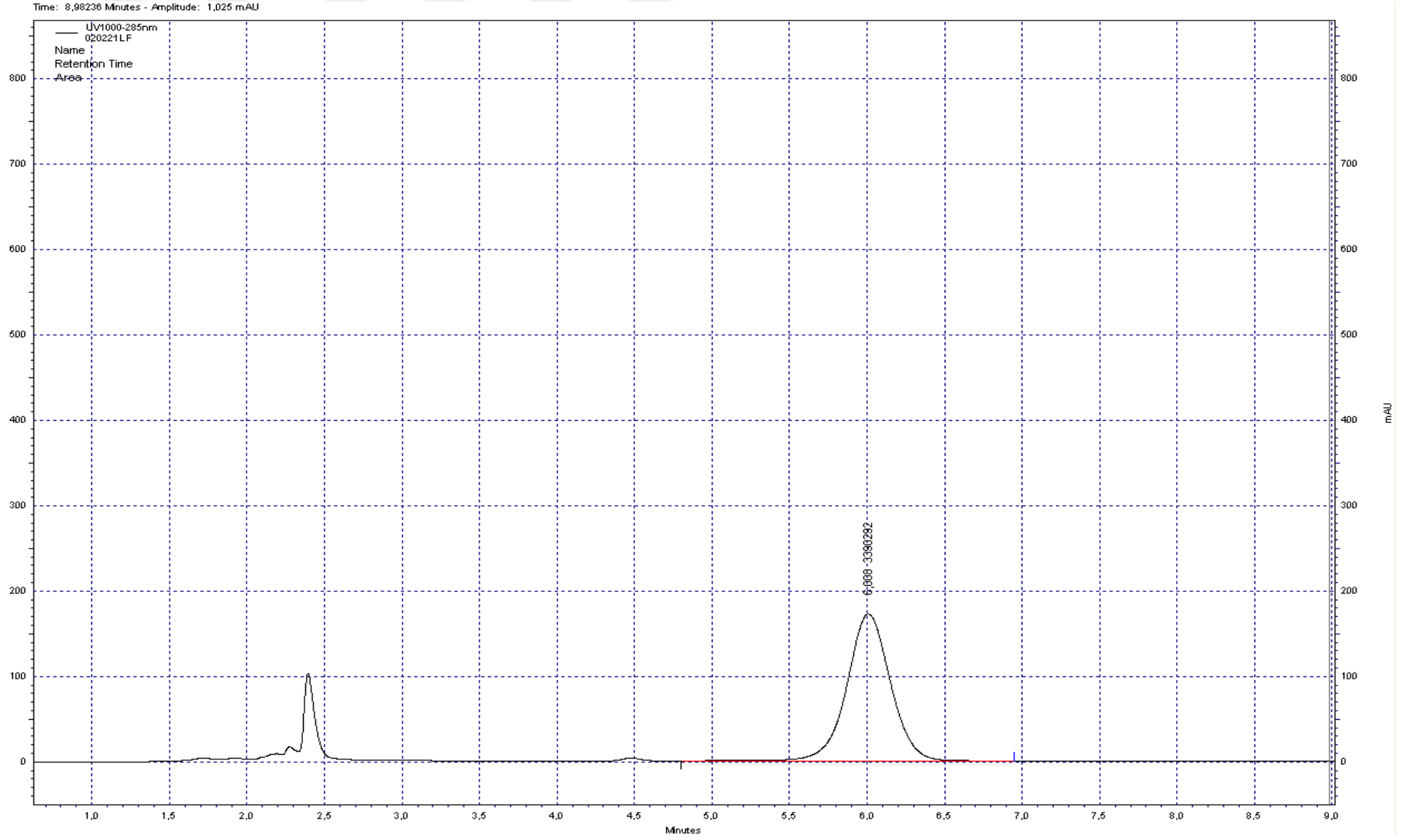
Ek Şekil 6.21. F2S Kodlu örneğin (fındık kabuğu selülozu+sodyum klorür çözeltisi) mikrodalga ısıtma ile asit hidrolizi sonucu HPLC HMF analiz diyagramı



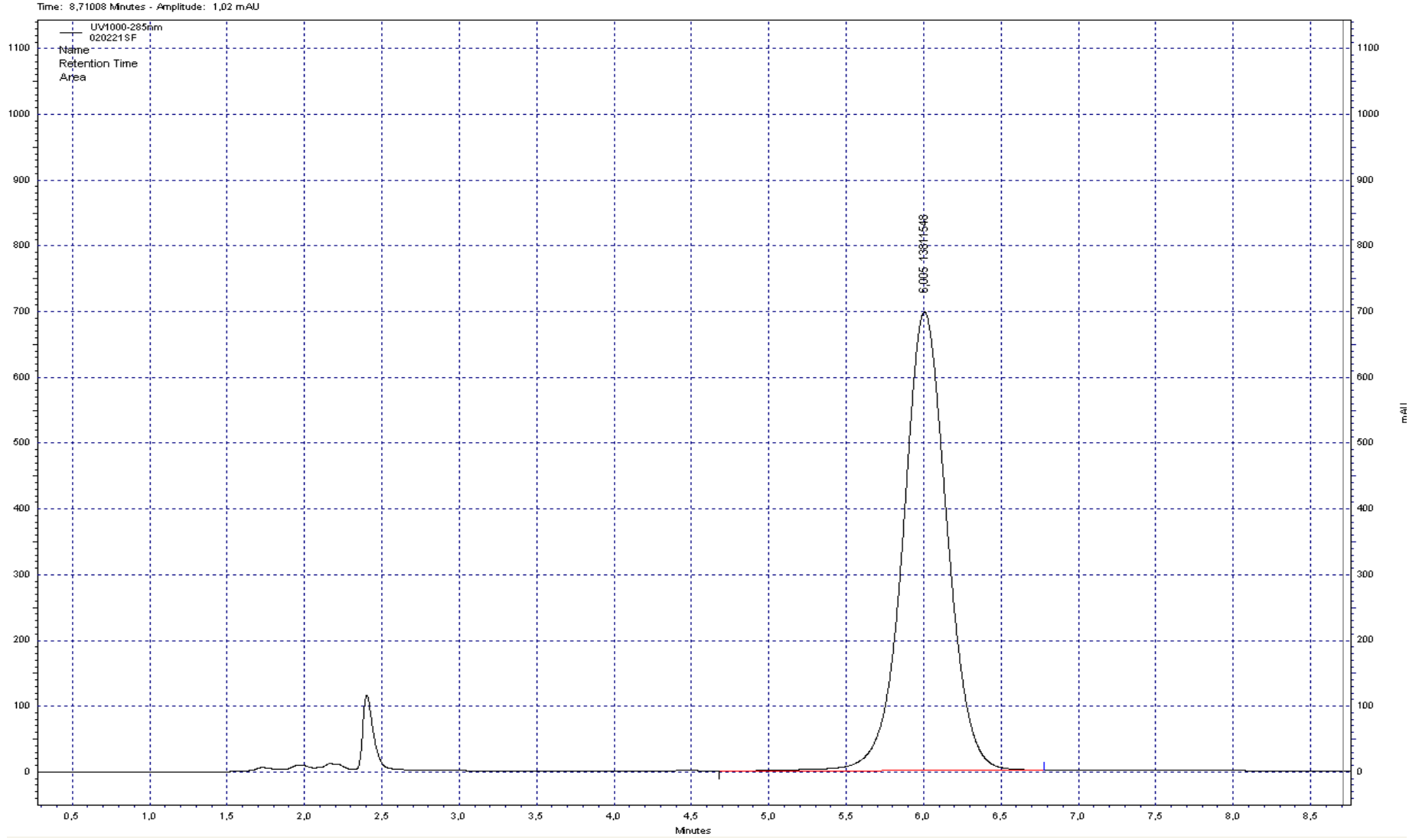
Ek Şekil 6.22. LÇ Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+DMA-LiCl) HPLC HMF analiz diyagramı



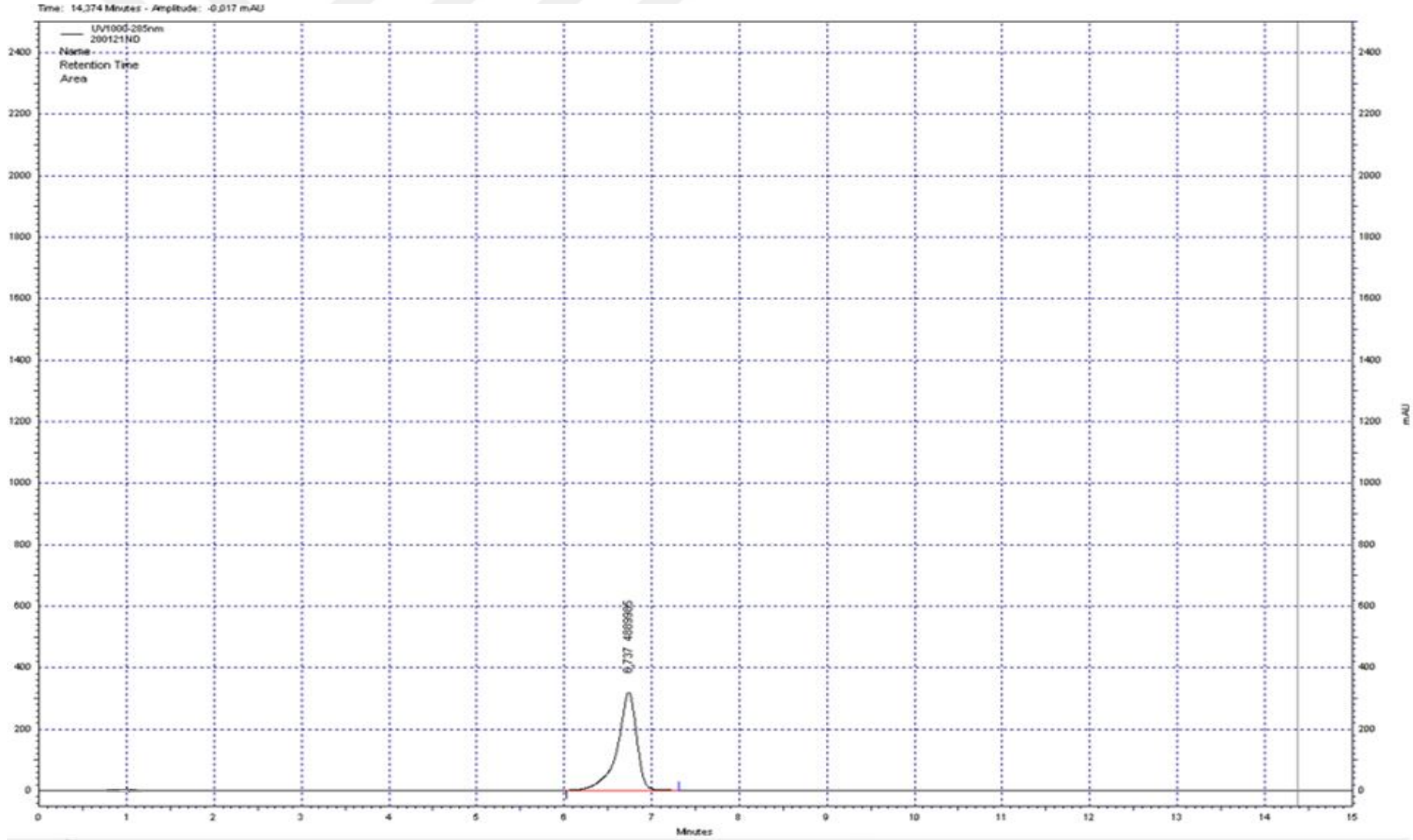
Ek Şekil 6.23. SÇ Kodlu örneğin (çay atığı selülozu+DMA-NaCl) HPLC HMF analiz diyagramı



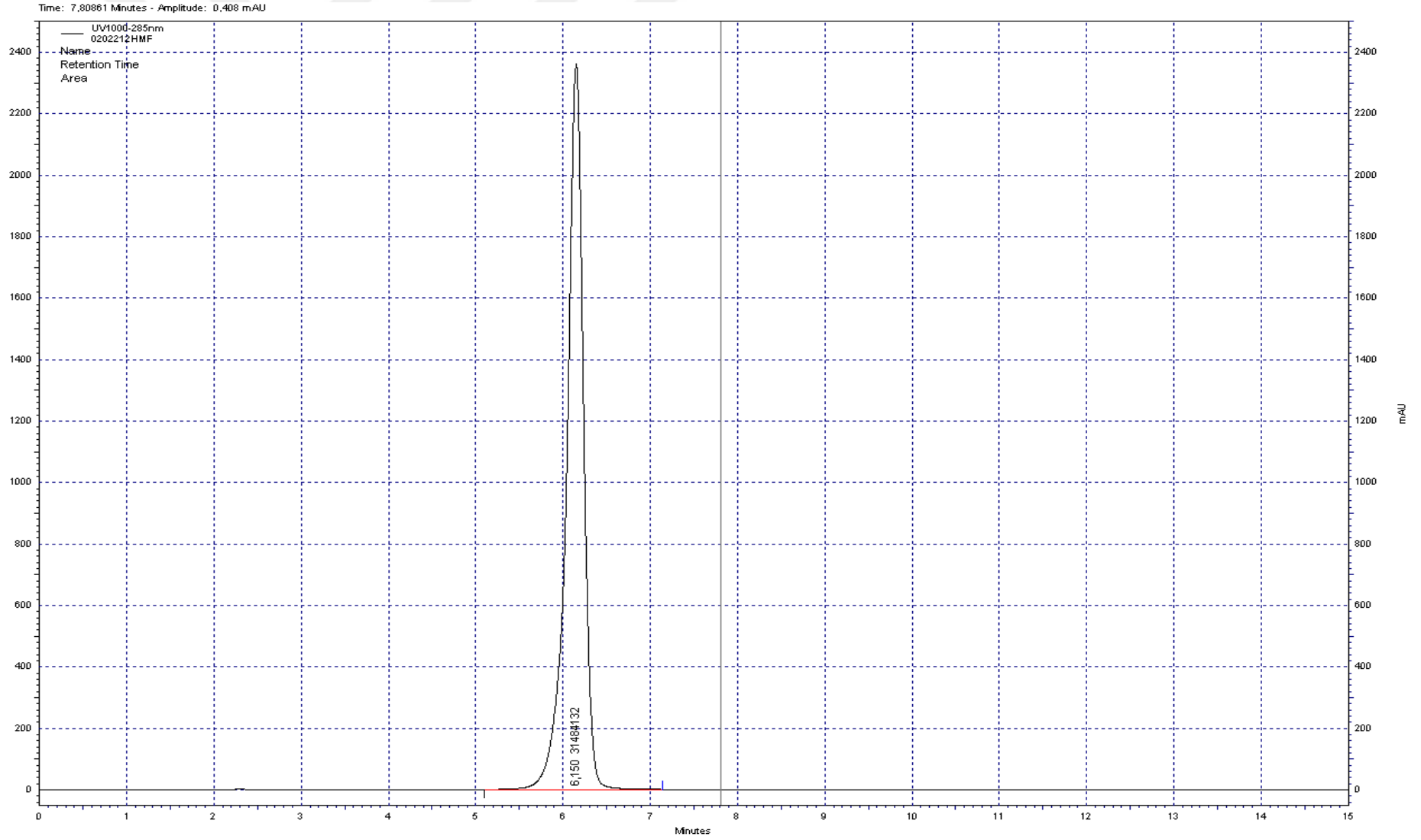
Ek Şekil 6.24. LF Kodlu örneğin (fındık kabuğu selülozu+DMA-LiCl) HPLC HMF analiz diyagramı



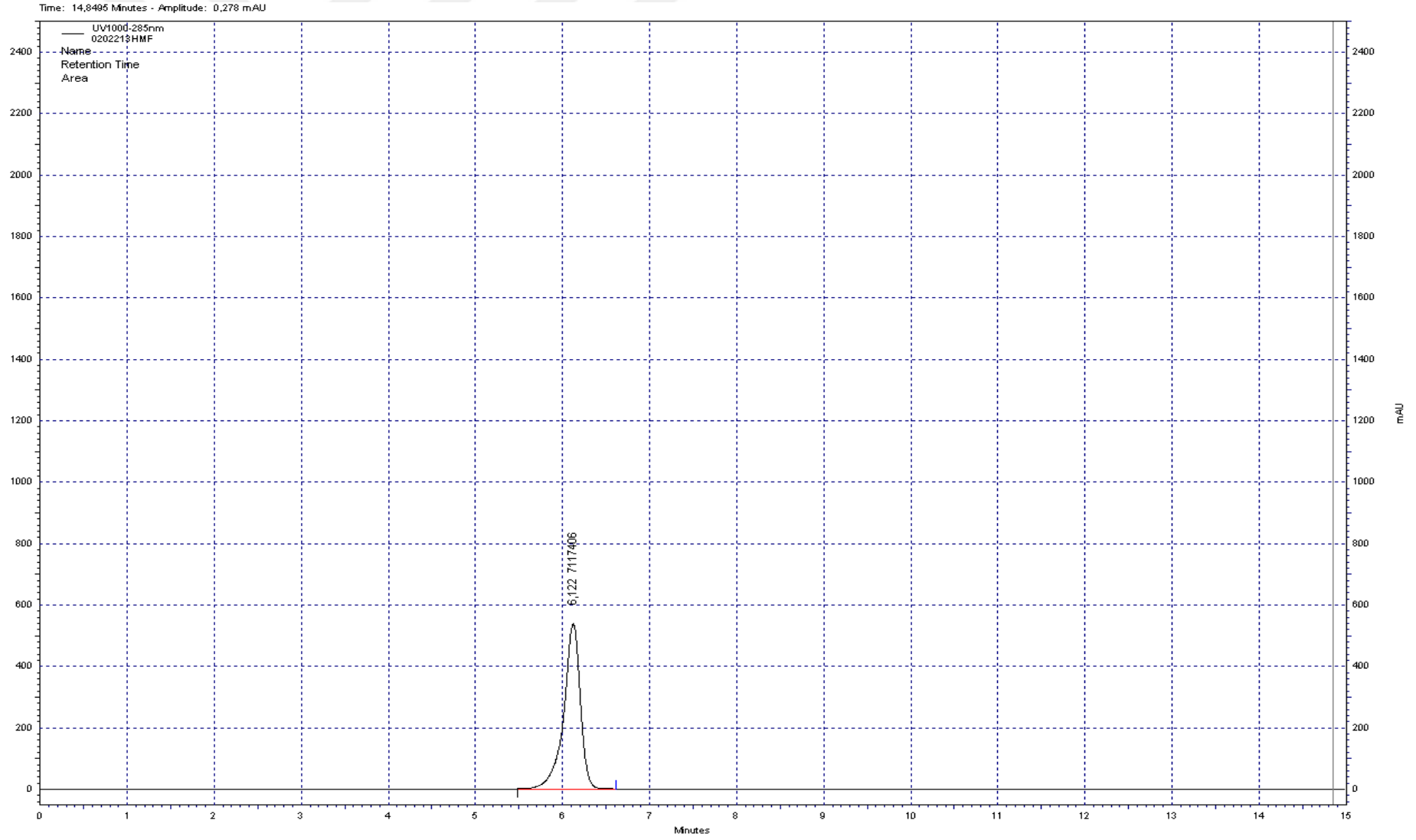
Ek Şekil 6.25. SF Kodlu örneğin (fındık kabuğu selülozu+DMA-NaCl) HPLC HMF analiz diyagramı



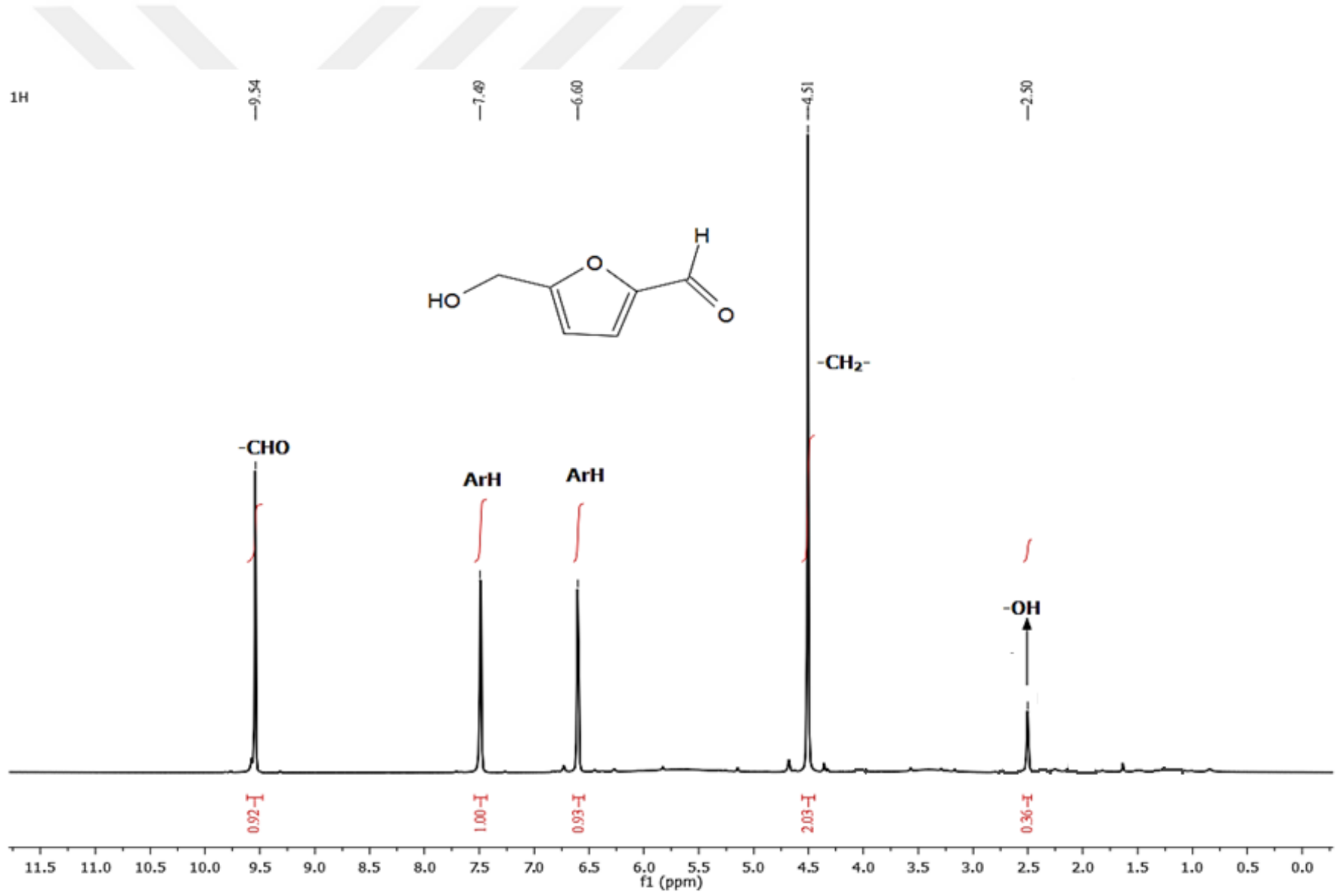
Ek Şekil 6.26. ND kodlu Ticari standart maddenin HPLC HMF analiz diyagramı



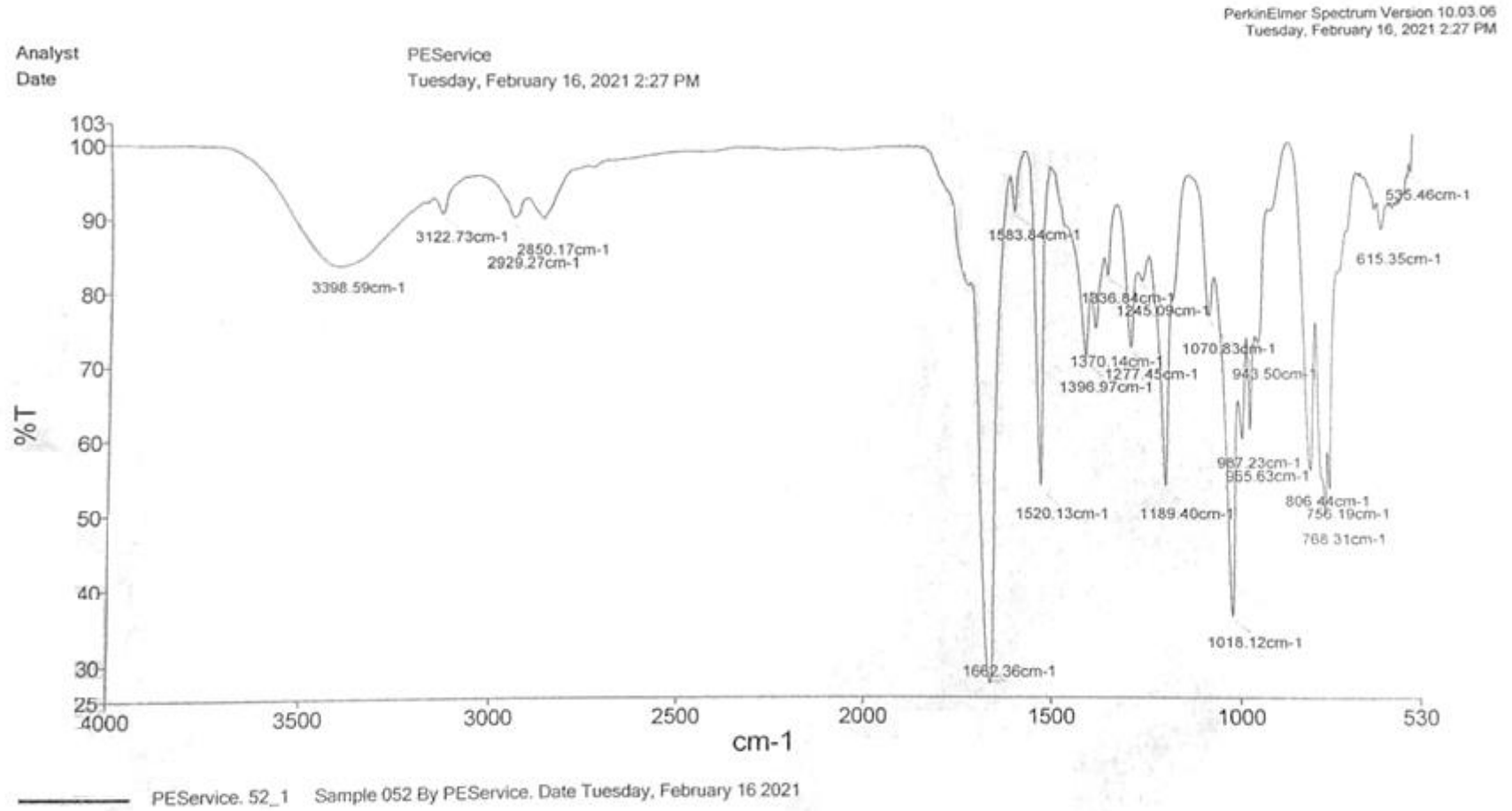
Ek Şekil 6.27. 2HMF Kodlu 6 nolu ekstraktan hazırlanan 1000 ppm'lik çözeltinin HPLC HMF analiz diyagramı



Ek Şekil 6.28. 3 HMF Kodlu 6 nolu ekstraktan hazırlanan 100 ppm’lik çözeltinin HPLC HMF analiz diyagramı



Ek Şekil 6.29. Saf halde elde edilen 5-HMF bileşiğinin NMR spektrumu



Ek Şekil 6.30. Saflaştırılan HMF bileşiğinin FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

MUĞLA'nın Bodrum İlçesi'nde doğdu. İlköğretimi Bodrum'da Mahinur-Cemal Uslu İlköğretim Okulu'nda tamamladı. Lise eğitimini 2014 yılında Bodrum Kanuni Sultan Süleyman Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra Gümüşhane Üniversitesi, Gıda Mühendisliği Bölümü'nü kazandı. 2018 yılında bölüm üçüncüsü olarak Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Gümüşhane Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitime başladı. Eğitime devam ettiği süreçte Anadolu Üniversitesi, Laborant ve Veteriner Sağlık bölümünü bitirdi. İyi derecede İngilizce bilmektedir.