

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT TEMELLİ YENİ ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ:
BETA-SİTOSTEROL VE ALFA-TOKOFEROLÜN GERİ
KAZANIMI İÇİN AYÇİÇEK YAĞI ATIĞINA UYGULANMASI**

ÖZNUR KARAOĞLU

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

Danışman

Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN

Eş Danışman

Doç. Dr. Erdal ERTAŞ

Ekim, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZEOLİT TEMELLİ YENİ ADSORBANLARIN GELİŞTİRİLMESİ: BETA-SİTOSTEROL VE ALFA-TOKOFEROLÜN GERİ KAZANIMI İÇİN
AYÇİÇEK YAĞI ATIĞINA UYGULANMASI**

Öznur KARAOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 22.10.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışman

Doç. Dr. Erdal ERTAŞ

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi

Eş Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sıdika SUNGUR, Üye

Yeni Yüzyıl Üniversitesi

Prof. Dr. Bürge AŞÇI, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ece KÖK YETİMOĞLU, Üye

Marmara Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Zeolit Temelli Yeni Adsorbanların Geliştirilmesi: Beta-sitosterol ve Alfa-tokoferolün Geri Kazanımı için Ayçiçek Yağı Atığına Uygulanması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Öznur KARAOĞLU

İmza



Bu alışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1003
Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında 215M279
numaralı proje ile desteklenmiştir.



*Aileme, eşime
ve
canım kızım Azra'ya*

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesi sırasında desteğini ve bilgisini benden esirgemeyen, tüm sıkıntılı durumlarımda yol gösterici olan sevgili danışmanım Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN'a, bu çalışmanın var edilmesi, yürütülmesi, yazımı, kısacası tüm aşamalarında çok fazla emeği olan hakkını zor ödeyeceğim saygıdeğer eş danışmanım Doç. Dr. Erdal ERTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın özellikle deneysel tasarım kısımlarıyla ilgili engin bilgisini içtenlikle paylaşan, yeri geldiğinde bir abla gibi destek veren çok sevgili hocam Doç. Dr. Şule DİNÇ ZOR'a, tez çalışmasına gözenekli malzemeler hakkındaki yapmış olduğu katkılarından dolayı sevgili arkadaşım Dr. Hakan BİLDİRİR'e, tezin bu dönem sunulabilmesine büyük katkısı olan, çok kıymetli vaktini ayırarak hem engin bilgisini hem de manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Dr. İbrahim Sani ÖZDEMİR'e en derin şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmaları gerçekleştirmemde gerekli tüm altyapı olanaklarını sağlayan TÜBİTAK MAM Gıda Enstitüsü'ne, çok sevgili çalışma arkadaşlarım Dr. İlknur DEMİRTAŞ'a ve Ebru ÇALI'ya çok teşekkür ederim. Sizi seviyorum kızlar.

Tüm eğitim öğretim hayatım boyunca maddi, manevi tüm imkanlarını koşulsuz sunan babam Ahmet Hamdi SUÇSORAN'a, annem Ümran SUÇSORAN'a ve kimyager olmamı sağlayacak kadar benim için savaş veren canım ablam İlknur SUÇSORAN ERDEMLİ'ye teşekkür ederim.

Belki de en büyük destekçim, üzerimden çok fazla yük alarak bu tezin bitmesine büyük katkı sağlayan hayat arkadaşım Mehmet KARAOĞLU'na teşekkür ederim. Sen olmasaydın olmazdı.

Ve 6 yıllık hayatının 5 yılında göstermiş olduğu sonsuz sabır ve anlayış için en büyük teşekkürü ve çalmış olduğum zaman için özrü canım kızım Azra KARAOĞLU'na sunmak isterim. Umarım akademik hayattan soğumamışsındır. Bak gördün mü bebeğim bu sefer gerçekten bitti.

Öznur KARAOĞLU

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xvii
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxv
1 Giriş	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	5
1.3 Hipotez	6
2 Genel Bilgiler	7
2.1 Bitkisel Yağ	7
2.1.1 Dünyada ve Türkiyede Bitkisel Yağ Üretimi	7
2.1.2 Bitkisel Yağ Rafinasyonu	13
2.1.3 Bitkisel Yağlardaki Değerli Bileşenler	16
2.2 Sterol ve Tokoferollerin Geri Kazanımında Kullanılan Yöntemler	21
2.2.1 Kimyasal Yöntemler	21
2.2.2 Enzimatik Yöntemler	23
2.2.3 Fiziksel Yöntemler	24
2.3 Katı Faz Ekstraksiyonu ("Solid Phase Extraction", SPE)	27
2.3.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Çeşitleri	29
2.3.2 Katı Faz Ekstraksiyonunun Üstünlükleri	32
2.4 Zeolit	33
2.4.1 Zeolitlerin Sınıflandırılması	35
2.4.2 Önemli Zeolit Türleri	37
2.4.3 Zeolitlerin Kullanım Alanları	40
2.4.4 Gözenekli Malzemeler	43
2.4.5 Zeolitlerin Reaksiyonları	46
2.5 Deneysel Tasarım	49
2.5.1 Tarama Tasarımları	51
2.5.2 Optimizasyon Tasarımları	52
2.5.3 Çoklu Cevap Optimizasyonu	56
3 Materyal ve Metot	58
3.1 Kullanılan Kromatografik Cihazlar ve Ekipmanlar	58
3.1.1 Kromatografik Cihazlar	58
3.1.2 Kullanılan Diğer Cihazlar, Ekipmanlar ve Malzemeler	58
3.1.3 Kullanılan Kimyasallar	59
3.2 Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) Saflaştırılması	60

3.2.1	Sabunlaşma Sayısı Tayini	60
3.2.2	Toplam Sterol Tayini	61
3.2.3	Toplam Tokoferol Tayini	62
3.2.4	AyDOD'un Ön Saflaştırılması İşlemleri	62
3.3	Zeolitlerin Reaksiyonları	68
3.3.1	Zeolitlerin Dealüminasyon Reaksiyonları	68
3.3.2	Zeolitlerin Desilikasyon Reaksiyonları	71
3.4	Silika Jelin Desilikasyon Reaksiyonları	73
3.4.1	Silika Jel 60'ın Asidik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonu	73
3.4.2	Silika Jel 60'ın Bazik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonu	74
3.4.3	Silika Jel Türevlerinin Kristalitesinin Hesaplanması	75
3.4.4	SİLBOR Sentez Reaksiyonları ve Karakterizasyonları	75
3.5	Katı Faz Ekstraksiyon Kartuşlarının Geliştirilmesi	76
3.5.1	AyEDOD Çözeltisinin Hazırlanması	78
3.5.2	DSiZSM-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu	78
3.5.3	DMBZG-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu	82
3.6	α -tokoferol ve β -sitosterolün HPLC-UV Metodu ile Kalitatif ve Kantitatif Analizi	82
3.6.1	Dalga Boyu (λ_{max}) Seçimi Ön Çalışmaları	82
3.6.2	Hareketli Fazın Cinsi ve Bileşiminin Belirlenmesi Çalışmaları	83
3.6.3	Hareketli Fazın Akış Hızının Belirlenmesi Ön Çalışmaları	83
3.6.4	Numune Enjeksiyon Hacminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları	84
3.6.5	Analitik Yöntemin Geçerli Kılınması	84
4	Sonuç ve Öneriler	86
4.1	Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) İçeriğinin Belirlenmesi	86
4.2	Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) Esterleştirilmesi Koşullarının Optimizasyonu	91
4.3	Zeolitlerin Dealüminasyon ve Desilikasyon Reaksiyonları	93
4.3.1	ZSM-5'in Dealüminasyon ve Desilikasyon Reaksiyonları ve Karakterizasyonları	94
4.3.2	DMAZG-5 ve DMBZG-5 Sentez Reaksiyonlarının Koşullarının Belirlenmesi için Yapılan Önçalışmalar	103
4.3.3	ZG-5'in Dealüminasyon ve Desilikasyon Reaksiyon Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu	107
4.4	Silika Jelin Desilikasyon Reaksiyonları	118
4.4.1	Silika Jel'in Asidik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonları	118
4.4.2	Silika Jel'in Bazik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonları	123
4.4.3	SİLBOR Sentez Reaksiyonları ve Karakterizasyonları	127
4.5	ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5 ile Yapılan SPE Çalışmaları	139
4.5.1	Elüsyon Çözeltisi Cinsi Ön Çalışmaları	140
4.5.2	Adsorban Miktarı Ön Çalışmaları	142
4.5.3	Elüsyon Çözeltisi Hacmi Ön Çalışmaları	143
4.5.4	Kolona Yüklenen Örnek Miktarı Ön Çalışmaları	143
4.5.5	Akış Hızı Ön Çalışmaları	144

4.5.6	DSiZSM-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu	145
4.6	ZG-5 ve DMBZG-5 ile Yapılan SPE Çalışmaları	153
4.6.1	Elüsyon Çözeltileri Cinsi Ön Çalışmaları	153
4.6.2	Adsorban Miktarı Ön Çalışmaları	156
4.6.3	Elüsyon Çözeltileri Hacmi Ön Çalışmaları	156
4.6.4	Kolona Yüklenen Örnek Miktarı Ön Çalışmaları	156
4.6.5	Akış Hızı Ön Çalışmaları	157
4.6.6	DMBZG-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı ile Optimizasyonu	157
4.7	HPLC-UV Metodu ile α -tokoferol ve β -sitosterolün Birlikte Analizi	165
4.7.1	Dalga Boyu (λ_{max}) Seçimi Ön Çalışmaları	165
4.7.2	Hareketli Fazın Cinsi ve Bileşiminin Belirlenmesi Çalışmaları ..	166
4.7.3	Hareketli Fazın Akış Hızının Belirlenmesi Ön Çalışmaları	167
4.7.4	Numune Enjeksiyon Hacminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları	167
4.7.5	Analitik Yöntemin Geçerli Kılınması	169
4.8	Sonuçlar ve Tartışma	172
	Kaynaklar	183
	Tezden Üretilmiş Yayınlar	190

SİMGE LİSTESİ

a/a	Ağırlık/ağırlık
α	Alfa
Å	Angstrom
p	Anlamlılık Seviyesi
β	Beta
>	Büyük
dak	Dakika
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
X	Değişken
δ	Delta
n	Deney Sayısı
F	Fischer Testi
γ	Gama
g	Gram
g/g	Gram/gram
g/kg	Gram/kilogram
h/a	Hacim/ağırlık
h/h	Hacim/hacim
kg	Kilogram
kV	Kilovolt
R ²	Korelasyon Katsayısı
<	Küçük
L	Litre
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu
MPa	Megapascal
m ²	Metrekare
m ² /g	Metrekare/gram
µg/L	Mikrogram/litre
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
mg	Miligram
mg/g	Miligram/gram
mg/kg	Miligram/kilogram
mg/L	Miligram/litre
mL	Mililitre
mL/dak	Mililitre/dakika
mm	Milimetre
mmHg	Milimetre Civa
min	minute
M	Molarite
nm	Nanometre
pH	Power of Hydrogen
°C	Santigrat

cm	Santimetre
cm ³ /g	Santimetreküp/gram
∞	Sonsuz
θ	Teta
~	Yaklaşık
%	Yüzde İşareti



KISALTMA LİSTESİ

AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Kızılötesi Spektroskopisi
AyDOD	Ayçiçek Yağı Deodorize Distilatı
AYEDOD	Ayçiçek Yağı Esterleştirilmiş Deodorize Distilatı
BA	Borik Asit
BBD	Box-Behnken Deneysel Tasarımı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BSS	Bağıl Standart Sapma
C	Karbon
CO ₂	Karbon Dioksit
CYM	Cevap Yüzey Metodolojisi
DAZSM-5	Dealümine ZSM-5
DCM	Dichlorometan
DEE	Dietileter
DF	Derringer İstenebilirlik Fonksiyonu
dk.	Dakika
DMAZG-5	Asidik Ortamda Demetallenmiş ZG-5
DOD	Deodorize Distilat
DOE	Deneysel Tasarım
DMBZG-5	Baz Katalizörlüğünde Demetallenmiş ZG-5
DSiZSM-5	Desilillenmiş ZSM-5
DSPE	Dispersif Katı Faz Ekstraksiyonu
EA	Etilasetat
FAME	Yağ Asidi Metil Esteri
FASE	Yağ Asidi Steril Esteri
FFA	Serbest Yağ Asitleri
FT-NIR	Fourier Transform Yakın Kızılötesi Spektroskopisi
GC-FID	Gaz Kromatografisi- Alev İyonlaşma Dedektörü
GK	Geri Kazanım
GL	Gözlenebilme Limiti
H	Hekzan
H ₂ O	Su
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
HILIC	Hidrofilik Etkileşimli Sıvı Kromatografisi
HNO ₃	Nitrik Asit
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
HPLC-FLD	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi – Floresan Dedektör
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma – Kütle Spektroskopisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma - Optik Emisyon Spektrometrisi
IPA	İzopropil Alkol

IR	Kızılötesi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOH	Potasyum Hidroksit
MIPs	Moleküler Baskılı Polimerler
min.	Dakika
MOFs	Metal Organik Kafesler
MSPE	Manyetik Katı Faz Ekstraksiyonu
MWCNTs	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
N	Azot
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
pXRD	Toz X-Işını Kırınımı
SB	Silikanın Borlanması
SBSE	Karıştırma Çubuğu Sorptif Ekstraksiyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SİLBOR	Silika Türevi Malzeme ile Borik Asitin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün
SİLBOR-A	Asit Katalizörlüğünde Desilikasyona Uğramış Silika Jel ile Borik Asidin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün
SİLBOR-B	Baz Katalizörlüğünde Desilikasyona Uğramış Silika Jel ile Borik Asidin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün
Sil-DS	Desilillenmiş Silika Jel 60
SPME	Katı Faz Mikroekstraksiyonu
SSD	Standart Sapma Değeri
SSE	Sıvı Sıvı Ekstraksiyonu
TL	Tayin Limiti
TED	Tespit Edilemeyen Düzeyde
TFME	İnci Film Mikroekstraksiyonu
THF	Tetrahidrofur
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
TMCS	Trimetilklorosilan
UV	Morötesi
XRD	X-Işını Kırınımı
YA	Yüzey Alanı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Dünya yağlı tohum üretim ve tüketimi [40]	8
Şekil 2.2 Dünya geneli bazı yağlı tohumların üretim miktarları [40]	9
Şekil 2.3 Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi (metrik ton) [41]	9
Şekil 2.4 Bazı bitkisel yağlı tohumların tüketim/üretim oranları [40]	10
Şekil 2.5 Dünya ham yağ üretimi verileri [40]	11
Şekil 2.6 Ülkeler itibariyle ayçiçek tohumu üretimi dağılımı [40]	12
Şekil 2.7 Bitkisel yağ rafinasyonu basamakları ve çıkan atıklar	14
Şekil 2.8 Fitosterollerin ve kolesterolün kimyasal yapıları [52]	17
Şekil 2.9 Tokoferol bileşiklerinin kimyasal yapısı [51]	19
Şekil 2.10 Tokotrienol bileşiklerinin kimyasal yapısı [51]	19
Şekil 2.11 SPE prosedüründe yer alan basamaklar	29
Şekil 2.12 Zeolit yapılarının gözenek boyutlarının karşılaştırılması	37
Şekil 2.13 Şabazit kafes yapısının gösterimi	38
Şekil 2.14 LTA tip zeolitin kafes yapısının gösterimi	38
Şekil 2.15 Faujasit tip zeolitin kafes yapısının gösterimi	39
Şekil 2.16 ZSM-5’in kanal yapısının gösterimi	39
Şekil 2.17 Mordenit yapısı ve T12 zincir formunun gösterimi	39
Şekil 2.18 HEU yapısının gösterimi	40
Şekil 2.19 Dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyon basamaklarının gösterimi ..	49
Şekil 2.20 2-seviyeli, 2-değişkenli (a) ve 2-seviyeli, 3-değişkenli (b) tam faktöriyel tasarımların gösterimi	51
Şekil 2.21 2-değişkenli merkezi kompozit tasarımın gösterimi	53
Şekil 2.22 3-değişkenli Box-Behnken faktöriyel tasarımının gösterimi	54
Şekil 2.23 2-değişkenli Doehlert faktöriyel tasarımının gösterimi	55
Şekil 2.24 2-değişkenli Doehlert faktöriyel tasarımının gösterimi	55
Şekil 2.25 Toplam değeri %100 olan üç bileşenli bir sistemin karışık faktöriyel tasarımının gösterimi	56
Şekil 3.1 AyDOD’un esterleştirilmesi reaksiyonlarında kullanılan düzenek	63
Şekil 3.2 H ₂ SO ₄ katalizörü ile AyDOD’un ön saflaştırılması yöntemi	65
Şekil 3.3 KOH katalizörlüğünde AyDOD’un ön saflaştırılması	67
Şekil 3.4 Dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyon düzenekleri	68
Şekil 3.5 SİLBOR sentezi reaksiyon düzeneğinin gösterimi	75
Şekil 3.6 SPE çalışmalarında kullanılan vakum manifold sistemi	77
Şekil 4.1 Sterol tayinine ait GC-FID kromatogramı	86
Şekil 4.2 Tokoferol tayinine ait HPLC-FLD kromatogramı	87
Şekil 4.3 Kristallendirme sonucu elde edilen sterollerin görüntüsü	90
Şekil 4.4 Zeolit biriminin dealüminasyon reaksiyonu ve oluşan yan ürün	91
Şekil 4.5 ZSM-5’in asit katalizörlüğündeki dealüminasyon reaksiyonu	91
Şekil 4.6 ZG-5’in asit katalizörlüğündeki dealüminasyon reaksiyonu	92
Şekil 4.7 ZSM-5’in baz katalizörlüğündeki desilikasyon reaksiyonu	92
Şekil 4.8 ZG-5’in baz katalizörlüğündeki desilikasyon reaksiyonu	92
Şekil 4.9 Zeolitlerin baz katalizörlüğünde desilikasyon reaksiyon mekanizması ..	93

Şekil 4.10	ZSM-5'in A) farklı baz ve B) asit konsantrasyonlarındaki dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonlarına ait FT-IR spektrumları	96
Şekil 4.11	ZSM-5'in kendisi (noktalı çizgi) ve 2,0 M KOH ile muamele edilmiş DSiZSM-5'in (düz çizgi) FTIR spektrumu	97
Şekil 4.12	DAZSM-5 ve DSiZSM-5'nin Si/Al oranları ve optik yoğunluk oranları ..	98
Şekil 4.13	A) DSiZSM-5 B) ZSM-5 C) DAZSM-5'e ait SEM görüntüleri.....	99
Şekil 4.14	ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5'e ait pXRD görüntüleri	99
Şekil 4.15	ZSM-5 (Mavi), DSiZSM-5 (Siyah) ve DAZSM-5'in (Kırmızı) porozite özelliklerinden izoterm ve gözenek büyüklüğü dağılımları.....	101
Şekil 4.16	Büyük gözeneklerin ilgili gözenek boyutu dağılım grafiğinden türetilen gaz alımına katkısı	102
Şekil 4.17	Asit türünün değişmesiyle partikül boyutu değişimi	105
Şekil 4.18	ZG-5'in farklı baz konsantrasyonlarındaki demetallenme reaksiyonlarına ait FT-IR spektrumu.....	109
Şekil 4.19	DMBZG-5'nin Si/Al oranları ve optik yoğunluk oranları	110
Şekil 4.20	DeneySEL tasarım ile elde edilen Pareto grafiği.....	112
Şekil 4.21	Ana etkiler grafiği	112
Şekil 4.22	Tahmini olarak hesaplanan Si/Al oranlarının deneySEL olarak elde edilenlere karşı grafiği.	113
Şekil 4.23	KOH derişimi ve zaman değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (sıcaklık optimum değerde tutulmuştur)	113
Şekil 4.24	Zaman ve Sıcaklık değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (KOH derişimi optimum değerde tutulmuştur)	114
Şekil 4.25	KOH derişimi ve sıcaklık değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (zaman optimum değerde tutulmuştur)	114
Şekil 4.26	A) ZG-5 B) DMBZG-5'e ait SEM görüntüleri	115
Şekil 4.27	ZG-5, DMAZG-5 ve DMBZG-5'e ait pXRD görüntüleri	116
Şekil 4.28	ZG-5 ve DMBZG-5 porozite özelliklerinden izoterm	117
Şekil 4.29	Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu ($400 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$)	118
Şekil 4.30	Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu ($400 - 1.500 \text{ cm}^{-1}$)	119
Şekil 4.31	Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu ($1.500 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$).....	119
Şekil 4.32	Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu ($3.800 - 12.480 \text{ cm}^{-1}$) ..	121
Şekil 4.33	Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu ($6.171 - 9.411 \text{ cm}^{-1}$) ..	121
Şekil 4.34	Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu ($3.700 - 6.940 \text{ cm}^{-1}$) ..	122
Şekil 4.35	Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin FT-NIR spektrumu ($3.740 - 4.450 \text{ cm}^{-1}$)	122
Şekil 4.36	Desilillenmiş silika jel ürünlerinin konsantrasyona bağlı kristal dirençliliğinin değişimi	124
Şekil 4.37	Silika jel 60'ın farklı derişimlerde KOH ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu ($3.700 - 12.480 \text{ cm}^{-1}$)	125

Şekil 4.38 Silikajel 60 ve farklı derişimlerde KOH ile olan reaksiyon ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu (6.200 -9.400 cm ⁻¹).....	125
Şekil 4.39 Silikajel 60'ın farklı derişimlerde KOH ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumu (3.700 – 6.100 cm ⁻¹)	126
Şekil 4.40 Silikajel 60'ın farklı derişimlerde KOH ve HCl ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev FT-NIR spektrumlarının karşılaştırılması.....	126
Şekil 4.41 Silika jel 60 ve Sil-DS'lere ait FT-IR spektrumu	127
Şekil 4.42 Sil-DS'nin borlanma reaksiyonunun görsel olarak ifadesi.....	128
Şekil 4.43 SİLBOR'lara ait FT-IR spektrumu.....	129
Şekil 4.44 SİLBOR ICP-OES spektrumu ve sonuçları	130
Şekil 4.45 SB1, SİLBOR-B ve SİLBOR FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm ⁻¹)	131
Şekil 4.46 SB1, SİLBOR-B ve SİLBOR FT-IR spektrumu (400 – 2.000 cm ⁻¹)	132
Şekil 4.47 Tüm SİLBOR'lara ait FT-IR spektrumu	132
Şekil 4.48 Asidik SİLBOR-A'ların FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm ⁻¹).....	133
Şekil 4.49 Asidik SİLBOR-A'ların FT-IR spektrumu (300 – 1.800 cm ⁻¹).....	133
Şekil 4.50 Bazik SİLBOR-B'lerin FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm ⁻¹)	134
Şekil 4.51 Bazik SİLBOR-B'lerin FT-IR spektrumu (300 – 1.500 cm ⁻¹)	134
Şekil 4.52 SİLBOR-A ve SİLBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (4.000-12.000 cm ⁻¹)	135
Şekil 4.53 SİLBOR-A ve SİLBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (5.000-6.000 cm ⁻¹)	135
Şekil 4.54 SİLBOR-A ve SİLBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (4.000-5.200 cm ⁻¹)	136
Şekil 4.55 SİLBOR-A'ya ait 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu.....	136
Şekil 4.56 SİLBOR-B'ye ait 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu.....	137
Şekil 4.57 SİLBOR-A'ya ait SEM görüntüleri.....	137
Şekil 4.58 SİLBOR-B'ye ait SEM görüntüsü.....	138
Şekil 4.59 SİLBOR'a ait SEM görüntüsü	138
Şekil 4.60 Adsorban miktarının geri kazanımlar üzerine etkisi	143
Şekil 4.61 Elüsyon çözeltisi hacminin geri kazanımlar üzerine etkisi	143
Şekil 4.62 Kolona yüklenen örnek miktarının geri kazanımlar üzerine etkisi	144
Şekil 4.63 Hareketli faz akış hızının geri kazanımlar üzerine etkisi.....	145
Şekil 4.64 α-tokoferolün geri kazanımına ait Pareto grafiği	148
Şekil 4.65 Ana değişkenlerin α-tokoferolün ortalama geri kazanımlar üzerine etkileri	148
Şekil 4.66 β-sitosterolün geri kazanımına ait Pareto grafiği.....	149
Şekil 4.67 Ana değişkenlerin β-sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi	150
Şekil 4.68 DF değerinin maksimumda tutulduğu cevap yüzey grafikleri	152
Şekil 4.69 Optimum koşullarda çalışılan SPE'ye ait kromatogram.....	153
Şekil 4.70 α-tokoferolün geri kazanımına ait Pareto grafiği	160
Şekil 4.71 Ana değişkenlerin α-tokoferolün ortalama geri kazanımlar üzerine etkileri.....	160
Şekil 4.72 β-sitosterolün geri kazanımına ait Pareto grafiği.....	161

Şekil 4.73 Ana değişkenlerin β -sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi.....	162
Şekil 4.74 DF değerinin maksimumda tutulduğu cevap yüzey grafikleri	164
Şekil 4.75 Farklı enjeksiyon hacimli α - tokoferol ve β -sitosterol pik alanları.....	168
Şekil 4.76 HPLC-UV kromatogramı	171
Şekil 4.77 DSiZSM-5 adsorbanı ile yapılan SPE'ye ait farklı elüsyonların HPLC-UV kromatogramları.....	172



TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Ülkeler bazında ayçiçek tohumu üretimleri (bin metrik ton) [40]	12
Tablo 2.2 Ülkeler bazında ayçiçek yağı üretimi (bin ton) [40]	13
Tablo 2.3 Bazı bitkisel yağların deodorize distilat içerikleri [48]	15
Tablo 2.4 Ayçiçek yağı fiziksel ve kimyasal rafinasyonu sterol ve tokoferol miktarları [50]	16
Tablo 2.5 Bitkisel yağlar ve sterol içerikleri	18
Tablo 2.6 Bazı rafine bitkisel yağların toplam tokoferol ve bileşen miktarları	20
Tablo 2.7 Bitkisel yağ kimyasal rafinasyonundan elde edilen atıkların ana bileşenlerinin ortalama değerleri	20
Tablo 2.8 SPE adsorbanları [75]	30
Tablo 2.9 Kafes topolojisine göre zeolitlerin sınıflandırılması	35
Tablo 2.10 İkincil yapı birimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılması	36
Tablo 2.11 Zeolitlerin özel yapılarına göre sınıflandırılması	36
Tablo 2.12 Si/Al oranına göre zeolitlerin sınıflandırılması	37
Tablo 2.13 Zeolitlerin adsorban olarak kullanılmaları	41
Tablo 2.14 Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldıkları reaksiyonlar	42
Tablo 2.15 Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımları	42
Tablo 2.16 En çok kullanılan gözenek boyutu sınıflandırması [105]	44
Tablo 2.17 Plackett-Burman faktöriyel tasarımında değişkenlerin gösterimi	52
Tablo 2.18 3-seviyeli, 3-değişkenli Box-Behnken faktöriyel tasarımı deneme düzeni	54
Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler	58
Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar ve markaları	59
Tablo 3.3 Asit katalizörlüğünde esterleştirme reaksiyon koşulları	64
Tablo 3.4 Baz katalizörlüğünde esterleştirme reaksiyon koşulları	66
Tablo 3.5 ZSM-5 zeoliti dealüminasyon reaksiyon koşulları	69
Tablo 3.6 Optimum asidik demetallenme reaksiyon koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler	69
Tablo 3.7 3-değişkenli, 3-seviyeli (3^3) Box-Behnken deneysel tasarım planı	70
Tablo 3.8 ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonlarında kullanılan koşullar	71
Tablo 3.9 Optimum demetallenme reaksiyon koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler	72
Tablo 3.10 3-değişkenli, 3-seviyeli (3^3) Box-Behnken deneysel tasarım planı	73
Tablo 3.11 Silika jel'in asidik ortamdaki reaksiyonları	74
Tablo 3.12 Silika jel'in bazik ortamdaki reaksiyonları	74
Tablo 3.13 SİLBOR sentezi reaksiyon koşulları	76
Tablo 3.14 Optimum DSIZSM-5'li SPE koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri	78
Tablo 3.15 4-değişkenli, 3-seviyeli (3^4) Box-Behnken deneysel tasarım planı	79
Tablo 3.16 Optimum DMBZG-5 SPE koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler	81
Tablo 3.17 4-değişkenli, 3-seviyeli (3^4) Box-Behnken deneysel tasarım planı	81

Tablo 4.1 AyDOD'un içerik analizi sonuçları	86
Tablo 4.2 Esterleştirme reaksiyonları sonucu sterol ve tokoferol miktarları	88
Tablo 4.3 ZSM-5'in dealümine edilmiş ve desilillenmiş türevlerine ait sonuçlar ..	94
Tablo 4.4 ZSM-5'in HCl ve KOH ile reaksiyonları sonucu Si/Al oranları.....	96
Tablo 4.5 ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5'in N ₂ sorpsiyon analizi sonuçları	101
Tablo 4.6 ZG-5 zeoliti demetallenme reaksiyonu önçalışma koşulları.....	103
Tablo 4.7 DMAZG-5 zeolitlere ait Si/Al oranları ve partikül boyutları	103
Tablo 4.8 ZG-5 zeoliti demetallenme reaksiyonu önçalışma koşulları.....	106
Tablo 4.9 DMBZG-5 zeolitlere ait Si/Al oranları ve partikül boyutları	106
Tablo 4.10 Box-Behnken deneysel tasarımı ile DMBZG-5'ye ait sonuçlar	108
Tablo 4.11 ZG-5'in KOH ile reaksiyonları sonucu Si/Al oranları	108
Tablo 4.12 Varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	111
Tablo 4.13 ZG-5'in demetallenme reaksiyonuna ait optimum şartlar	114
Tablo 4.14 ZG-5 ve DMBZG-5'in gözenek özellikleri	117
Tablo 4.15 Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyon ürünlerinin kristalite verimleri.....	120
Tablo 4.16 Desilillenmiş silika jel ürünlerinin kristal dirençlilik sonuçları.....	123
Tablo 4.17 SİLBOR sentezi reaksiyonuna ait sonuçlar	128
Tablo 4.18 Seçilmiş SİLBOR'ların bor içerikleri	130
Tablo 4.19 SİLBOR ve türevlerinin yüzey alanı ve partikül boyutları.....	139
Tablo 4.20 SPE çalışmalarında kullanılan elüsyon çözeltileri	140
Tablo 4.21 Farklı elüsyon çözeltileri ile SPE çalışmaları.....	141
Tablo 4.22 DSiZSM-5 ile yapılan SPE çalışma koşullarına ait sonuçlar.....	142
Tablo 4.23 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri	145
Tablo 4.24 α -tokoferol için bulunan ANOVA sonuçları ve elde edilen regresyon katsayısı değerleri	147
Tablo 4.25 β -sitosterol ANOVA testi sonuçları.....	149
Tablo 4.26 BBD'den elde edilmiş DF sonuçları	151
Tablo 4.27 DSiZSM-5 için DF'ye dayalı çoklu cevap optimizasyonu sonucu çıkan optimum koşullar	152
Tablo 4.28 Elüsyon çözeltisi cinsi ön çalışmaları.....	154
Tablo 4.29 DMBZG-5 SPE çalışmaları sonuçları.....	155
Tablo 4.30 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri	157
Tablo 4.31 α -tokoferol için bulunan ANOVA sonuçları ve elde edilen regresyon katsayısı değerleri	159
Tablo 4.32 β -sitosterole ait ANOVA sonuçları ve regresyon katsayısı değerleri .	161
Tablo 4.33 BBD'den elde edilmiş DF sonuçları	162
Tablo 4.34 DMBZG-5 için DF'ye dayalı çoklu cevap optimizasyonu sonucu çıkan optimum koşullar	164
Tablo 4.35 Akış hızı denemelerine ait alıkonma zamanları	167
Tablo 4.36 Farklı enjeksiyon hacimlerine karşılık gelen pik alanları	168
Tablo 4.37 Optimum HPLC koşulları.....	169
Tablo 4.38 Metot validasyon çalışmasına ait sonuçlar	169
Tablo 4.39 Farklı konsantrasyonlarda standart ilave edilmiş AyEDOD örneğinin geri kazanım sonuçları	170

Zeolit Temelli Yeni Adsorbanların Geliştirilmesi: Beta-sitosterol ve Alfa-tokoferolün Geri Kazanımı için Ayçiçek Yağı Atığına Uygulanması

Öznur KARAOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN

Eş-Danışman: Doç. Dr. Erdal ERTAŞ

Her geçen gün dünya nüfusunun hızlı büyümesi sonucu modern dünyanın gereksinimlerine paralel olarak endüstriyel üretim de artmaktadır. Bunun neticesinde de işlenmesi gereken atık miktarı artmaktadır. Atıkların değerlendirilmesi hem ekonomik kazanç hem de çevre kirliliği sorunlarının çözülmesine katkı sağlamaktadır.

Tez çalışmasında, yeni geliştirilmiş dolgu maddesinin katı faz ekstraksiyonunda (SPE) kullanılmak üzere ayçiçek yağı üretiminin deodorizasyon atığı (AyDOD) içerisinde bulunan ve katkı maddeleri olarak bilinen α -tokoferol (E-vitamini) ve β -sitosterol biyoaktif bileşiklerinin geri kazanımı araştırılmıştır. Bu amaçla, adsorban olarak emsallerine göre oldukça ucuz ve yerel kaynaklardan elde edilebilen zeolitlerin (ZSM-5 ve Faujasit ZG-5) asidik ve bazik koşullarda modifiye edilmiş türevleri SPE çalışmalarında kullanılmıştır.

Çalışmalar sonucunda yüksek silika içerikli ZSM-5'te kromatografi için en ideal mezopor yapıların desililleme ile elde edildiği tespit edilmiştir. Düşük silika içerikli ZG-5'in hem reaksiyon sayısını minimize etmek hem de değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerini inceleyebilmek amacıyla Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. Optimizasyon sonucunda; KOH konsantrasyonu 1,0 M, reaksiyon süresi 3 saat ve sıcaklık 80 °C ideal olarak belirlenmiştir. Mezopor yapıların ZG-5'de de bazik koşullar altında oluştuğu gözlemlenmiştir.

AyDOD içerisindeki α - tokoferol ve β -sitosterolün yüksek geri kazanımla birbirlerinden ayrılmaları için en etkili demetallenmiş adsorbanlar kullanılarak uygulanan SPE işlemi optimum koşulları Cevap Yüzey Metodolojisi ile tespit edilmiştir.

Ayrıca α -tokoferol ve β -sitosterolün eş zamanlı hızlı ve etkili kantitatif tayini için yeni bir HPLC-UV yöntemi geliştirilmiş ve metodun geçerli kılınması için validasyon çalışması yapılmıştır.

Özellikle ZSM-5 zeolitinin demetallenmesi reaksiyonları ve oluşan mezopor yapıların mekanizmasını anlayabilmek amacıyla silika jel 60 adsorbanının da zeolitlerdeki gibi asidik ve bazik koşullarda çalışmaları yapılmıştır.

Silika jel 60'da serbest Si-OH gruplarının oluşumu yapı tayini çalışmaları ile tespit edilmiştir. Bu grupların oluşumu hem kromatografik dolgu maddesi hem de HPLC kolonu dolgu maddesi olarak kullanılabilecek bor türevli modifiye silika jel 60 dolgu maddesinin geliştirilmesine vesile olmuştur. Bu amaçla desilillenmiş silika jel 60'daki serbest Si-OH grupları borik asitle türevlendirilerek yeni bir seçici SİL BOR dolgu maddesi geliştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ayçiçek yağı deodorize atığı, Box-Behnken deneysel tasarımı, sterol, tokoferol, zeolit

Development of New Zeolite Based Adsorbents: Application of the Sunflower Oil Distillate for the Recovery of Beta-sitosterol and Alpha-tocopherol

Öznur KARAOĞLU

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Güzin ALPDOĞAN

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Erdal ERTAŞ

Due to extremely fast growth of human population, industrial production rate increases in parallel to meet the requirements of the modern world, hence the amount of the waste to be handled. Wastes are very important in efficient use of resources due to the fact that they are by-products as a result of production. The evaluation of residues contributes to the solution of both economic gain and environmental pollution problems.

As a contribution to that context, recovery of primarily functional food additives, cosmetics, pharmaceuticals and α -tocopherol and β -sitosterol from the deodorization waste of sunflower oil (SuDOD) production by using solid phase extraction (SPE) is demonstrated in this thesis study. Use of a relatively cheap zeolitic framework (ZSM-5 and ZG-5) and its modified versions under acidic and basic conditions as adsorbents in the SPE cartridges are explained to achieve this goal.

As a result of the studies, it was determined that the most ideal synthesis condition in which a high amount of mesoporous formation was observed with desilication of ZSM-5.

ZG-5 reaction with KOH, the formation of the mesoporous material was observed with the study of the structural characterization. Then optimum conditions of SPE treatment applied using the most effective desilylated adsorbents to separate α -tocopherol and β -sitosterol from each other with high recovery in AyDOD were determined using Response Surface Methodology (RSM).

Also, a new HPLC-UV method was developed for rapid and effective quantitative analysis of α -tocopherol and β -sitosterol, and a validation study was conducted to validate the custom-made HPLC method.

Additionally, a new silica based sorbent has been developed for use as an HPLC column in this thesis studies. For this purpose; silica gel 60 was subjected to desilication reaction under acidic and basic conditions, followed by reaction with boric acid to obtain a new sorbent (SILBOR).

Keyword: Box-Behnken experimental design, sterol, sunflower oil deodorizer distillate, tocopherol, zeolite

1.1 Literatür Özeti

Günümüz perspektifinde endüstriyel işlemler sırasında açığa çıkan yan ürünlerin değerlendirilmesi yalnızca ekonomik kazanç sağlanması değil, aynı zamanda çevresel sorunlarla mücadelede verimli bir atık yönetiminin sağlanması açısından da son derece önemlidir [1], [2]. Düşük maliyet ve yüksek verimle atıktan hedef bileşiklerin etkili ayrımının sağlanabilmesi, endüstriyel proseslerin nihai amacıdır.

Bu amaç doğrultusunda ekonomik açıdan en uygun yöntemlerin kullanılması, dolayısıyla ucuz ve hızlı çözümlerin geliştirilmesi son derece akılcı bir yaklaşım olmaktadır [3]. Gıda ve tarım atık yönetiminde pek çok ekstraksiyon tekniği kullanılmaktadır. Bunlar arasında en ideal olanı ölçülebilir, fazla zaman almayan ve hedeflenen bileşiğin bozunmaya uğramadığı tekniktir.

Ayırma biliminde uygun numune hazırlama prosedürünün seçimi başarılı bir kromatografik ayırım ve kantitatif analiz için kritik bir aşamadır [4]. Numune hazırlama teknikleri arasında sıvı faz ekstraksiyon tekniği olarak da bilinen katı faz ekstraksiyonu (SPE), pek çok alanda hızlı ve verimli uygulanabilirliği nedeniyle sıklıkla kullanılan bir tekniktir [5], [6], [7]. Bu özelliklerinin yanı sıra SPE yüksek geri kazanıma, yüksek zenginleştirme faktörüne, düşük organik çözücü tüketimine, yüksek tekrarlanabilirliğe sahip olması ve otomatikleştirmeye imkan sağlaması gibi avantajlara sahiptir. SPE’de sıvı ekstraksiyon ortamı olarak su ile karışmayan organik çözücüler kullanılırken, dolgu maddesi olarak genellikle fonksiyonel silika veya polimerler kullanılmaktadır [8].

Numune hazırlama prosedürünü kolay hale getirebilmek amacıyla pek çok farklı SPE formu geliştirilmiştir. Bunlar; katı faz mikroekstraksiyonu (SPME) [9], karıştırma çubuğu sorptif ekstraksiyonu (SBSE) [10], ince film mikroekstraksiyonu (TFME) [11], manyetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) [12] dispersif katı faz ekstraksiyonu (DSPE) [13].

Bununla birlikte, modern numune hazırlama teknikleri bazen daha düşük örnek hacimleri ile çalışma, daha karmaşık örnek matrislerinin göz önüne alınması ve daha hızlı analize ihtiyaç duyulması gibi zorlukları göz önünde bulundurmaktadır. Bu zorlukların üstesinden gelinmesi amacıyla son yıllarda araştırmacılar gelişmekte olan kimyasalları işlemek için genellikle yeni malzemeleri kullanarak yenilikçi ekstraksiyon teknikleri geliştirmek için çalışmalarını sürdürmektedirler. Literatürde yapılan çalışmaların çoğu örnek ekstraksiyonunda adsorban olarak yeni malzemelerin geliştirilmesi, yeni metodolojilerin üretilmesi gibi belirli bir alt alana odaklanmıştır. Ekstraksiyon işlemi; analit(ler), ekstraksiyon cihazları, malzemeler (adsorban veya çözücü) ve prosesin kendisi olmak üzere kendi içerisinde dört ana gruba ayrılmıştır [4].

Gözenekli malzemelerin büyük bir çoğunluğu yapıları gereği sergiledikleri özelliklere bağlı olarak iyi adsorpsiyon özelliği göstermektedirler. SPE çalışmalarında yaygın olarak kullanılabilen ideal dolgu maddeleridirler. Özellikle yüksek miktarda mezopor yapılara sahip hiyerarşik gözenekli malzemelerin kullanımının önemli olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmektedir [14], [15]. SPE çalışmalarında gözenekli karbonlar, metal organik çerçeveli yapılar (MOF'ler), gözenekli polimerler ve zeolitler gibi gelişmiş performans gösteren çeşitli doğal ve sentetik gözenekli malzemeler kullanılmaktadırlar. Gözenekli malzemelerin uygulamalarına yönelik literatür çalışmalarından bazıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Wang ve ekibi 2017 yılında tek aşamalı basit bir polikondenzasyonla yüksek çapraz bağlı organik polimerik malzeme geliştirmişlerdir. Geliştirmiş oldukları bu malzemelerin adsorpsiyon kapasitelerini incelemek amacıyla çeşitli gıda ürünlerinden pestisit kalıntılarının katı faz ekstraksiyonu ile tayinini başarı ile gerçekleştirmişlerdir [16].

Bir başka çalışmada 2014 yılında Yao ve arkadaşları iki yeni imidazol yapılu zeolit temelli malzemeyi ilk kez su örneklerindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAHs) tespiti çalışmasında SPE adsorbanı olarak kullanmışlardır. Optimum ekstraksiyon koşullarının belirlendiği çalışmada son derece tatmin edici sonuçlar elde etmişlerdir [17].

Ekstraksiyon teknikleri arasında neme duyarlı metal organik çerçevelerin (MOFs) kullanımları, adsorpsiyon ve hidrostabilite ile ilgili kısıtlarından dolayı tercih edilmemektedir. Çünkü nemli ortamda hedef bileşiğin ekstraksiyonu ortamda var olan moleküllerle yarış halinde olduğu için ekstraksiyon verimliliği azalmaktadır. Ancak Chan ve ekibi 2016 yılında yayınladıkları çalışma ile MOF yapılı mikro gözenekli organik hibrit bileşiklerini sentezlediklerini ve bu yeni malzemeyi SPME çalışmalarında kullandıklarını bildirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda suda PAH'ların analizinde oldukça yüksek zenginleştirme gerçekleştirdiklerini belirtmişlerdir [18].

Literatürde grafen esaslı adsorbanların SPE çalışmalarında kullanımı ilk kez 2011 yılında klorofenol ekstraksiyonunda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sayesinde grafenin göstermiş olduğu mükemmel adsorban karakteristiği ile diğer adsorbanlara (C₁₈, karbon grafit, MWCNTs vb.) iyi bir alternatif olabileceği belirtilmiştir [19].

İmmünosorbentler, bir katı veya jel desteği üzerinde sabitlenen antikorlardır. İyi bir seçiciliğe sahiptirler ve yüksek düzeyde antijen-antikor etkileşimlerinden faydalanarak düşük konsantrasyonlarda çalışmaya olanak veren moleküler baskılı polimerlerde kullanılmaktadırlar. Literatürde pestisit, ilaç kalıntısı ve PAH'lar gibi eser analizlerinde kullanıldıkları pek çok çalışma bulunmaktadır [20], [21].

Son yıllarda polar bileşiklerin ayırımında hidrofilik etkileşimli sıvı kromatografisinde (HILIC) kullanılmak üzere yeni malzemelerin geliştirilmesi çalışmaları yaygınlaşmaktadır. Hidrofilik malzemeler biyolojik, farmasötik, klinik, toksikolojik, gıda ve çevre analizleri gibi pek çok farklı alanda numune hazırlama amacıyla kullanılmaktadır [22].

Tüm bu çalışmaların özetinde ortak olarak dile getirilen amaç, düşük maliyetli iyi ayırım sağlayan dolgu maddelerinin geliştirilmesidir. Ayırma tekniklerinde uygun örnek hazırlama prosedürünün seçimi başarılı bir kromatografik ayırım ve hedeflenen bileşiğin doğru kantitatif analizini doğrudan etkilemektedir [23], [24].

Cevap Yüzey Metodolojisi (CYM) istatistiksel ve matematiksel hesaplamaları temel alan çok değişkenli bir süreçtir. Bu süreçte her bir değişkenin sistem üzerine olan etkisi ortaya çıkarıldığı gibi aynı zamanda bu değişkenler arasındaki etkileşimin etkisi de ortaya konmuş olur [25]. Bu amaca uygun olarak kullanılabilecek farklı

deneysel tasarımlar bulunmaktadır. Bunlar klasik optimizasyon yöntemlerine kıyasla daha az sayıda deneme ile optimum koşulların belirlenmesine olanak sağlamaktadırlar. Bunun yanı sıra, farklı bağımsız değişkenler (cevaplar) eş zamanlı olarak optimize edildiğinde, Derringer'in istenebilirlik fonksiyonu çok yanıtlı bir sistemin optimizasyonunda etkili bir araç olmaktadır [26], [27].

Optimum SPE koşullarının (adsorban miktarı, kolona yüklenen örnek miktarı, elüsyon çözeltisi hacmi, akış hızı, pH) belirlenmesi çalışmalarında yüksek geri kazanım değerine ulaşmak oldukça önemlidir. SPE koşullarının optimize edilmesi çalışmalarında Box-Behnken deneysel tasarımı gibi istatistiksel yöntemlerin kullanılması çıktıların benzer pek çok alanda yaygınlaşmasına imkan sağlamış olacaktır.

Steroller yemeklik bitkisel yağlar içerisinde bulunan insanlarda kandaki kötü kolesterol seviyesini düşürmeye yarayan faydalı bileşiklerdir [28]. Diğer taraftan tokoferoller ise gıda ve ilaç endüstrisinde sıklıkla kullanılan E vitamini analogları olan antioksidan maddelerdir [29]. Bitkisel yağ üretiminde ortaya çıkan sterol ve tokoferol gibi değerli yan ürünlerin elde edilmesi amacıyla geliştirilmiş literatürde pek çok farklı yöntem yer almaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Lechner ve ekibi 1999 yılında, beş farklı bitkisel yağ içerisinde bulunan tokoferolleri ve serbest sterolleri zaman alan sabunlaştırma işlemine gerek duymaksızın temizlik amaçlı (clean-up) SPE çalışmaları ile elde etmişlerdir [30].

Li ve arkadaşları 2008 yılında, silika temelli mezopor bir substrat olan SBA-15 üzerine fonksiyonel sıvıları kaplayarak yeni bir adsorban elde etmişler ve bu yeni adsorbanı soya yağı deodorize atığı içerisinde yer alan tokoferollerin ayrılması ve seçici ekstraksiyonunda başarı ile kullanmışlardır [31].

Yayınlanan bir başka çalışmada Alghamdi ve ekibi ayçiçek yağı içerisinde bulunan α -tokoferolü ve diğer küçük bileşikleri tanıyabilen rasyonel olarak tasarlanmış bir polimer (RDP) üretmişlerdir. Araştırmacılar metakrilik asit temelli sentezlenmiş RDP ile yapılan saflaştırma çalışmaları sonucunda %94 geri kazanımla α -tokoferolü elde ettiklerini belirtmişlerdir [32].

1.2 Tezin Amacı

2050 yılı itibariyle dünya nüfusunun 9 milyar olacağı tahmin edilmektedir. Dünya nüfustaki bu önemli artışa bağlı olarak oluşacak gıda ihtiyacının karşılanmasında var olan kaynakların yetersiz kalacağı ön görülmektedir. Yaklaşmakta olan bu sorunla daha etkin baş edebilmek için gıda endüstrisi birçok farklı yaklaşım geliştirmiştir. Bunlardan en önemlisi var olan tarımsal ve hayvansal üretimin daha verimli hale getirilmesine yönelik olup, üretim aşamasında ise ortaya çıkan artık ve atıkların değerlendirilmesi prensibine dayanmaktadır. Bu sayede kaynaklar daha verimli şekilde kullanılmakla kalmayıp aynı zamanda çevre üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılmasına da katkı sağlanmaktadır.

Atıkların değerlendirilmesinde güvenilir ve ekonomik ayırma tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Günümüzde bu alanda kayda değer çalışmalar mevcut ve dahi iyi tekniklerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara olan ilgi de giderek artmaktadır.

Tez çalışmasında amaç; yukarı bahsi geçen sorunlara kısmen katkı sağlayabilecek, endüstriyel olarak uygulanabilen, üretimi kolay, doğada bolca bulunan, iyi ayırım sağlayacak özelliklerde, ucuz adsorbanların sentezlenmesi ve uygulanabilirliğinin gösterilmesidir.

Bu amaca iki aşamada ulaşılması hedeflenmiştir. Birincisi mezoporca zengin ticari olarak alternatiflerine göre daha ucuz gözenekli ZSM-5 ve Faujasit X tipi hiyerarşik yapıda zeolit temelli bir adsorbanın asidik ve bazik koşullarda bilindik ve maliyetsiz dealüminasyon ve desilikasyon teknikleri ile geliştirilmesi ve karakterize edilmesidir. Zeolitlerin ucuz bir adsorban olarak endüstriyel üretim sonucu açığa çıkan atıklardaki ekonomik ve sağlık açısından katma değerli yan ürünlerin geri kazanımında kullanılmaları yenilikçi ve ilgi çekici bir yaklaşımdır. İkinci amacı olarak bitkisel yağ rafinasyonu son aşaması olan ayçiçek yağı deodorizasyon işlemi sırasında açığa çıkan yan ürünlerden sterol ve tokoferollerin geri kazanılması için zeolitlerin katı faz ekstraksiyon adsorbanı olarak kullanılmasıdır. Bu kapsamda ekstraksiyon verimini arttıran koşulları belirleyebilmek için az sayıda deney yapılmasını sağlayan Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılmıştır.

SPE sonrası elde edilen ekstraktlarda bulunan sterol ve tokoferollerin kalitatif ve kantitatif olarak HPLC-UV metodu ile birlikte tespitini sağlayan valide edilmiş

analitik metot geliştirilmiştir. Bu yöntemin kolay, güvenilir olması ve sterol ve tokoferol bileşenlerini bir arada tespit edebilir olması, ilgili çalışmalarda yaygın olarak kullanılabilecek yöntemin geliştirilmesi ile de amaca katkı sağlanmıştır.

1.3 Hipotez

Gıda, ilaç ve kozmetik sektörlerinde yaygın olarak kullanılabilecek ve ekonomiye katkı sağlayacak sterol ve tokoferol biyoaktif bileşiklerin yüksek verimde ve yüksek saflıkta geri kazanımlarını sağlayacak yeni zeolit temelli kromatografik dolgu maddesinin yerel kaynaklardan geliştirilmelidir.



2.1 Bitkisel Yağ

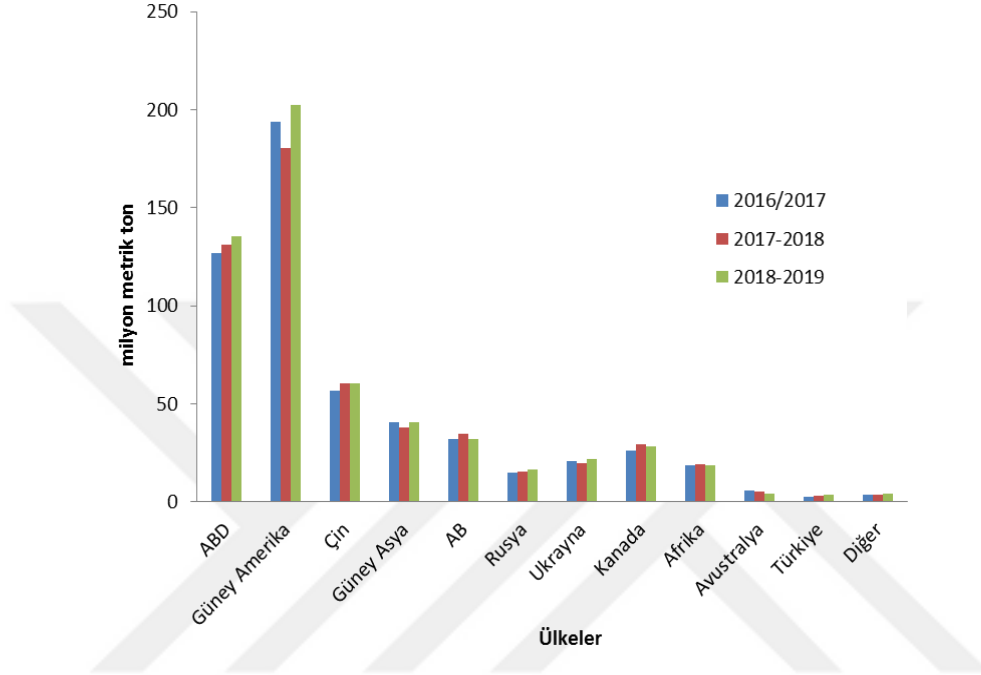
Yağlar, İnsanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri ve sağlıklı bir şekilde vücudun işlevlerini yerine getirebilmesi için insan beslenmesinde mutlaka alınması gereken temel besin maddeleridir [33]. Doğmuş yağ oranlarının düşük olması, serbest yağ asitlerini içermesi, A, D, E ve K gibi vitaminleri çözmesi, yüksek besin değerine sahip olması yağların en önemli özelliklerindendir [34]. Her geçen gün, artan dünya nüfusuna karşılık ihtiyaç duyulan gıda ve endüstriyel gıda ürünlerinin üretimi de nüfus artışına bağlı olarak artış göstermektedir. Bitkisel yağlar artış gösteren endüstriyel ürünlerden biri olarak bilinmektedir [35].

İnsanoğlunun ilk bitkisel yağ kullanımı tam olarak bilinmemekle birlikte, Anadolu'da yaklaşık 6.000 yıl önce başladığı tahmin edilmektedir [36], [37]. Son yıllarda yapılan kazı çalışmalarında dünyada zeytinyağının üretiminin 8.000 yıl öncesine kadar uzandığı belirlenmiştir. Bitkilerden elde edilen yağlar antik çağdan beri birçok kültür tarafından kullanılmaktadır [38]. Bitkisel yağların, ilgili tohumlarının büyük kayalar ile parçalanıp daha sonra kaynar suya aktararak ekstrakte edildiği elde edilen kazılar ile belirlenmiştir. Millattan önce kullanılmaya başlayan ve üretilen bitkisel yağların günümüzde ise üretimi milyon tonlara ulaşmıştır. Bu miktar gittikçe artarak mevcut doğal kaynakların yetersizliğine kadar devam edebilecektir. Bu nedenle bu ürünlerden sıfır atık oluşturulması veya üründen yüzde yüz faydalanılması kaçınılmaz olmuştur.

2.1.1 Dünyada ve Türkiyede Bitkisel Yağ Üretimi

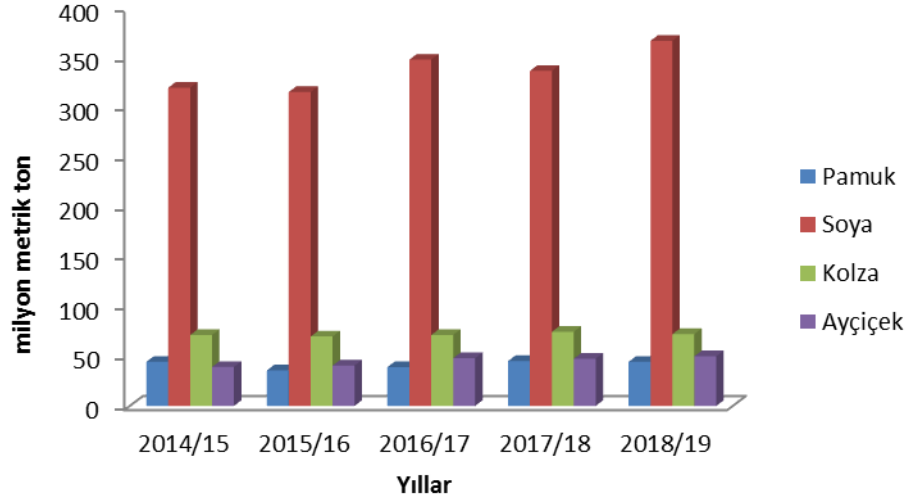
Dünyada yağlı tohumlu bitkiler denildiğinde akla soya fasulyesi, yerfıstığı, ayçiçeği, kanola (kolza), mısır, zeytin, susam, palmiye tohumu, yağ keteni, aspir, hindistan cevizi ve hintyağı bitkileri gelmektedir. Dünyada en çok üretimi yapılan yağlı tohumlar ise; soya fasulyesi, kolza, pamuk tohumu, ayçiçeği ve palm çekirdeğidir [35]. Dünya yağlı tohum üretim Şekil 2.1'de gösterilmiştir. 2018-2019 yıllarında dünyadaki yağlı tohum üretiminin geçen yıla oranla %5,41 artışla 604,67 milyon

metrik ton olması beklenmektedir. Ayçiçek tohumu üretiminin 2018-2019 yıllarında yıllık bazda 49,8 milyon ton olması tahmin edilmektedir. Rusya, Arjantin, Türkiye, Hindistan, Kazakistan ve Moldova’da ayçiçek tohumu ekim alanlarında artış olduğu belirtilmiştir. Türkiye’nin ayçiçek tohumu ithalatının 2019 yılında 600 bin metrik tona ulaşması öngörülmektedir [39], [40].



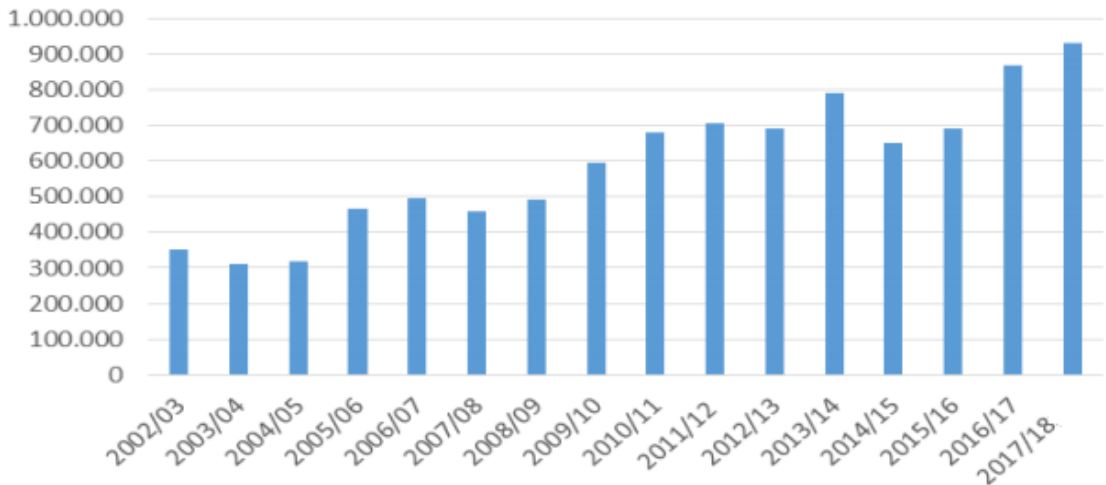
Şekil 2.1 Dünya yağlı tohum üretim ve tüketimi [40]

Dünya genelinde yağlı tohum üretiminin yıllara göre değişimi Şekil 2.2’de gösterilmiştir. Ayçiçek tohumu üretimi 2014/2015 yıllarında 39,19 milyon metrik tondan, 2018/2019 yıllarında 49,88 milyon metrik ton olması öngörülmektedir.



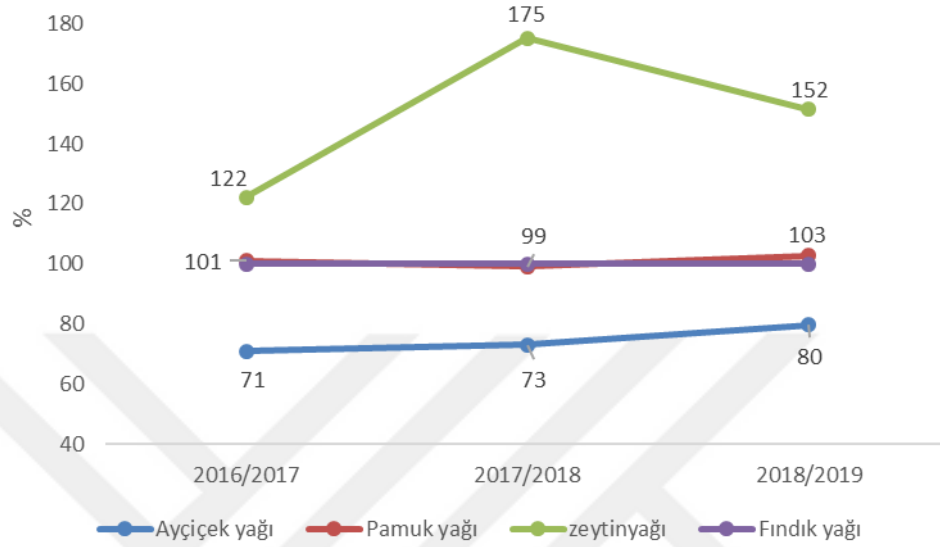
Şekil 2.2 Dünya geneli bazı yağlı tohumların üretim miktarları [40]

Türkiye’de Türk Gıda Kodeksinde yer alan 17 farklı bitki yetiştirilebilmektedir. Ülkemizde tarımı yapılan yağlı tohumlar ayçiçeği, çığit, soya, yerfıstığı, haşhaş, susam, kolza ve aspirdir. Bu tohumlar içerisinde sadece pamuk tohumu (çığit) yağ bitkisi olmayıp, ülkemize bitkisel yağ sanayinde önemli katkı sağlaması bakımından bu gruplandırmada yer almaktadır. En fazla ekim alanına ve üretim miktarına sahip olan yağlı tohum ise ayçiçeğidir. Şekil 2.3’te görüldüğü üzere Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi son 4 yıllık dönemde artış göstermektedir.



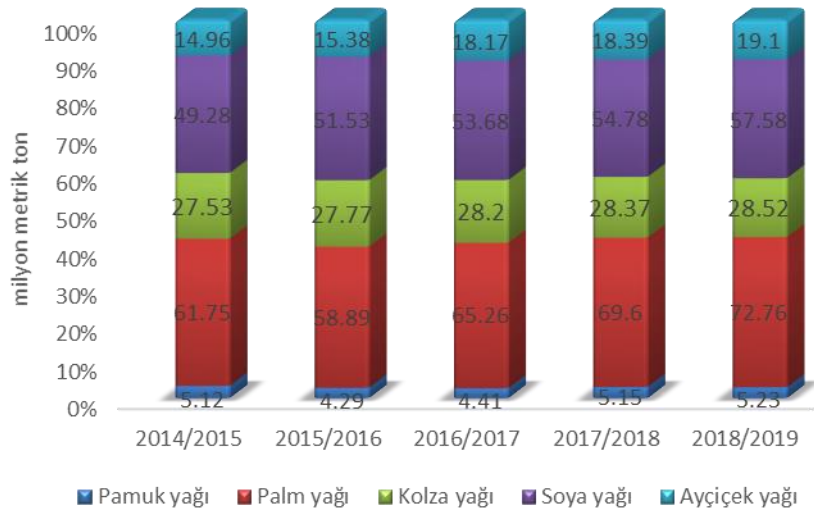
Şekil 2.3 Türkiye’de ayçiçek yağı üretimi (metrik ton) [41]

Şekil 2.4'te son üç yıla ait Türkiye yağlı tohum üretim ve tüketim dengesi özetlenmiştir. Zeytinyağından sonra pamuk yağı en yüksek üretim/tüketim oranına sahip olan yağlı tohumdur. Türkiyede yıllara göre tüketim/üretim oranı en az değişim gösteren pamuk ve fındık tohum yağları olduğu belirlenmiştir [40].



Şekil 2.4 Bazı bitkisel yağlı tohumların tüketim/üretim oranları [40]

2016 yılı Meclis Araştırma Komisyonu raporuna göre Dünya ham yağ üretimi yaklaşık 180 milyon tondur [42]. 2018/2019 yıllarında ise dünya genelinde ham yağ üretiminin 204 milyon ton olması beklenmektedir [40]. Dünya ham yağ üretiminde %73'lük pay ile palm yağı ve soya yağı başı çekerken üretim miktarları 2017-2018 yıllarında yıllık bazda 124 milyon tondur. Ham yağ üretimi bakımından dünyanın en büyük üreticileri olan Endonezya %21, Çin %14 ve Malezya %13'lük oran ile toplam yağ üretiminin %47'sine sahiptirler. Bu oran dünyada üretilen bitkisel yağların yaklaşık olarak yarısı kadardır. Türkiye ise 2018 yılında 1,5 milyon tonluk ham yağ üretimiyle bir hayli geri sıralardadır (Şekil 2.5) [35]. 2016 yılında, dünya toplam ham yağ üretiminin (203 milyon ton) %92,1'i (187 milyon ton) yağlı tohumlardan, %7,9'u (16 milyon ton) ise hayvansal kaynaklardan sağlanmıştır [43].



Şekil 2.5 Dünya ham yağ üretimi verileri [40]

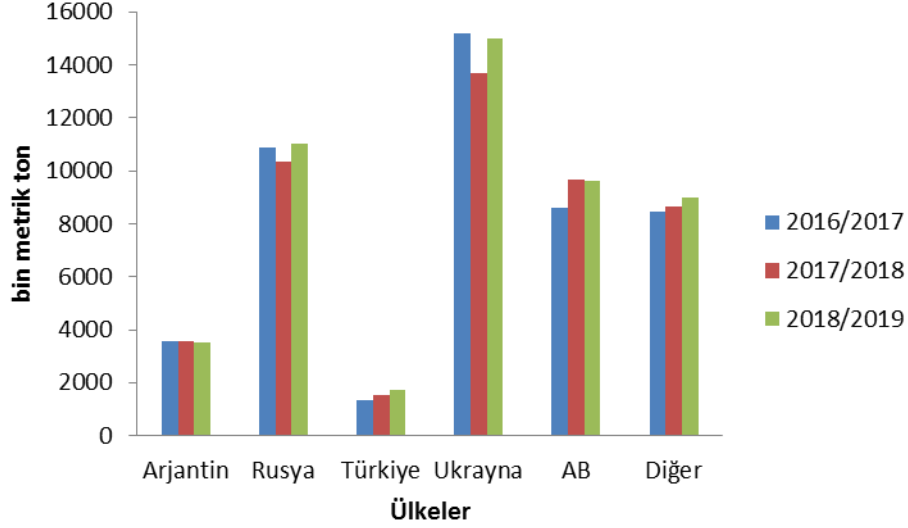
2014/2015 yılı verilerine göre, 192 milyon ton ham yağ (bitkisel ve hayvansal kaynaklı) üretimi gerçekleşmiştir. Bunun %92'si bitkisel kaynaklı ve %8'i ise hayvansal kaynaklıdır [44].

Dünya ham yağ üretiminin 1/3'ünü sağlayan palm tohumu ve hindistan cevizi tohumunun Türkiye'de üretimi bulunmamaktadır ve tamamı ithal edilmektedir. Ülkemizin yağlı tohum açığının yaklaşık 2,5 milyar dolar olduğu bilinmektedir.

Rafine edilmiş bitkisel yağ üretiminde ağırlıklı olarak palm yağı bulunurken dünya genelinde ilk sıralarda Endonezya ve Malezya bulunmaktadır. Rafine bitkisel yağ üretiminde Türkiye ihracat değerleriyle dünya genelinde 6. sırada bulunmaktadır.

Türkiye'de en fazla ekim alanına ve üretim miktarına sahip yağlı tohum ile ayçiçeği tohumu başı çekmektedir. Bunun yanı sıra ülkemizde pamuk tohumu, soya fasulyesi ve kolza gibi 17 çeşit bitkinin üretimi gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de 2017/2018 yılları arasında yağlı tohum üretiminin %88'ini ayçiçeği ve pamuk tohumu oluşturmaktadır [35].

Şekil 2.6'da ülkeler bazında son 3 yıla ait ayçiçek tohumu üretim dağılımları verilmiştir. 2018/2019 yılında 15 bin metrik ton ile Ukrayna en çok ayçiçek tohumu üreten ülke olarak belirlenmiştir. Aynı yılda Rusya 10,36 bin metrik ton ayçiçek tohumu üretmiştir.



Şekil 2.6 Ülkeler itibariyle ayçiçek tohumu üretimi dağılımı [40]

Türkiye ise 2017/2018 yıllarında 1.550 bin metrik ton ayçiçek tohumu üretmiştir [40]. 2016-2019 yılları arasında ülkeler ve ürettikleri ayçiçek tohumları Tablo 2.1’de belirtilmiştir. Bu yıllar arasında Ukrayna ve Rusya en çok ayçiçek tohumu üreten iki ülkedir.

Tablo 2.1 Ülkeler bazında ayçiçek tohumu üretimleri (bin metrik ton) [40]

Ülkeler	2009/ 10	2010/ 11	2011/ 12	2012/ 13	2013/ 14	2014/ 15	2015/ 16	2016/ 17	2017/ 18
Ukrayna	7.300	8.000	9.500	8.390	10.940	10.000	11.400	15.200	13.700
Rusya	6.600	5.820	9.500	8.000	10.200	9.000	9.700	10.858	10.362
AB-28	7.000	6.975	8.300	7.020	9.110	8.920	7.700	8.598	9.679
Arjantin	2.650	3.665	3.780	2.850	2.310	2.700	2.800	3.547	3.534
Türkiye	790	1.020	940	1.100	1.450	1.200	1.170	1.320	1.550

Aynı yıllarda ayçiçek yağı üretimleri karşılaştırıldığında ayçiçek tohum üretim kapasiteleri ile ayçiçek yağı üretiminin paralel olarak değişim gösterdiği görülmektedir. Ayçiçek tohumundan en fazla Ukrayna ve Rusyada sırası ile 2017/2018 yıllarında 13,7 ve 10,4 milyon ton yağ üretimi gerçekleştirilmiştir. Aynı yılda dünyada toplam 47,4 milyon ton üretim gerçekleştirilirken, bunun 24 milyon tonu Ukrayna ve Rusya’ya aittir (Tablo 2.2).

Tablo 2.2 Ülkeler bazında ayçiçek yağı üretimi (bin ton) [40]

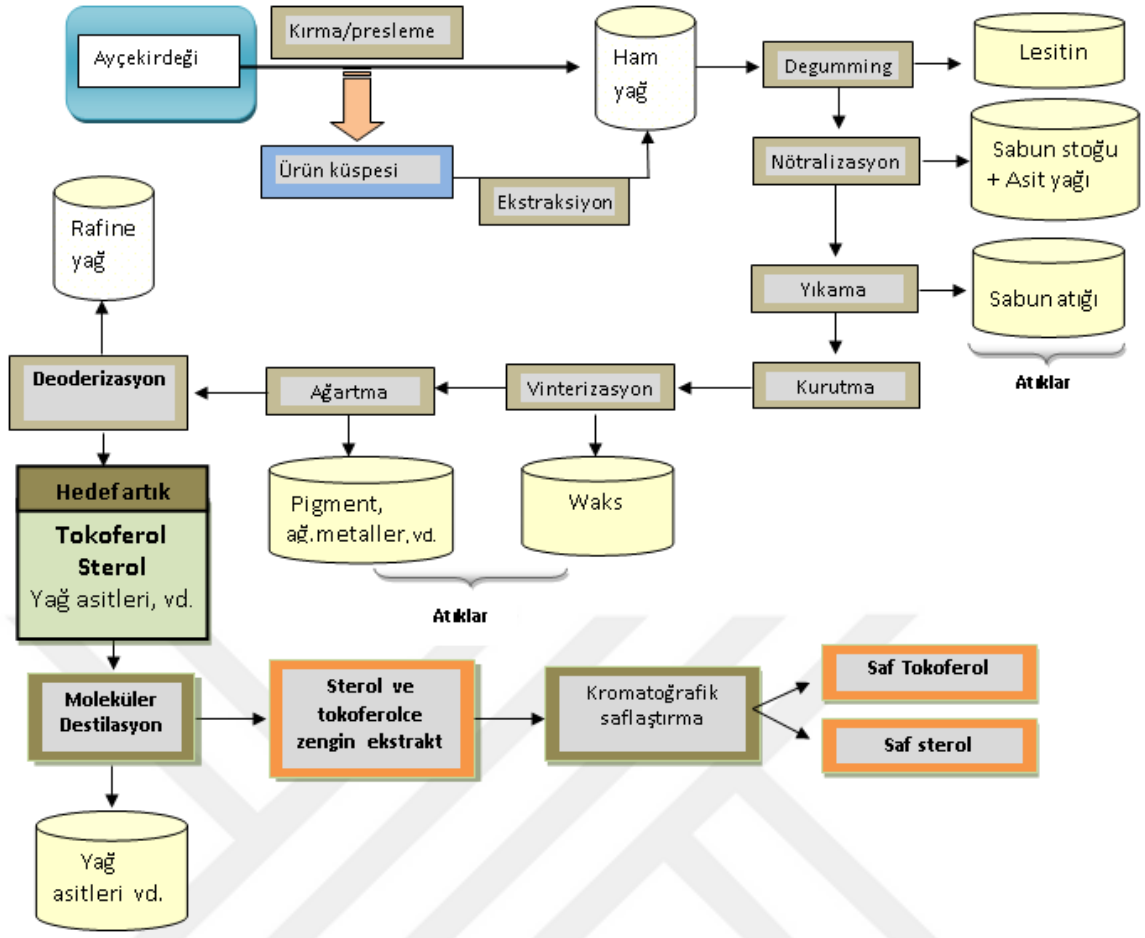
Ülkeler	2009/ 10	2010/ 11	2011/ 12	2012/ 13	2013/ 14	2014/ 15	2015/ 16	2016/ 17	2017/ 18
Ukrayna	3.022	3.209	3.935	3.597	4.717	4.157	4.701	6.351	5.891
Rusya	2.692	2.280	3.741	3.265	4.057	3.672	3.953	4.171	4.130
AB-28	2.419	2.570	2.884	2.555	3.181	3.210	2.872	3.338	3.634
Arjantin	1.156	1.414	1.578	1.181	898	1.116	1.115	1.288	1.465
Türkiye	596	680	705	691	792	650	596	761	890
Diğer Ülkeler	1.498	1.219	1.301	1.308	1.323	1.214	1.154	2.256	2.377
DÜNYA	12.543	12.418	15.161	13.554	16.097	15.078	15.428	18.165	18.187

2.1.2 Bitkisel Yağ Rafinasyonu

Bitkisel sıvı yağlar; ham ve rafine yağ olmak üzere iki sınıfa ayrılmaktadırlar. Ham yağlar, yağlı tohum çeşitlerinin presleme sonrasında hekzan ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilmektedirler. Ham yağlar; fosfolipidler, reçineler, renk veren pigmentler, aldehit ve ketonlar, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, steroller ve tokoferoller gibi yabancı maddeleri içermektedirler. Rafine yağlar ise; ham yağların ihtiva ettiği bu yabancı maddelerden uzaklaştırılarak yemeklik olarak tüketebilmeleri için bir takım işlemlerden geçmiş halidir. Bu işlemlere rafinasyon denilmektedir [34].

Bitkisel ham yağların rafinasyonu; kimyasal ve fiziksel rafinasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Kimyasal ve fiziksel rafinasyon arasındaki fark kimyasal rafinasyonda alkali çözeltilerle serbest yağ asitlerinin sabun fazı ile, fiziksel rafinasyonda ise su buharı destilasyonu ile uzaklaştırılmasıdır [45].

Rafinasyon işlemleri sırasında dört çeşit ana atık oluşmaktadır. Bunlardan ilki; degumming işleminde yağdan uzaklaştırılan fosfolipidler (lesitin), ikincisi; nötralizasyon işlemi sırasında sabunlaşma reaksiyonu sonucu oluşan sabun (sabun, asit yağı üretimi), üçüncüsü; renk açma işlemi sırasında kullanılan ağartma toprağı ve sonuncu olarak; deodorizasyon işlemi sırasında oluşan distilattır (sterol, tokoferol, skualen ve yağ asitleri) [45]. Şekil 2.7’de bitkisel yağ üretim aşamaları ve her bir aşamada açığa çıkan rafinasyon atık türleri ve ürünleri belirtilmiştir.



Şekil 2.7 Bitkisel yağ rafinasyonu basamakları ve çıkan atıklar

Kimyasal rafinasyon işlemlerinin ilk basamağı ham yağ içerisinde bulunan yapışkan maddelerin uzaklaştırıldığı degumming işlemidir. Bu aşamada hidrate olabilen ve olamayan fosfolipitler su ve/veya fosforik asit ile ortamdan uzaklaştırılırlar. Böylelikle yağın koyu renkli olmasını sağlayan ve saklama süresince çökmeye uğrayan bileşenler ortamdan uzaklaştırılmış olmaktadır [46].

İkinci basamak alkali çözeltilerle asitliğin giderildiği böylelikle yağdaki serbest yağ asidi içeriğinin istenilen seviyeye düşürüldüğü nötralizasyon işlemidir. Nötralizasyon aşaması bitkisel yağ rafinasyonunda önemli bir basamaktır. Serbest yağ asitleri, kostik soda ve potasyum oksit kullanılarak sabuna dönüştürülmektedir [47].

Üçüncü basamak ağartma toprakları kullanılarak yağın renginin açıldığı ağartma (bleaching) işlemidir. Bu işlemin tek amacı sadece yağın renginin açılması değil aynı zamanda yağın safsızlıklardan uzaklaştırılmasıdır [46]. Bir sonraki basamakta yağda bulunan mumsu maddelerin uzaklaştırıldığı vinterizasyon işlemi uygulanmaktadır.

Ağartma ve vinterizasyon aşamalarında açığa çıkan atıklar diğer basamaklardan elde edilen atıklara göre daha az değerlendirilmektedirler.

Kimyasal rafinasyon işleminin son basamağında ise yağdaki istenmeyen tat ve koku veren maddelerin, nötralizasyon işleminden sonra kalan serbest yağ asitlerinin ve safsızlıkların uzaklaştırıldığı deodorizasyon işlemidir.

Deodorizasyon, değişik uçucu bileşenlerin basit bir distilasyon tekniği ile yağdan ayrılması olarak tanımlanmaktadır. Yenilebilir yağların endüstriyel olarak deodorizasyonu farklı deodorizerler (dikey, yatay veya paket kolonlar) ile modifiye edilerek gerçekleştirilmektedir. Deodorizasyon aşamasında deodorize distilat atıkları açığa çıkmaktadır. Tablo 2.3'te bazı bitkisel yağların deodorize distilatlarında bulunan bileşenler belirtilmiştir [48].

Tablo 2.3 Bazı bitkisel yağların deodorize distilat içerikleri [48]

Bileşenler	Deodorize Distilatlar			
	Ayçiçek Yağı	Pamuk Yağı	Soya Yağı	Kolza Yağı
Sabunlaşmayan madde (g/kg)	39,0	42,0	33,0	35,0
α -Tokoferol (g/100g)	5,70	6,30	0,90	1,40
Toplam tokoferol	9,30	11,40	11,10	8,20
Stigmasterol (%)	2,90	0,30	4,40	1,80
β -Sitosterol (%)	12,60	10,30	11,60	9,50
Toplam Sterol (mg/100g)	18,0	20,0	18,0	14,6

Su buharı distilasyonu ile yapılan deodorizasyon işlemi 180-200 °C'de 4,6-15,2 mmHg basınç altında yapılmaktadır. Suda çözünmeyen kısımları ve yağ asitlerinin mono, di ve trigliseritlerini, tokoferolleri ve sterolleri içermektedir. Soğutma sonrasında bu sıvı faz oldukça viskoz, koyu kahverengi bir atığa dönüşür ki buna Deodorize Distilat (DOD) denilmektedir [49].

Tablo 2.4'te fiziksel ve kimyasal rafinasyon tekniklerine bağlı olarak bazı bitkisel yağ deodorize distilatı bileşenlerinin değişimi özetlenmiştir [50].

Tablo 2.4 Ayçiçek yağı fiziksel ve kimyasal rafinasyonu sterol ve tokoferol miktarları [50]

	Bileşenler	Ayçiçek Yağı		Kolza Yağı	
		Kimyasal	Fiziksel	Kimyasal	Fiziksel
E-Vitamini Bileşenleri	α -tokoferol (g/100g)	4,8	0,2 – 0,4	0,9 – 1,4	1,2
	β -tokoferol (g/100g)	TED	0,1	TED	0,1 – 0,2
	γ -tokoferol (g/100g)	0,3	1,1 – 2,8	2,3 – 2,5	0,1
	δ -tokoferol (g/100g)	TED	0,1	0,2 – 0,4	TED
	Toplam Tokoferol	5,1	1,5 – 3,4	3,5 – 4,4	1,1
Fitosteroller	Kampesterol (%)	1,6	0,8 – 1,7	0,5	2,9 – 4,4
	Stigmasterol (%)	2,0	0,2 – 0,4	TED	0,6
	β -sitosterol (%)	8,6	1,7 – 3,4	4,1- 6,2	2,6
	Toplam Sterol (mg/100g)	14,2	3,3 – 6,1	10,0 -18,7	4,4

Rafinasyonun son basamağı olan deodorizasyon aşamasında açığa çıkan atıklardan katma değerli ürünlerin eldesi diğer aşamalara göre oldukça önemlidir. Çünkü bu aşamadaki ayçiçek yağı deodorize distilatı yaklaşık %5,0 tokoferol (başlıca α -tokoferol), %14,0 sterol ve geri kalanı hidrokarbonlar, yağ asitleri, nötral gliseritler ve tat veren bileşikler olmak üzere katma değeri yüksek ve sağlık açısından önemli etken maddeler içermektedir [51].

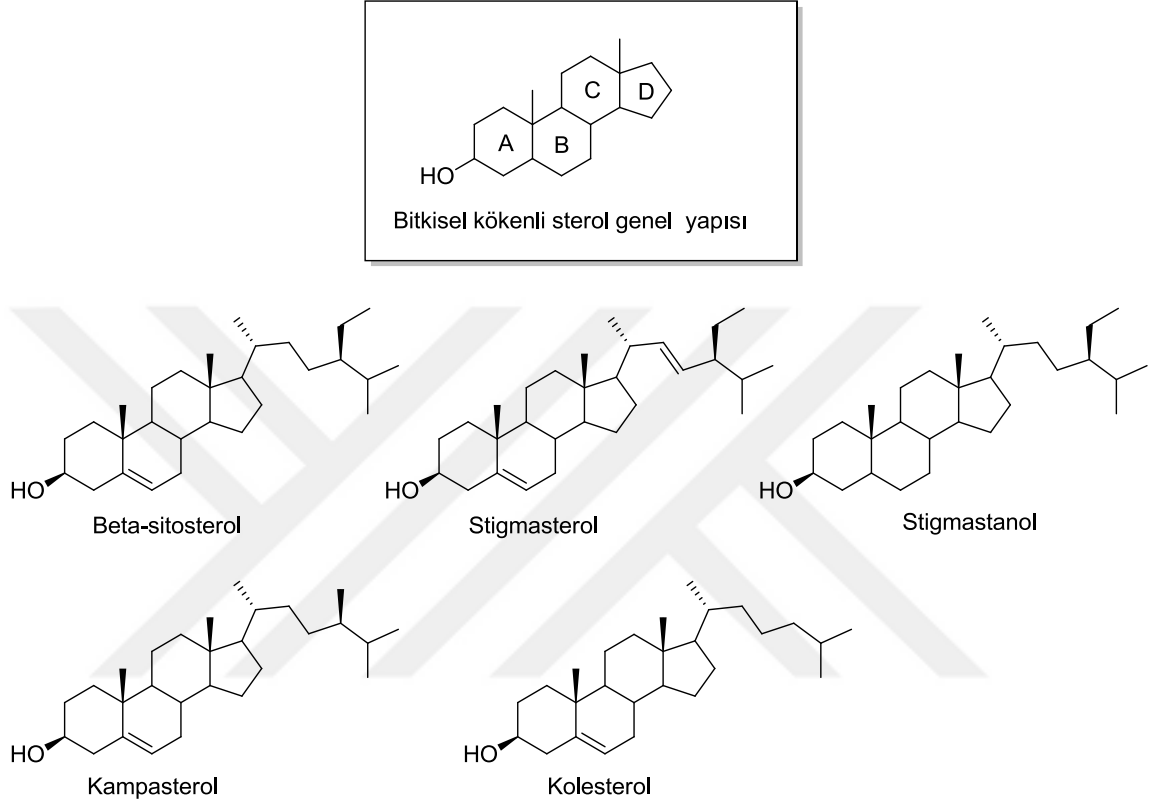
Yağlı tohumlardan elde edilen bitkisel yağların içerdikleri kimyasal bileşenlerin büyük bir çoğunluğunun benzer olması ve üretim proseslerinin de benzerlik göstermesi nedeniyle aynı teknikler ile pek çok bitkisel yağın rafinasyon aşamalarından elde edilen atıkların değerlendirilmesi mümkündür.

2.1.3 Bitkisel Yağlardaki Değerli Bileşenler

2.1.3.1 Fitosteroller

Fitosteroller, triterpen familyasından bitkilerde bulunan bir grup steroid alkoldür (Şekil 2.8). Yapılan yüzlerce klinik çalışma fonksiyonel gıdalarda bulunan fitosterollerin kandaki düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) kolesterol seviyesini

düşürdüğünü göstermiştir [52], [53]. Bunun yanı sıra; fitosterollerin bazı kanser türlerine karşı antibakteriyel, antifungal ve antiülser etki gösterdikleri de bilinmektedir. Bu da her geçen gün fitosterollere olan ilgiyi arttırmaktadır. Tüm bu olumlu etkileri göz önüne alındığında günümüzde doğal bileşen olarak fitosteroller, gıdalara ilave edilerek beslenmeye dahil edilmektedirler [54].



Şekil 2.8 Fitosterollerin ve kolesterolün kimyasal yapıları [52]

Hayvansal kaynaklı sterol olmasına rağmen bitkisel kaynaklı bileşiklere benzeyen kolesterol bazı bitkilerde fitosteroller ile birlikte bulunmaktadır. Fitosteroller içerisinde en yaygın olanları sırasıyla β -sitosterol, kampesterol ve stigmasteroldür.

Tablo 2.5'te bitkisel yağlar ve sterol içerikleri özetlenmiştir [55], [56]. Sterolce zengin yağların deodorizasyon atıklarındaki sterol miktarlarının da yüksek olması sebebiyle mısır yağı, pamuk yağı ve kolza yağı deodorize atığından daha fazla sterol elde edilmektedir. Ayçiçek yağı sterol içeriği bu yağlara oranla az olmasına rağmen ülkemizde en çok rafine edilen bitkisel yağlardan biri olması nedeni ile rafinasyon aşamalarında oldukça fazla miktarda atık açığa çıkmaktadır. Bu nedenle ayçiçek yağının deodorizasyon atığının ticari olarak değerlendirilmesi son derece önemlidir.

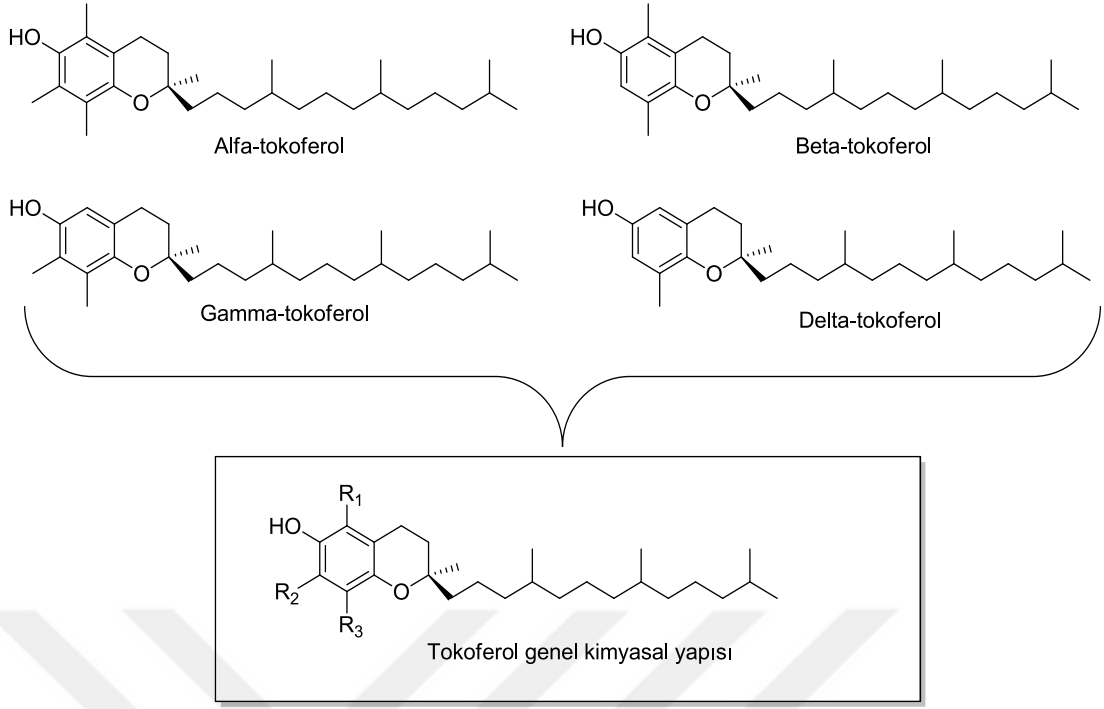
Tablo 2.5 Bitkisel yağlar ve sterol içerikleri

Bitkisel Yağlar	Toplam Sterol (mg/100g)	Başlıca sterollerin bağıl oranları (%)		
		β -sitosterol	Stigmasterol	Kampesterol
Zeytinyağı	70 - 255	65 - 90	0,5 - 5	0,8 - 6,0
Fındık Yağı	120 -160	70 - 85	0,5 - 1,5	3,0 -5,0
Ayçiçek Yağı	240 - 500	50 -70	3,0-9,0	6,5 -13,0
Mısır Yağı	700 - 2.210	55 - 67	4,0 -8,0	16,0 -25,0
Palm Yağı	30 - 70	50 - 60	8,5 -14,0	18,0- 27,0
Soya Yağı	180 - 450	47 -60	15,0 -19,0	16,0 - 24,5
Pamuk Yağı	450 - 1.900	76 - 87	2,1- 6,8	6,4 - 14,5
Kolza Yağı	450 - 1.130	45 -58	0,2 - 1,0	24,7 -38,6

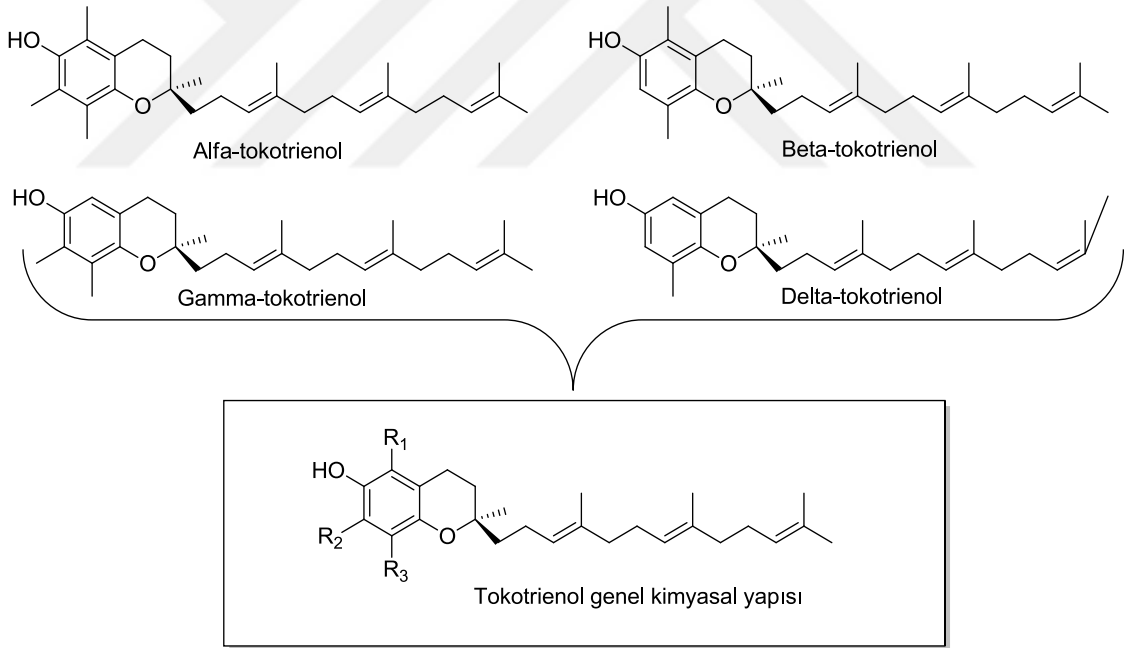
Bitkisel yağların büyük bir çoğunluğu 1.000 – 5.000 mg/kg aralığında sterol içermektedir. Bunların bir kısmı serbest halde, bir kısmı ise ester formunda bulunmaktadır. Kolza tohumu (5-10 g/kg) ve mısır (8-22 g/kg) en çok sterol içeren yağlı tohumlardır. Toplam sterollerin ortalama %65'i β -sitosterol'den oluşmaktadır. Bitkisel yağın türüne bağlı olarak bu değer %50 – %80 arasında değişiklik göstermektedir.

2.1.3.2 Tokoferoller

E-vitamini bileşenleri olarak da bilinen tokoferol ve tokotrienoller bitkisel kaynaklı ürünlerde bulunan doğal biyoaktif bileşiklerdir. Bitki materyalleri ve gıda ürünlerinin oksidasyonunu ve bozulmasını yavaşlattıkları için doğal koruyucu maddeler olarak kullanılan antioksidan bileşiklerdir [51]. Tokoferol bileşenlerinden biri olan α -tokoferol insan sağlığında en aktif rol üstlenen biyoaktif bileşiktir. Aynı zamanda bitki maddesinde en güçlü biyolojik antioksidan olduğu belirtilmektedir. E-vitamini genelde antioksidan özelliğini korumak için asetat formunda ticari olarak satılmaktadır. Sentetik olarak elde edilen E-vitamini "D, L" olarak işaretlenmektedir. Doğal olarak elde edilen E-vitamini ise "D" olarak işaretlenmektedir. Sentetik olarak elde edilen E-vitamini doğal olarak elde edilen E-vitaminin yarısı kadar aktiviteye sahiptir. E-vitamini bileşenleri olan tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapıları Şekil 2.9 ve Şekil 2.10'da belirtilmiştir.



Şekil 2.9 Tokoferol bileşiklerinin kimyasal yapısı [51]



Şekil 2.10 Tokotrienol bileşiklerinin kimyasal yapısı [51]

Sterollere oranla tokoferoller (E-vitamini bileşenleri) bitkisel yağlarda daha az bulunmaktadır. Dolayısıyla rafinasyon atıklarından daha az miktarda elde edilmektedirler. Fakat sağlık üzerindeki etkisi ve yaygın olarak tüketilen biyoaktif maddeler olması nedeniyle ilaç, gıda ve kozmetik sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Tokotrienoller, tokoferollerin doymamış türevleridir.

Yapılarında üç doymamış kimyasal bağ içermektedirler. Ürünlerde tokoferollere göre daha az miktarda bulunmaktadırlar. Tablo 2.6'da bitkisel yağ türleri ve tokoferol içerikleri özetlenmiştir.

Tablo 2.6 Bazı rafine bitkisel yağların toplam tokoferol ve bileşen miktarları

Bitkisel Yağlar	Toplam Tokoferol (mg/100g)	Belirgin Tokoferol Bileşenleri (mg/100g)			
		α -tokoferol	β -tokoferol	γ -tokoferol	δ -tokoferol
Zeytinyağı	10 – 30	40,0 -94,0	2,0 -3,0	1,0-4,0	<0,1
Fındık Yağı	45 – 90	50,0 – 90,0	4,0-7,0	1,0-1,5	0,2 – 3,0
Ayçiçek Yağı	70	50,0	TED	5,0	8,0
Mısır Yağı	78	11,0	5,0	61,0	TED
Palm Yağı	120	28,0	TED	32,0	15,0
Soya Yağı	135	10,0	2,0	80,0	27,0
Pamuk Yağı	80	45,0	TED	38,0	TED
Kolza Yağı	30	23,0	TED	5,0	TED
Buğday Rüşeym yağı	300	135,0	72,0	26,0	30,0

TED: Tespit Edilemeyen Düzeyde

Bitkisel yağlarda sterol, E-vitamini, serbest yağ asitleri az olmasına rağmen deodorize distilatlarında (DOD) ticari olarak değerlendirilebilecek miktarlarda bulunmaktadırlar. Tablo 2.7'de en çok tüketilen bazı bitkisel yağların ticari olarak değerlendirilebilecek katma değeri yüksek rafinasyon atıklarının bileşenleri verilmiştir.

Tablo 2.7 Bitkisel yağ kimyasal rafinasyonundan elde edilen atıkların ana bileşenlerinin ortalama değerleri

BYDOD	Steroller (g/100g)	Tokoferoller (g/100g)	Skualen (g/100g)	Serbest yağ asitleri (g/100g)
ZYDOD	1,0- 4,6	TED	10,0- 28,0	34- 50
AYDOD	2,0- 15,0	3,0- 10,0	TED- 4,0	35- 70
SYDOD	10,0- 20,0	5,0- 18,0	1,0- 3,0	30- 40
KYDOD	10,0- 13,0	3,0- 5,0	TED- 0,5	40- 50
MYDOD	2,0- 5,0	1,0- 4,0	TED- 0,9	60- 80
AYDOD-T*	6,3- 7,2	3,7- 5,0	-	40- 60

(BYDOD: Bitkisel Yağ deodorize distilatı; ZYDOD: Zeytinyağı deodorize distilatı; AYDOD: ayçiçek yağı deodorize distilatı; AYDOD-T*: Tez çalışmasında kullanılan ayçiçek yağı deodorize distilatı; SYDOD: Soya yağı deodorize distilatı; KYDOD: Kanola yağı deodorize distilatı; MYDOD: Mısır yağı deodorize distilatı, TED: Tespit edilemeyen düzeyde)

2.2 Sterol ve Tokoferollerin Geri Kazanımında Kullanılan Yöntemler

Deodorize distilatlar hammaddeye ve rafinasyon şartlarına bağılı olmakla birlikte yüksek miktarda serbest yağ asitleri (FFA) ve açilgliserol içermektedirler. İçeriklerinde bulunan FFA ve açilgliserollerin uzaklaştırılması için; hidroliz, esterleştirme, transesterleştirme, distilasyon, kristalizasyon, adsorpsiyon ve sıvı-sıvı kromatografisi gibi literatürde pek çok farklı yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemler kimyasal, enzimatik ve fiziksel yöntemler olarak sınıflandırılmaktadırlar [57].

Sterollerin ve tokoferollerin bitkisel yağlardan geri kazanımı ile ilgili literatürde farklı teknikler kullanılarak yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. 1940'lı yıllardan günümüze kadar süregelen zamanda önce bazık sabunlaştırma ve ardından kristallendirmeyeyle sterollerin uzaklaştırılması çalışmaları yapılmıştır. Tatmin edici sonuçların elde edilmemesi ve maliyeti yüksek çalışmalar olması nedeniyle moleküler distilasyon yöntemi uygulanmaya başlamıştır. Yine farklı araştırmacılar tarafından vakum distilasyon, trans-esterleştirme, süperkritik CO₂ ekstraksiyon, enzimatik esterleştirme gibi yöntemler kullanılarak deodorize atık içerisinde bulunan steroller, tokoferoller ve serbest yağ asitleri geri kazanılmaya çalışılmıştır [58]. Literatürde var olan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1 Kimyasal Yöntemler

Kimyasal yöntemlerin pek çoğunda ilk önemli aşama olarak esterleştirme ve sabunlaştırma işlemi uygulanmaktadır. Reaksiyon ürünleri distilasyon ve solvent ekstraksiyonu ile geri kazanılmaktadır. Yapılan ilk çalışmalarda, deodorize distilatlar yüksek vakum ve uzun distilasyonlara tabi tutulmuşlardır. Bu yöntemlerle tokoferolin toplam geri kazanımı %50 olarak bulunmuştur [59].

1996 yılında Fizet, deodorize distilat içerisindeki fitosterollerini 170 °C'de 9 saat veya 200 °C'de 4 saat süreyle esterleştirdikten sonra tokoferol ve serbest yağ asitleri ve serbest steroidil esterlerini (FASE) geri alabilmek için karışım 133 °C'de 0,1 mbar'da distilasyona uğratılmıştır. Serbest fitosterollerini ise asit katalizörlü esterleştirme ile elde ettiğini bildirmiştir [60].

2003 yılında Köseoğlu ve çalışma arkadaşları, ön işleme tabi tutulmadan deodorize distilattan sterollerin farklı çözenler ile kristallendirilerek ayrılması üzerine yaptıkları çalışmaları yayınlamışlar. Yaptıkları çalışmalar sonucunda en ideal kristallendirme koşullarının -20 °C'de, 24 saat süreyle, metanol aseton karışımı içerisinde elde edildiğini gözlemlemişlerdir [61].

Moreira ve Baltanás yaptıkları çalışmada ayçiçek yağı deodorize atığından sterolleri geri kazanmak için öncelikle kristallendirme yapmışlar, ardından transesterleştirme uygulayarak en fazla %84 geri kazanımda sterol elde etmişlerdir. Çalışmaları sırasında sterol geri kazanımı üzerine etki eden değişkenlerin (solvent, kosolvent, soğutma hızı, kristallendirme sıcaklığı ve olgunlaşma süresi) etkisi incelenmiştir [62].

Mendes ve ekibi 2005 yılında yürüttükleri bir çalışmada mısır, ayçiçeği, kanola ve soya yağı gibi farklı bitkisel yağ deodorize atıklarında bulunan E vitamini türevlerinin (tokoferol) süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile elde edilmesini incelemişlerdir. Tokoferol, skualen, stigmasterol ve linoleik asitin birbirlerinden en etkili şekilde ayrılmalarını sağlayacak optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda 40 °C sıcaklığın tüm bileşiklerin ayrılmasında en ideal koşul olduğu bulunurken, tokoferolden diğer bileşiklerin ayrılması için uygulanması gereken optimum basıncın türlere göre farklılık gösterdiği bulunmuştur [63].

Vázquez ve ekibi de 2006 yılında ayçiçek yağı deodorize distilatı içerisinde bulunan değerli bileşiklerden sterol ve tokoferollerin geri kazanılmasında süperkritik karbon dioksit ekstraksiyonu yönteminden faydalanmışlardır. Pilot düzeyde gerçekleştirdikleri çalışmalarda, önce kimyasal transformasyonla serbest yağ asidi etil esterlerine çevrilip ardından süperkritik CO₂ ekstraksiyonuna tabi tutulan atıklar ile ön işlemden geçmeden direkt ekstraksiyon uygulanan atıklardan elde edilen sterol ve tokoferol konsantrasyonları karşılaştırılmıştır. Kimyasal transformasyonun sterol ve tokoferol konsantrasyonunu önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir [64].

2006 yılında Jiang ve grubunun yürüttüğü çalışmalarda kanola yağı rafinasyon aşamalarından deodorizasyon aşaması sonucu elde edilen atıkta bulunan tokoferollerin ve serbest yağ asidi metil esterlerinin (FAME) geri kazanılması

amacıyla moleküler distilasyon yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada öncelikle asit katalizörlüğünde metil esterleştirme ve sterollerin uzaklaştırılması için kristallendirme gerçekleştirilmiş, ardından tokoferollerin geri kazanımı için moleküler distilasyon yöntemi kullanılmıştır. CYM'den faydalanan çalışmalarda tokoferol ve FAME'lerin toplam geri kazanımları sırasıyla %50 ve %90 olarak bulunmuştur [65], [66].

Yi-Hsu Ju ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada SYDOD'da bulunan polar ve apolar fraksiyonlar modifiye soxhlet ekstraksiyonu ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu çalışmada 60 °C'nin altındaki sıcaklıklara düşülmeden yapılan geleneksel sabunlaştırma işlemi yerine soğuk sabunlaştırma işlemi kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda başlangıçta %9,13 tokoferol ve %9,75 fitosterol içeren SYDOD'un geliştirilen işlem sonucunda %38,08 tokoferol ve %55,51 fitosterol içerdiği tespit edilmiştir. Toplam geri kazanımın ise %94 olduğu belirtilmiştir [67].

2.2.2 Enzimatik Yöntemler

Tokoferol ve sterollerin konsantre edilmiş deodorize distilattan geri kazanılması için pek çok enzimatik yöntem geliştirilmiştir.

Ghosh ve arkadaşları ayçiçek yağı deodorize distilatından sterol ve tokoferolleri izole etmek için biyohidroliz, biyoesterleştirme ve fraksiyonel distilasyonu içeren birkaç aşamadan oluşan bir yöntem geliştirmişlerdir. Hidroliz, esterleştirme ve distilasyon sonucunda ayçiçek yağı deodorize distilatındaki tokoferol ve sterollerin toplam geri kazanımı sırasıyla %70 ve %42 olarak bulunmuştur [51].

2000 yılında Shimada ve arkadaşları SYDOD içerisindeki tokoferollerin eldesi için 250 °C ve 0,02 mmHg basınç altında moleküler distilasyon yöntemini kullanmışlardır. Distilasyonun ardından, sterolleri esterleştirmek için *Candida rugosa* veya *Pseudomonas sp* lipaz enzimini kullanarak hidrolizlerini gerçekleştirmişlerdir. Ancak bu koşullardaki moleküler distilasyon yöntemiyle FFA'ları ve tokoferolleri başarılı bir şekilde ayıramamışlardır. İkinci bir esterleştirme işlemi gerçekleştirmişler ve 4 aşamalı sıcaklık programlama yapılarak moleküler distilasyon yöntemi ile %54,6 geri kazanımla tokoferolleri elde etmişlerdir [68].

Watanabe ve ekibi 2004 yılında yayınlamış oldukları çalışmada moleküler distilasyon yöntemini kullanarak SYDOD içerisindeki tokoferol ve fitosterolleri sırasıyla %84,26 ve %86,30 geri kazanımla elde ettiklerini yayınlamışlardır. Yapılan çalışmada *Candida rugosa* lipaz enzimi ile hidroliz gerçekleştirilmiş, ardından moleküler distilasyonla önce steroller ardından da tokoferoller ayrı ayrı elde edilmişlerdir [69].

Zheng Guo ve arkadaşları kanola yağı ve soya yağı deodorize distilatı içerisindeki sterol ve tokoferollerin geri kazanılmasında farklı tür ve koşullarda hazırlanmış lipaz enzimlerinin geri kazanımlar üzerine olan etkisini araştırmışlardır. Araştırmalar sonucunda Lipozim 435 ve Lipozim NS-40044 TLL'in DOD'daki steroidil esterlerin ve gliseritlerin etanolik katalizlenmesinde en etkili iki katalizör olduklarını bulmuşlardır. Biyokatalizörlerle gerçekleştirilen hidroliz işlemi sonrasında sistemde ana bileşen olarak kalan yağ asidi etil esterleri ve serbest steroller, solvent ekstraksiyonuna veya moleküler distilasyon işlemine tabi tutulmuş ve %95 geri kazanımla steroller elde edilmişlerdir [70].

2.2.3 Fiziksel Yöntemler

Bitkisel yağ deodorize atıkları içerisinde bulunan değerli bileşikler olan sterol ve tokoferollerin geri kazanılmasında genellikle vakum buharı distilasyonu yöntemi kullanılmaktadır. Süper kritik CO₂ ekstraksiyonu son yıllarda bitkisel DOD'lardan sterol ve tokoferollerin elde edilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Nagesha ve ekibi SYDOD içerisindeki sterol ve tokoferolü geri kazanmak amacıyla süper kritik CO₂ ekstraksiyon koşullarının optimizasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Araştırmacılar CO₂ miktarını arttırdıklarında FAME'lerin ekstraksiyonunun olumlu etkilendiğini ve tokoferol konsantrasyonunun arttığını gözlemlemişlerdir [71].

2000 yılında Po-Wen Yang ve ekibi yine süper kritik akış (CO₂) distilasyon ve/veya ekstraksiyon tekniğini kullanarak soya yağı deodorize atığı içerisindeki serbest yağ asitleri, sterol, tokoferol ve skualen gibi bileşiklerin eldesi çalışmalarını yürütmüşlerdir. Deneysel çalışmalar sonucunda tokoferolün en yüksek %83,6 geri kazanımla 31,0 MPa basınç, en fazla 90 en az 70 °C'de elde edildiği gözlemlenmiştir [72].

SYDOD içerisindeki apolar lipid fraksiyonlarından skualen ve FASE'lerin ayrılmasında modifiye kolon kromatografisinden de faydalanılarak yeni dizaynlar oluşturulmuştur. Klasik kolon kromatografisine göre özellikle çözelti hacmini ve elüsyon zamanını azaltması sebebiyle modifiye silika jel kolon kromatografisi çok daha ekonomik bir yöntemdir. Gunawan'ın önderliğinde gerçekleştirilen çalışmalarda modifiye edilmiş silika jel kolon kromatografisi ile %82, klasik kolon kromatografisi ile %93 oranında skualen geri kazanılmışken, FASE'nin geri kazanımı aynı yöntemlerle sırasıyla %98 ve %63'tür. Geliştirilen modifiye silika jel kolon kromatografisi ile özellikle FASE'lerin geri kazanımı çok daha kısa sürede gerçekleştirilmiştir [73].

Benzer kaynama noktasına sahip bileşiklerin izole edilmesinde adsorpsiyondan faydalanılması etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Özellikle bağıl uçuculuk değerinin 1,25'in altında olduğu yığın ayrılmasında distilasyon yöntemiyle yarışır sonuçlar elde edilmektedir. Quek ve grubu palm yağı deodorize distilatından E vitaminini ayırmak için yığın adsorpsiyonundan faydalanmış bu amaçla da adsorban olarak silika kullanmışlardır. Çalışmalar neticesinde düşük reaksiyon sıcaklığının distilattan alınan E vitamininin artmasına olanak sağladığı ve adsorpsiyon kapasitesinin çalkalanma hızının artmasıyla arttığı bulunmuştur. E-vitamini adsorpsiyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiği çalışmalarda adsorpsiyon Redlich-Peterson, Langmuir izoterm modelleriyle açıklanmaya çalışılmıştır. En uygun modelin Redlich-Peterson izotermi olduğu bulunmuştur [74].

Bazı çalışmalarda modifiye soxhlet ekstraksiyonu silika jel kolon kromatografisi ile birleştirilmiş ve yüksek saflıkta ve geri kazanımda skualen SYDOD'dan elde edilmiştir. Bu yeni yöntem ile çok miktarda organik çözücü kullanılması zorunlu olsa da kolaylıkla bu çözücüler tekrar kullanılmak üzere geri kazanılabilmektedir [57].

Özetle deodorize atıklar içerisindeki değerli bileşenlerin geri kazanılması için kullanılan kimyasal, enzimatik ve fiziksel yöntemlerin her birinin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Kimyasal reaksiyonlardan esterleştirme, sabunlaştırma gibi işlemler çoğunlukla kuvvetli asitlerin kullanıldığı ilave basamakları gerektirmektedir. Bu kuvvetli asitlerle çalışma tehlikeli olabileceği gibi distilatta bulunan diğer bileşiklerin bozunmasına da neden olabilmektedir. Özellikle

esterleştirme reaksiyonu sırasında kullanılan kuvvetli mineral asitlerin reaksiyonu hızlandırmalarının yanında tokoferollerin istenmeyen bir şekilde esterleşmelerine de yol açmaktadırlar.

Reaksiyonlarda enzimlerin kullanılmasının en önemli dezavantajı kararlı olmamaları ve tekrar kullanılamamalarından ötürü maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Ne yazık ki bitkisel yağ deodorize distilatı içerisinde bulunan FFA'ların ve serbest fitosterollerin FASE'ye çevrilmesinde enzimatik reaksiyonların kullanılması çok fazla tercih edilen bir yöntem değildir. Çünkü SYDOD içerisinde bulunan FFA'lar rafinasyon sırasında uygulanan ağır işlemlerden dolayı düşük kalitededirler ve oksidasyon, cis-trans izomerlerinin dönüşümü gibi reaksiyonlar oluşmaktadır.

Biyoaktif bileşiklerin bozunmasına yol açtığı için basit distilasyon tekniği tercih edilmemektedir. Tokoferoller ve FASE'ler yüksek sıcaklıklarda bozunma eğilimindedirler ve tokoferol miktarı 30 dakikalık deodorizasyon işlemi sırasında uygulanan 240, 260, 280 ve 300 °C'lerde sırasıyla %11, %25, %38 ve %61 düşüş göstermiştir.

Moleküler distilasyon yöntemi hem sıcaklığa duyarlıdır hem de yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin izole edilmesinde çok fazla tercih edilmemektedir. Ayrıca bu yöntem yüksek sıcaklık ve vakum gerektirdiği için oldukça pahalı kompleks sistemlere ihtiyaç duymaktadır.

Modifiye soxhlet ekstraksiyonunun temel prensibinde kaplama ve seçici desorpsiyon işlemleri bulunmaktadır. Kaplama bitkisel yağ DOD'unun silika jel yüzeyinde ince bir film tabakası halinde toplandığında meydana gelmektedir. Seçici desorpsiyon ise DOD içinde bulunan silika jel yüzeyine kaplanmış bazı bileşiklerin hekzanda çözünmesi ile gerçekleşmektedir. Bu yüzden apolar bileşikler polar bileşiklere göre silika jel yüzeyinde daha zayıf tutunmaktadırlar. Bu özellik farklı polaritedeki bileşiklerin ayrılmasına imkan vermektedir. Ekonomik faktörler göz önüne alındığında silika jelin rejenere edilerek tekrar kullanılması önemlidir. Pahalı bir adsorban olan silikajelin rejenerasyonu ve tekrar aktive edilmesi için uygun yöntemlerin bulunması da ayrıca önem arz etmektedir.

Her geçen gün kimya, gıda ve sağlık endüstrilerinde hem çevre mevzuatları hem de artan enerji ihtiyacı gereği kaynakların verimli kullanılması için atıkların

değerlendirilmesi gerekliliği ön plana çıkmaktadır. Bu amaçla da yeni ayırma tekniklerinin geliştirilmesi son derece önemlidir. Sterol ve tokoferollerin deodorize atık içerisinde ayrılmalardaki en önemli kısıt ikisinin de kaynama noktalarının ve molekül ağırlıklarının yaklaşık olarak birbirlerine yakın olmasıdır. Skualenin ve FASE'lerin deodorize atıktan elde edilmesindeki en büyük güçlük ise polaritelerinin birbirlerine oldukça yakın olmasıdır. Bu yüzden DOD'lar içerisindeki tokoferol, sterol, skualen ve FASE'lerin yüksek saflık ve geri kazanımla izole edilmesi için düşük maliyetli uygulaması kolay yöntemlerin geliştirilmesi son derece önemlidir.

2.3 Katı Faz Ekstraksiyonu (“Solid Phase Extraction”, SPE)

Numune hazırlama metodolojisi, işlemler sırasında kayıp olmadan veya istenmeyen ikinci bir ürünün oluşmasına olanak sağlamayacak şekilde analizi yapılacak örneğin ölçüme uygun hale getirilmesini kapsamaktadır. Ölçümün kendisinden çok ön işlemin tüm basamakları analizin doğruluğu ve güvenilirliği üzerinde daha büyük etkiye sahiptir.

Kromatografik ve spektroskopik analizlerin en önemli basamaklarından biri numune hazırlamadır. Kromatografik analizlerde tüm numuneyi temsil eden, tekraredilebilir ve kolona enjekte edilecek homojen çözeltilerin hazırlanması son derece önemlidir.

Katı faz ekstraksiyonu, tek kullanımlık katı faz kartuşlarında çözelti içerisindeki analitlerin önce soğurulması sonrasında analitik cihaz analizlerine uygun çözeltiler ile alınarak saflaştırılması, konsantre edilmesi için rutin olarak kullanılan bir numune hazırlama tekniğidir. Bu numune hazırlama tekniği analitlerin kantitatif analiz öncesi ekstrakte edilmesi, temizlenmesi ve konsantre edilmesi amacıyla kullanılmaktadır. Analitlerin katı faz üzerinde alıkonma mekanizması ters faz, normal faz ve iyon değişirme şeklinde gerçekleşmektedir [75].

Gıda, çevre ve biyolojik analizlerde SPE numune hazırlama işlemlerinde klasik sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (SSE) göre daha kritik bir role sahiptir. SPE tüm işlem boyunca otomatikleştirilebilmektedir. SPE'de, SSE'de olması gereken faz ayrımı zorunluluğu bulunmamaktadır [24].

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yüksek hacimde organik çözücü kullanımına ve kullanışsız cam malzemeye ihtiyaç duymasının yanında maliyetli olması gibi dezavantajlara sahiptir. Bunun yanı sıra bazı durumlarda sulu örneğin emülsiyon yaparak ekstrakte edilmesinin zorlaşması ve kolay otomatikleştirilememesi gibi negatif özellikleri vardır. Ayrıca katı faz ekstraksiyonu ile kontrollü saflaştırmalar yapmak mümkündür. Tüm bu olumsuz özellikler üzerine 1970'lerin ortalarından itibaren SSE'ye alternatif olması amacıyla katı faz ekstraksiyonu geliştirilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonunda polipropilen veya polietilenden üretilmiş genellikle farklı fonksiyonel gruplar içeren adsorbanlarla doldurulmuş kartuşlar kullanılmaktadır [75]. Kartuşlar içerisine doldurulmuş adsorban üzerinden sıvı faz vakum veya pozitif basınç uygulanarak geçirilmektedir.

Klasik bir SPE çalışması aşağıdaki 4 aşamadan oluşmaktadır [76].

1. Şartlandırma: İlk aşamada aktive edilmesi için adsorban, üzerinden uygun bir çözücü geçirilerek ıslatılmaktadır. Şartlandırmada adsorbanın polaritesine göre farklı çözücüler kullanılmaktadır. Polar adsorban maddeler kullanılıyorsa apolar çözücüler, apolar adsorban kullanılıyorsa kolon hacminin 2 veya 3 katı miktarda su ile karışabilen polar çözücüler geçirilmektedir. Şartlandırma aşamasında en çok kullanılan çözücüler polar adsorbanlar için; metanol, su ve çözeltinin pH'ı ile uyumlu tampon çözeltiler, apolar adsorbanlar için; metanol, tetrahidrofuran veya izopropil alkoldür.

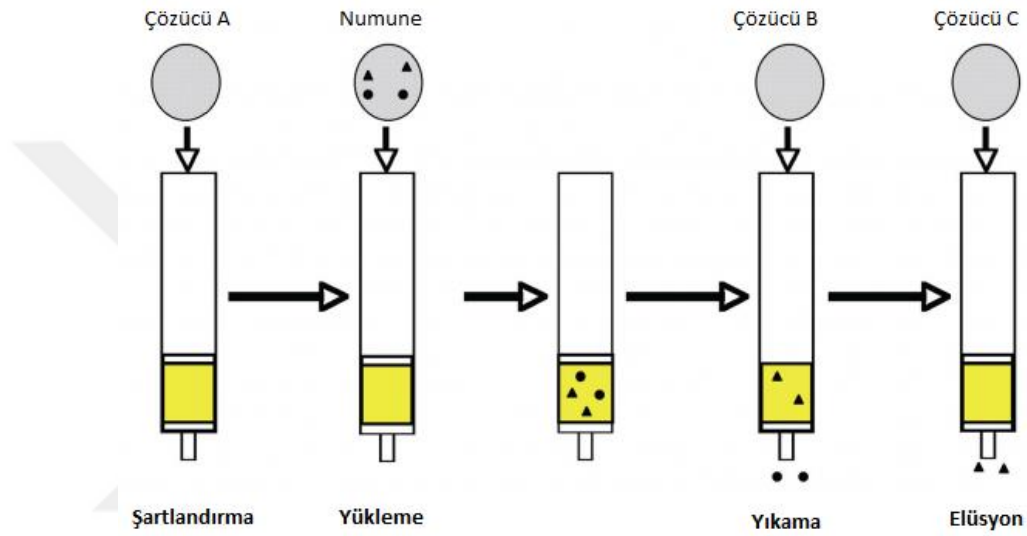
2. Yükleme: Sıvı içerisinde çözündürülmüş analitler yükleme çözeltisi içerisinde pipet yardımıyla katı fazın üzerine hızlıca ilave edilmektedir. Toplam numune hacmi mikrolitrelerden litrelerce kadar değişkenlik gösterebilmektedir. Uygulanan koşullara ve analize göre kartuşa yüklenecek maksimum örnek miktarı değişmektedir. Adsorbana yüklenebilecek maksimum numune miktarının aşılması ekstraksiyon etkinliğini ve geri kazanımı azaltmaktadır. Numunenin adsorbandan geçişini sağlamak amacıyla vakum veya pozitif basınç uygulanmaktadır. Akış hızları sırasıyla iyon değiştirme SPE kartuşları için; 2,0 mL/dk, diğer SPE kartuşları için; 5,0 mL/dk ve diskler için; 50,0 mL/dk'dan fazla olmamalıdır.

3. Yıkama: İlgilenmediğimiz diğer bileşiklerin veya safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla adsorban yıkanmaktadır. Bu aşamada kullanılan çözücüler

ilgilenmediğimiz safsızlıkları uzaklaştıracak kadar kuvvetli, aynı zamanda ilgilendiğimiz analitleri uzaklaştıramayacak kadar zayıf olmalıdır. Genellikle bir kolon hacmi veya SPE diskleri için 5,0-10,0 mL kadar yıkama çözeltisi kullanımı yeterli olmaktadır.

4. Elüsyon: Analizini yapmak istediğimiz analitler bu son aşamada küçük hacimde uygun bir çözücü geçirilerek alınmaktadır. Bu aşamada uygulanan çözücünün akış hızının düşük olması önerilmektedir.

SPE prosedüründe yer alan basamaklar Şekil 2.11’de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 SPE prosedüründe yer alan basamaklar

2.3.1 Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorban Çeşitleri

Katı faz ekstraksiyon uygulanabilirliğini etkileyen en önemli etken kullanılan adsorbanın çeşididir. Günümüzde aşağıdaki gibi gruplanabilen pek çok farklı tipte adsorban kullanılmaktadır.

- ✓ Kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel,
- ✓ Polimer adsorbanlar,
- ✓ Grafitlenmiş veya gözenekli karbon

SPE’de hem silika bazlı hem de organik reçine bazlı adsorbanlar kullanılmaktadır. Kullanılacak adsorbanın belirlenmesinde hem maddenin hem de yapısına ilave edilmiş fonksiyonel grupların doğası etkilidir [77]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan adsorbanlar ve silika bazlı spesifik fonksiyonel gruplar Tablo 2.8’de gösterilmiştir.

Tablo 2.8 SPE adsorbanları [75]

Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil (C ₁₈)	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil (C ₈)	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil (C ₂)	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Kuarternier amin	N ⁺
Aromatik sülfonik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	COOH

2.3.1.1 Silika ve Silika Bağlı Adsorbanlar

Silika, şişme veya germe yapmadan iyi bir mekanik dayanıklılığa sahip olan, yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır. Farklı silanol grupları içeren yüzeyi heterojen bir maddedir. Herhangi bir ilave modifikasyona ihtiyaç duyulmadan silikanın kendisi de adsorban olarak kullanılmaktadır. Ancak uygulama alanını arttırabilmek için yüzeyine bir takım fonksiyonel gruplar ilave edilmektedir. Böylelikle apolar (örn. C₁₈), polar (örn. NH₂), iyonik veya karışık mod (örn. C₈/katyon değiştirme) silika türevleri elde edilmektedir.

Silil türevlendirme ajanı siyano, amino ve diol grupları silikaya bağlanarak normal faz kromatografisinde kullanılan adsorbanlar elde edilmektedir. Bu bağlı silikalar polaritesi yüksek analitler için daha az alıkonma gerçekleştirmektedirler. Normal faz kromatografisinde numune düşük çözücü dayanıklılığına sahip bir çözücü içerisinde çözünür, bu sayede numune kolondan geçerken polar adsorban yüzeyinde bulunan analitlerin ayrılmaları sağlanmış olur.

Ters faz kromatografisi adsorbanın hareketli fazdan veya numune çözeltisinden daha az polar olduğu sistemlerdir. Oktadesil, oktil, sikloheksil, butil, fenil ve siyano grupları içeren siloksanlar adsorban olarak kullanılmaktadırlar.

Klasik iyon değiştirme teorisine göre çözelti içerisinde bulunan asidik ve bazik grupların ekstraksiyonunda silikaya SO_3^- ve $N^+(CH_3)_3$ fonksiyonel grupları takılmış bağlı silika türevleri kullanılmaktadır. SO_3^- kuvvetli katyon değiştirici (SCX), $N^+(CH_3)_3$ ise kuvvetli anyon değiştirici (SAX) olarak kullanılmaktadır.

Oldukça popüler olan ve sıklıkla kullanılan diğer adsorbanlar ise; florisil, alumina ve silika jeldir. Florisil genellikle yağlı gıdalardaki ekstraktların temizlenmesinde kullanılmaktadır. Alumina (Al_2O_3) da yağlı numunelerin analizinde kullanılmalarının yanı sıra polar pestisitlerin saflaştırılması çalışmalarında da kullanılmaktadır [77].

2.3.1.2 Polimer Adsorbanlar

Modern gözenekli polimerik adsorbanlar genellikle stiren ve divinilbenzenin kopolimerleridir. Gözenekli polimerlerin yüzey alanları ya orta değerlerde ($< 600 m^2/g$) ya da biyogzenekli ve yüksek çapraz bağlı olarak yüzey alanı $700-1.200 m^2/g$ arasındadır.

En çok kullanılan polimer sorbent stiren-divinilbenzen (PS-DVB) kopolimeridir. Yine XAD-tip Amberlit sulardaki organik kirleticilerin temizlenmesinde ve PLRP-S reçinesi de sulardaki pestisitlerin ekstraksiyonunda kullanılan polimer adsorbanlar arasındadır [77].

2.3.1.3 Grafitlenmiş veya Gözenekli Karbon

Aktif karbon, polar gruplar içeren mikro gözenekli yapılardır. Grafitlenmiş karbon siyahları (GCB) karbon karasının $2.700-3.000 ^\circ C$ 'de inert atmosferde ısıtılması sonucu elde edilmektedir. SPE'de kullanılan GCB'lerin yüzeylerinde oksijen kompleksleri bulunmaktadır. GCB'ler nötral, bazik ve asidik bileşiklerin analizinde kullanılmaktadır.

Gözenekli grafit karbonlar (PGC) da yine SPE'de kullanılmaktadırlar. Özellikle eser miktardaki polar fenolik bileşiklerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadırlar.

2.3.1.4 Seçici Adsorbanlar

Moleküler Baskılı Polimerler (Molecularly Imprinted Polymers-MIPs)

Son yıllarda oldukça popüler hale gelen moleküler baskılı polimerler ilk kez 1994 yılında Sellergren ve ekibi tarafından pentamidini seçici poliakrilat temelli polimer kullanılarak zenginleştirme amacıyla SPE çalışmalarında kullanılmıştır [78]. Gao ve arkadaşları 2010 yılında silika jel partiküllerini akrilat bazlı MIP ile kaplayarak yeni bir adsorban elde etmişlerdir. Kreatinin tayininde kullandıkları adsorbanın gelişmiş mekanik ve termal özellik gösterdiğini belirtmişlerdir [79].

Moleküler baskılı katı faz ekstraksiyonunda (MISPE) en kapsamlı araştırmalar malzemelerin ayrılma kullanımı konusunda yapılmıştır. Diğer SPE adsorbanları gibi MIP'ler de tek kullanımlık kartuşlar içerisine tek düze bir şekilde doldurulmakta ve partikül boyutu dağılımı, akış karakteristiği gibi parametreler geri kazanımı ve tekrarlanabilirliği doğrudan etkilemektedir. MIP'ler analitik metotların seçiciliği ve hassasiyeti üzerine oldukça fazla katkı sağlamışlardır.

İmmünosorbentler

Son yıllarda immünosorbent olarak adlandırılan seçici antijen-antikor etkileşimli tersinir yeni ekstraksiyon adsorbanları geliştirilmiştir. Silika bazlı adsorbanlar üzerine antikorların bağlanmasıyla elde edilen adsorbanlar SPE kartuşlarına doldurulmaktadır. İmmünosorbentler yüksek seçicilikleri sayesinde tek basamakta ekstraksiyona, zenginleştirmeye, temizlemeye ve istenildiğinde büyük hacimlerle çalışılmasına imkan sağlamaktadır [80], [81].

2.3.2 Katı Faz Ekstraksiyonunun Üstünlükleri

SPE'nin SSE'ye göre avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir [82].

- ✓ Numune hazırlama süresi kısadır, SSE'ye göre daha hızlıdır,
- ✓ Uygulaması kolaydır,
- ✓ Daha az çözücü gerektirdiğinden maliyeti daha düşüktür,
- ✓ Yüksek geri kazanımla daha saf ve yoğun örnekler elde edilebilir,

- ✓Çapraz bulaşma riski düşük olduğundan daha hassas sonuçlar elde edilir,
- ✓Emülsiyon oluşma riski yoktur.

2.4 Zeolit

İlk kez 1756 yılında keşfedilen zeolitler, ısıtıldıklarında patlayarak hızlıca su kaybettikleri ve kaynıyor gibi göründükleri için Yunanca zeo yani “kaynayan” ve lithos “taş” kelimelerinin birleşiminden oluştukları için bu ismi almışlardır. Yaklaşık 250 yıldır tanındıkları halde bilimsel çalışmalarda ve endüstride 1960’lardan beri aktif bir biçimde kullanılmaktadırlar.

Zeolitler sodyum, potasyum, magnezyum ve kalsiyum gibi IA ve IIA grubu elementlerin kristal yapıdaki alüminasilikatlarıdır. (2.1)’de belirtilen ampirik formülle gösterilmektedirler:



Formüldeki y harfi 2 ile 10 arasında bir değer alırken, n harfi kation değeri, w harfi ise zeolit biriminin içerdiği su miktarını ifade etmektedir. Yapısal olarak zeolitler, AlO_4 ve SiO_4 tetrahedral yapıların birbirlerine oksijen atomu ile bağlandıkları kristal yapıları inorganik polimerlerdir [83].

19. yy’ın sonlarından itibaren bazı toprakların iyon değiştirme kapasitelerinin kötü amaçlarla kullanılması sonucunda doğal zeolitlerin yapılarında bulunan bazı kationların diğer metal kationlarıyla iyon değişimi yaparak benzer özellikler gösterdikleri bulunmuştur. Bu sıralarda, doğal şabazitin suyu, metanolü, etanolü ve formik asit buharını adsorbladığı ancak asetonu, dietil eter veya benzeni zorlukla adsorbladığı bulunmuştur. Bunun üzerine bilim adamları, zeolitlerin bazı özelliklerinin önemini farkına varmışlar ve bu malzemeleri adsorban ve desikant olarak kullanmaya başlamışlardır. Son yıllarda, doğal zeolitler; kurutma, gazların ve sıvıların ayrılması, suyun yumuşatılması, atık suların temizlenmesi ve toprağın ıslah edilmesi gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar [84].

Diğer kristal yapıları inorganik oksit malzemelere göre zeolitleri özel kılan özellikleri; sahip oldukları mikroporöz karakterli tek düze gözenek boyutlarından, hidrokarbonlar dışındaki molekül büyüklüğü daha büyük olan kristallerin geçişine

olarak vermemesidir. İyon değiştirme özellikleri tüm iyon değiştirme reaksiyonlarında gözlemlenmektedir. Ayrıca, i asitliğin artmasını sağlayan yapı ve yüksek termal kararlılık zeolitlerin organik reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımını mümkün kılmaktadır [83].

Gözenekli bileşikler veya gözenekli malzemeler gözenekli yapıların tüm genel özelliklerini taşıtmaktadırlar. Gözenekli bir yapıyı tarif etmek için; gözenek boyutu ve şekli, kanal boyutları ve yönü, kanal duvarlarının kompozisyonu ve yönü gibi pek çok parametre kullanılmaktadır. Bu parametrelerden gözenek boyutu ve gözenek şekli çok önemlidir. Gözenekler arasındaki uzaklığa göre gözenekli malzemeler mikroporöz (ap 2 nm'den kısa), mezoporöz (ap 2-50 nm) ve makroporz (ap 50 nm'den uzun) olacak şekilde sınıflandırılmaktadırlar [84].

Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri boyutlarını belirleyen ve i yüzeylerden geçmelerini sağlayan gzenekleridir. Bu zellik kimyasal aktivitelerini ve malzemelerin seçiciliklerini belirlemektedir. Diğer tüm gözenekli malzemelerde olduğu gibi zeolit bilimindeki başlıca amaç da poroziteyi kontrol altına almaktır [85].

Zeolitlerin tanımlanması 80'li yıllarda alminafosfatlardan (AlPO'lar, SAPO'lar, MeAPO'lar vd.) ve metalosilikatlardan (Fe-silika, B-silika, Ti-silika vd.) bir kaç basamakta gerçekleşmiştir. Sonrasında zeolit benzeri malzemeler olarak adlandırılan mezopor oksit malzemelerden (silika ailesinden MCM-41, SBA-15 mezopor TiO₂, ZrO ve benzerleri) ve günümüzde organik-inorganik hibrit malzemelerden (metal-organik yapıları, MOF'lar, kovalent organik yapılar, COF'lar ve gözenekli koordinasyon polimerleri, PCP'ler) elde edilmektedirler. Bu malzemeler tam olarak silika-alümina kompozisyonuna sahip olmadıkları gibi zeolit ailesine de dahil edilememektedirler. Diğer taraftan moleküler elek etkisi gösterip mikro/mezo poroziteye sahiptirler. Bu yeni zeolit benzeri malzemelerin klasik zeolitlere göre daha iyi ve zengin özelliklere sahip olduğu ve yapısal olarak daha fazla varyasyona olanak sağladıkları tespit edilmiştir. Ancak artık, bu yeni zeolit temelli malzemeler "kaynayan taş" değillerdir. Zeolitlerin doğası, karakteriştiği, şekil seçici etkisi, yüksek spesifik yüzey alanları ve gözenek boyutları onların kolaylıkla tanınmasını sağlamaktadır [86].

Moleküler elek zeolit malzemeler üzerine yapılan araştırmalar yeni yapıların ve kompozisyonların oluşturulmasına yöneliktir. Çünkü zeolitler istenilen özellikleri göstermesi amacıyla yapılarında farklı kompozisyonları içeren kendilerine özgü kristal yapılı gözenekli malzemelerdir. Bu da yeni kompozisyonda ve yapıda yeni zeolitlerin keşfedilmesini önemli kılmaktadır.

2.4.1 Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolitler, ilk ikisi kristal yapılarındaki görünüşleri esas alınan, diğeri ise benzer özelliklere sahip zeolitlerin birlikte incelenmesine dayanan genel olarak üç ayrı sınıflandırmaya sahiptir. Çünkü bir mineralin fiziksel özellikleri onun kristal yapısı ile ilgilidir ve bu üç ayrı sınıflandırma dolaylı olarak zeolitlerin kristal yapısını temel almaktadır [87].

Zeolitlerin ilk sınıflandırması, zeolitin isminin ilk üç harfinin alınarak kodlandığı ve kafes topolojisi ilkesini temel alan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmada, benzer grup içerisinde bulunan minerallerden ilk olarak adlandırılmış olan gruba ismini vermekte ve grupta bulunan diğerk mineraller de bu isimle anılmaktadırlar. Kafes topolojisi temel alınarak gerçekleştirilen sınıflandırmadaki başlıca ana gruplar Tablo 2.9’da gösterilmiştir [88], [89].

Tablo 2.9 Kafes topolojisine göre zeolitlerin sınıflandırılması

Grup İsmi	Zeolit
ANA	Amonyolösit, Analsim, Lösit, Polusit, Wairakite
CHA	Şabazit, Willhendersonite
ERI	Eriyonit
GIS	Amisit, Garonit, Gismondin, Gobinsit
HEU	Klinoptilolit, Höylandit
LAU	Lamontit
NAT	Gonardit, Mezolit, Natrolit, Paranatrolit, Skolesit

Zeolitlerin ikinci sınıflandırılmasında birincil yapı birimi olan tetrahedralın yerine, zincir, levha, kafes, halka gibi birimlerin de dikkate alındığı “ikincil yapı birimleri” temel alınmaktadır. Tablo 2.10’da ikincil yapı birimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılması gösterilmiştir [87].

Tablo 2.10 İkincil yapı birimlerine göre zeolitlerin sınıflandırılması

Grup İsmi	Zeolit
S4R (Single 4 ring)	Analsim, Lamontit, Paulingit, Yugawaralit, Harmotom, Filipsit
S6R (Single 6 ring)	Eriyonit, Ofretit, Levyinit, Sodalit Hidrat
D4R (Single 4 ring)	A, N-A, ZK-4
D6R (Single 6 ring)	Şabazit, Gimelinit (X, Y, ZK-5, L)
Kompleks T ₅ O ₁₀	Natrolit, Mezolit
Kompleks T ₈ O ₁₆	Mordenit, Bikitayit
Kompleks T ₁₀ O ₂₀	Höylandit, Klinoptilolit

Zeolitlerin sınıflandırılmasında kullanılan üçüncü ve son yöntem ikincil yapı birimleri ile zeolit özel gruplarının birleşiminden oluşan sınıflandırmadır. Bu özel sınıflandırmaya ait grupları gösteren Tablo 2.11 aşağıda verilmiştir [90].

Tablo 2.11 Zeolitlerin özel yapılarına göre sınıflandırılması

Grup İsmi	Zeolit
Fibröz Zeolitler	Natrolit
Tek bağlı, 4 Zincirliler	Analsim, Lamontit
Çift Bağlı, 4 Zincirliler	Amisit, Filipsit
6 Zincirliler (Tek ve Çift Bağlılar)	Şabazit, Erionit
Mordenit	Mordenit
Höylandit	Höylandit, Klinoptilolit

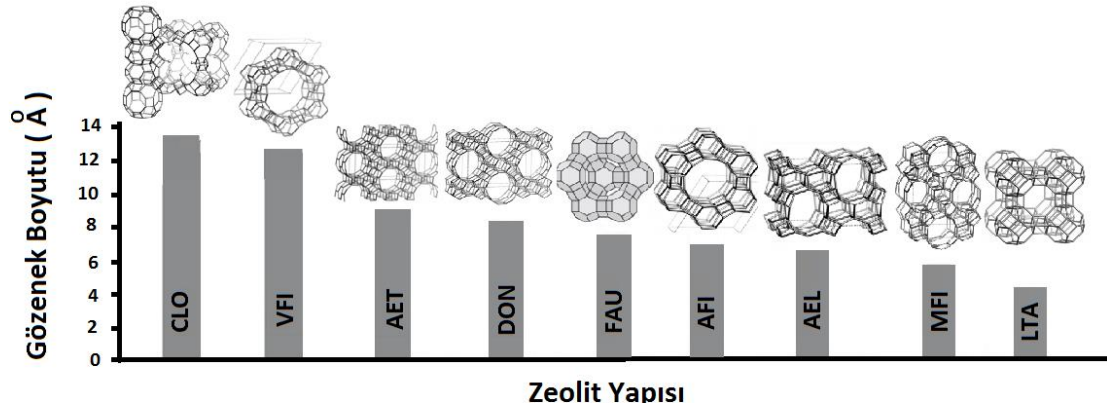
Zeolitlerin sınıflandırılmasında genel olarak kullanılan bu 3 sınıflandırma dışında tarihsel gelişimine göre de zeolitler bir dördüncü sınıflandırmaya sahiptirler. Bu sınıflandırmada zeolitler yapılarında bulunan Si/Al oranı temel alınarak ayrılmaktadırlar (Tablo 2.12) [91].

Zeolitler yapılarında Si/Al oranı 1 ile ∞ olacak şekilde çok farklı miktarlarda Al içerebilmektedirler. Lowenstein'a göre en düşük Si/Al oranı 1'dir ve yapıda bulunan Si/Al oranı sentez koşullarının değişimine bağlıdır. Sentez sonrası modifikasyonlarla da yapıdaki Si veya Al oranları değiştirilebileceği gibi yapıdaki Si/Al oranının artışı hidrotermal kararlılığın ve hidrofobinin artmasına yol açmaktadır [92].

Tablo 2.12 Si/Al oranına göre zeolitlerin sınıflandırılması

		Zeolit türü ve kaynağı		Si/Al oranı
		Kaynağı	Türü	
Sınıflandırılması	Düşük Si/Al Zeolitler	Doğal ve Sentetik zeolitler	A, X	1-1,5
	Orta Si/Al Zeolitler	Doğal zeolitler	Eriyonit, Şabazit, Klinoptilolit, Mordenit	2-5
		Sentetik zeolitler	Y, L, büyük gözenekli Mordenit, omega	
	Yüksek Si/Al Zeolitler	Termokimyasal işlemlerle doğal zeolitler	Yüksek Si içerikli Y zeolite, Mordenit, Eriyonit	10-∞
		Sentetik zeolitler	ZSM-5	
	Silika Yapılı Zeolitler	Sentetik	Silikalitler	-

Şekil 2.12 yaygın olarak kullanılan zeolit yapılarını ve gözenek boyutlarını göstermektedir. Moleküler elek ismi verilen bu tip kristal yapıların doğası, kristal boyunca gözenek açıklıklarının tek düze olmasını ve moleküller arasındaki boyutsal farklılıkların 10'dan daha az olmasını sağlamaktadır.



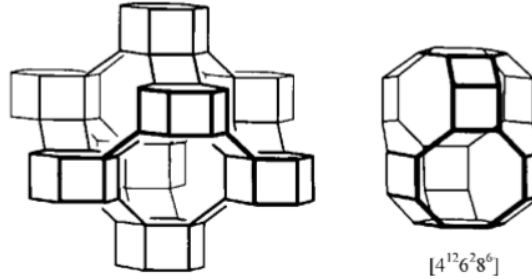
Şekil 2.12 Zeolit yapılarının gözenek boyutlarının karşılaştırılması

2.4.2 Önemli Zeolit Türleri

Şu zamana kadar yaklaşık 200 zeolitin yapısı tanımlanmıştır [84]. Literatürde en yaygın ve en çok bilinen 63 doğal zeolitin de dahil olduğu türlerden bazıları kimyasal formül ve yapıları ile birlikte aşağıdaki gibi belirtilmiştir.

2.4.2.1 Şabazit (CHA)

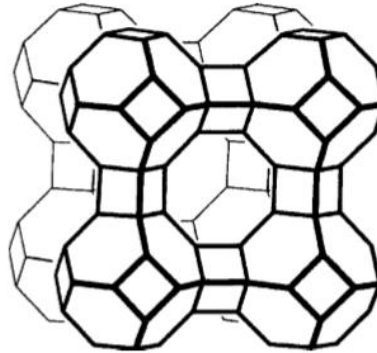
Şabazit yapısı $1\text{Ca}_6^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{40}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\text{-CHA}$ şeklindedir. Şabazit yapısı 3-D 8 halkalı kanal sistemine sahiptir. $(\text{Ca}, \text{Na})_2 (\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) 6\text{H}_2\text{O}$ yapısındadır (Şekil 2.13) [84].



Şekil 2.13 Şabazit kafes yapısının gösterimi

2.4.2.2 Linde Tip A (LTA)

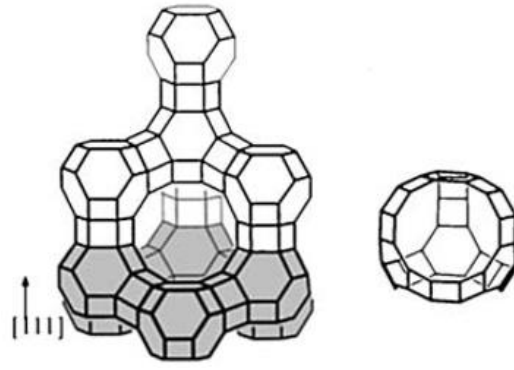
Linde Tip A yapısı $1\text{Na}_{12}^+(\text{H}_2\text{O})_{27}18[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\text{-LTA}$ şeklindedir. Genel olarak LTA tipi zeolitin Si/Al oranı 1,0'dir (Şekil 2.14) [84].



Şekil 2.14 LTA tip zeolitin kafes yapısının gösterimi

2.4.2.3 Faujasit (FAU)

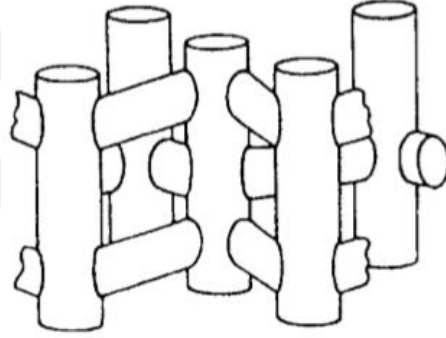
Faujasit yapısı $1(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_29(\text{H}_2\text{O})_{240}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}]\text{-FAU}$ şeklindedir. Zeolit X ve Y Faujasit yapısına sahip zeolitlerdendir. Genellikle, X tipi zeolit 1,0 ile 1,5 arasında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranına sahiptir. Y tipi zeolitin ise $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3,0'ten fazladır. FAU tip zeolitler geniş gözenekleri, 12 halkalı açılabilir gözenekleri ve 3-D kanal sistemleriyle katalitik uygulamalarda önemli bir yere sahiptirler (Şekil 2.15) [84].



Şekil 2.15 Faujasit tip zeolitin kafes yapısının gösterimi

2.4.2.4 ZSM-5 (MFI)

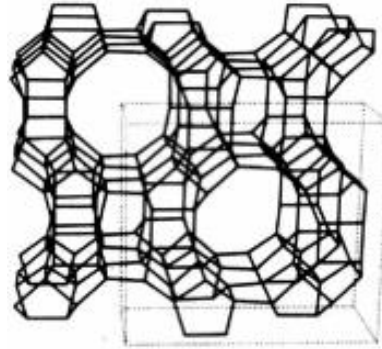
ZSM-5 yapısı $|\text{Na}_n^+(\text{H}_2\text{O})_{16}| [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}]$ -MFI ($n < 27$) şeklindedir. Her bir ünite de bulunan Al atomu sayısı 0 ile 27 arasında değişmektedir (Şekil 2.16) [84].



Şekil 2.16 ZSM-5'in kanal yapısının gösterimi

2.4.2.5 Mordenit (MOR)

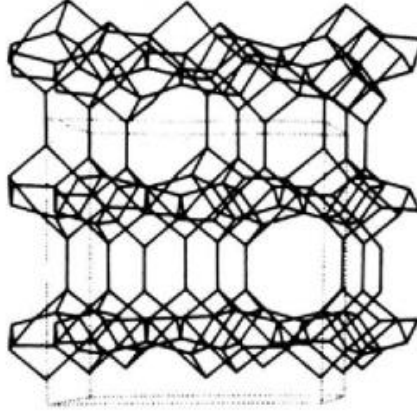
Mordenit'in yapısı $|\text{Na}_8^+(\text{H}_2\text{O})_{24}| [\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_96]$ -MOR şeklindedir. Yapısında 12 ve 8 halkalı kanallar bulunmaktadır (Şekil 2.17) [84].



Şekil 2.17 Mordenit yapısı ve T12 zincir formunun gösterimi

2.4.2.6 Höylandit (HEU)

Höylandit'in yapısı $(Ca,Na)_{2-3}Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}.12H_2O$ şeklindedir. HEU'nun yapısında bulunan Si/Al oranı 4,0'ten azdır ( ekil 2.18) [90].



Şekil 2.18 HEU yapısının gösterimi

2.4.3 Zeolitlerin Kullanım Alanları

Uluslararası Zeolit Birliği Yapı Komisyonunun (IZA-SC) raporuna göre  u zamana kadar 40 tanesi doğal yollardan olu mak üzere 200'den fazla zeolit kayıtlara geçmiştir. Son 50 yıldır da doğal zeolitlerden yeni zeolit türlerinin de ticari olarak üretimleri gittikçe artmaktadır [89].

Zeolitler çok geniş bir kullanım alanına sahiptirler ve bunların başında; adsorban, katalizör ve iyon değiştirici olarak kullanılmaları gelmektedir. Bunların yanı sıra uzay araştırmalarında, madencilik ve metalürjide, enerji alanında, medikal uygulamalarda, inşaat sektöründe, tarım ve hayvancılıkta, deterjan sanayinde ve kirlilik kontrolü gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar. Son yıllarda radyoaktif maddelerin uzaklaştırılmasında iyon değiştirici olarak nükleer enerji santrallerinde oldukça önemli bir kaynak olarak kullanılmaktadırlar. Giderek artan çevresel kirleticilerin büyük bir tehdit oluşturduğu bir dünyada zeolitler " evre dostu" malzemeler olarak artan ilgiye sahiptirler.   me sularının arıtılmasından, soluduğumuz havadaki kirleticilerin tutulmasına kadar pek çok alanda zeolitler kendilerine özgü kristal yapısı kaynaklı fiziksel ve kimyasal özellikleri ile küresel çevresel tehditlerin kontrol altında tutulmasına büyük katkı sağlamaktadırlar [93].

2.4.3.1 Adsorban Olarak Kullanımları

Zeolitler küçük polar bileşiklerin veya kutuplaşabilir moleküllerin saflaştırılması veya ayrılmasında kullanılmaktadırlar. Tablo 2.13'te ticari adsorban olarak kullanılan zeolitlere ait uygulamalar özetlenmiştir [92].

Tablo 2.13 Zeolitlerin adsorban olarak kullanılmaları

	Uygulama	İşlem
Saflaştırma	Kurutma	Doğal gaz (LNG dahil), kraking gazı, izole edilmiş camlar, soğutucular
	CO ₂ 'in Uzaklaştırma	Doğal gaz, baca gazı (CO ₂ +NO ₂)
	Kükürtlü Bileşiklerin Uzaklaştırılması	Doğal gaz ve sıvılaştırılmış petrol gazlarının yumuşatılması
	Kirlilik Kontrolü	Hg, NO _x ve SO _x 'in uzaklaştırılması
	Organik ve İnorganik Bileşiklerin Uzaklaştırılması	Asetik asitten iyodürlü bileşiklerin uzaklaştırılması
	Normal/izo paraffin ayrılması	Parafin
Ayrırma	Ksilen ayrılması	Ksilen
	Olefin ayrılması	Organik çözücülerin ayrılması
	Havadan O ₂ 'nin ayrılması	CO ₂ , SO ₂ ve NH ₃ ayrılması

2.4.3.2 Katalizör Olarak Kullanımları

Asidik özelliklerinden dolayı zeolitler hidrokarbon dönüşümünde kullanılmaktadırlar. Asitliğin yanı sıra, zeolitlerin diğer eşsiz bir özelliği de, kafesler/kanallar içindeki tepkime maddelerinin bir konsantrasyonu ile moleküller arası hidrojen transferi gibi bimoleküler reaksiyonları teşvik etmesidir. Ayrıca zeolitler organik kimyasalların sentezlenmesinde giderek artan uygulama alanları bulmaktadırlar. Zeolit ve zeolit türevi bileşiklerin katalizör olarak kullanılmaları amacıyla pek çok uygulama yapılmış ve patent alınmış olsa da bu zamana kadar bunların ancak ufak bir kısmı ticari proseslerde uygulama alanı bulabilmiştir. Tablo 2.14'te zeolitlerin katalizör olarak kullanıldıkları reaksiyonlar özetlenmiştir [92].

Kimya Endüstrisinde zeolitlerin rafinasyonda katalitik kraking reaksiyonlarında kullanılmaya başlanması petrol sanayisi için devrim niteliğinde bir gelişme olmuştur. Endüstri dünyasına yapılan bu başarılı girişle zeolitler sonraki yıllarda petrol alanında hızlı bir şekilde pek çok uygulamada kullanılmışlardır. Ancak, tüm dünyaya bakıldığında zeolitlerin katalizör olarak kullanım hacimlerinin istenilen düzeyin çok gerisinde olduğu görülmektedir. Kraking reaksiyonlarında en çok

kullanılan zeolit, Faujasit yapısındaki Zeolit Y ve MFI yapısındaki ZSM-5'tir. Zeolitler kendilerine özgü olan kafes yapıları sayesinde sadece küçük molekülü hidrokarbonların kafesten içeriye girmesine izin vermekte ve bu sayede katalizör olarak kullanılmaktadırlar [94], [95].

Tablo 2.14 Zeolitlerin katalizör olarak kullanıldıkları reaksiyonlar

Reaksiyon tipi	Katalizör reaksiyonları	
	İnorganik Reaksiyonlar	H ₂ S oksidasyonu, NH ₃ 'ün NO'ya indirgenmesi, CO'nun indirgenme ve yükseltgenmesi, CO ₂ hidrojenasyonu
	Organik Reaksiyonlar	Aromatikleştirme, Aldol kondenzasyonu, alkilleme, Beckman düzenlenmesi, Kiral hidrojenasyon, Klorlu aromatiklerin klorunun uzaklaştırılması, difenilmetanın klorlanması
	Hidrokarbon Dönüşümü	Alkilleme, Kraming, Hidrokraking, İzomerizasyon, Dehidrasyon, Epoksitleme, Friedel-Craft Reaksiyonları, Sınnamil alkol ile butilfenolün alkilenmesi, Fischer-Tropsch Reaksiyonu, CO hidrojenasyonu, Metanlama, Heck reaksiyonları

2.4.3.3 İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

Zeolitler iyon değiştirici olarak en çok deterjan endüstrisinde suyun yumuşatılmasında kullanılmaktadırlar. Ca²⁺ iyonuna Zeolit A'nın seçici olması ona eşsiz bir özellik vermektedir. Doğal zeolitler radyoaktif atıklardan iyon değişimi ile Cs²⁺ ve Sr²⁺ radyoizotoplarının uzaklaştırılması, ağır metallerin (Fe, Pb, Cd, Zn vd.) asit maden drenajından uzaklaştırılması gibi Tablo 2.15'te özetlenen pek çok farklı uygulama alanına sahiptirler [92], [96], [97].

Tablo 2.15 Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımları

Uygulamalar	Avantajları
Cs ²⁺ ve Sr ²⁺ radyoizotoplarının uzaklaştırılması (LINDE AW-500, Morenit, Klinoptilolit)	Radyasyona karşı kararlıdır, düşük çözünürlük, boyutsal kararlılık, yüksek seçicilik
Atık sulardan NH ₄ ⁺ 'un uzaklaştırılması (LINDE F, LINDE W, Klinoptilolit)	NH ₄ ⁺ seçici katyonlar
Deterjan Yapıcı Zeolit A, Zeolit X (ZB-100, ZB-300)	Seçici değiştirmeye Ca ²⁺ ve Mg ²⁺ 'un uzaklaştırılması, çevresel kirlilik sorunu oluşturmaz

Tablo 2.15 Zeolitlerin iyon değiştirici olarak kullanımları (devamı)

Uygulamalar	Avantajları
Radyoaktif atık depolama	Cs^{2+} ve Sr^{2+} uzaklaştırılmasına benzer
Su ürünleri (AW-500, Klinoptilolit)	NH_4^+ , Fe, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn çözeltilerinin adsorblanması
Yapay böbrek diyalizat çözeltisinin rejenerasyonu	NH_4^+ seçici
Metal uzaklaştırılması ve geri kazanımı	Çeşitli metaller için oldukça seçicidir
İyon değiştirici gübreler	Topraktaki besin öğeleri ile NH_4^+ ve K^+ 'un kontrollü değişimi

2.4.3.4 Zeolitlerin Diğer Kullanım Alanları

Yukarıda özetlenen kullanım alanları dışında zeolitler, bu günlerde, katı asit katalizörleri olarak rafinasyonda, petrokimyada [98], çevresel kirleticilerin kontrolünde [99], [100], sağlıkta [101], biyo-yakıt ve biyokimyasalların sentezinde [102], [103], adsorpsiyonda [104], sensörlerde, fotokimyasal organik dönüştürücülerde, güneş enerjisinin dönüştürülmesinde, kötü kokuların uzaklaştırılmasında, plastik katkı maddelerinde [92] ambalajlamada, kağıt sanayide, kozmetik ürünlerde, yapı malzemelerinde, tekstil ürünlerinde ve banyo mutfak eşyalarında [105] yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar.

2.4.4 Gözenekli Malzemeler

Gözenekli malzemeler hem organik (polimer köpük, kemik vb.) hem de inorganik (silika aerogel vb.) yapıda rastgele mikroyapılara sahip malzemelerdir. Gözenekli malzemeler farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. İlki yapıldıkları malzemelerin cinsine göre sınıflandırılmalarıdır. Örneğin; organik (polimerik köpük) veya inorganik (metalik ve seramik köpükler veya silika aerojeller). Diğer sınıflandırmada gözenekli malzemeler üretim proseslerine göre doğal yollardan elde edilen (örneğin; gözenekli kemik veya sünger), insan yapımı (polimer, metal veya seramik köpükler) olan ve aerojeller gibi difüzyon esaslı malzemeler olarak ayrılmaktadırlar. Üçüncü olası sınıflandırma gözenekli malzemelerin sahip oldukları morfolojik yapılarına göre ayrılmalarıdır [106].

Gözenekli malzemeler enerji saklanması ve çevre korunmasında kullanılmalarının yanı sıra katalizör, ayırma, sensör, yalıtkan, kromatografik dolgu maddesi olarak pek çok farklı alanda kullanılmaktadırlar [107].

Gözenekli malzemelerin gözeneklerinin görünüşleri birbirine benzerlik gösterse de boyutları ve geometrileri farklılık gösterebilmektedir. Bu yüzden gözenekli malzemeleri gözenek boyutlarına göre sınıflandırma önemli hale gelmektedir. Literatürde gözenekli malzemelerin gözenek boyutlarına göre sınıflandırıldığı pek çok çalışma bulunmaktadır. Tablo 2.16'da en çok kullanılan sınıflandırma şekli özetlenmiştir.

Tablo 2.16 En çok kullanılan gözenek boyutu sınıflandırması [105]

		Gözenek Tipleri (nm)					
		Makro	Mezo	Mikro	Süpermikro	Ultramikro	Mikroa ltı
Sınıflandırma	IUPAC	>50	2<d<50	<2	0,35	<0,7	<0,4
	Dubinin	>0,5	0,5>d>0.9	<0,86	0,9>d>0,86	-	-
	Cheremskoj	>2.000	-	2.000>d >200	-	<0,5	<200
	Kodikara	0,01	-	10 ⁷ ÷3	25÷10 ³	<3÷4	-

İstenilen özelliklere sahip mezoporöz yapıli zeolitlerin sentezlenmesine yönelik araştırmalar son 25 yıldır artan bir ilgiyle devam etmektedir. Mezoporöz malzemelerin sentezlerinin karmaşık ve yapılarının bükölgen olması araştırmacılar için yeni malzemelerin keşfedilmesine büyük olanak sağlamaktadır. Tablo 2.16'da görölceği gibi IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekli katılar gözenek boyutlarına göre üç ana kategoriye ayrılmaktadırlar; mikropor (<2 nm), mezopor (2~50 nm) ve makropor (>50 nm). Katıların difraksiyon karakteristiklerine göre gözenekli malzemeler amorf, alt-kristal ve kristal olmak üzere üç gruba ayrılmaktadırlar. Amorf katılar herhangi bir difraksiyon piki vermezler. Alt-kristaller de yine difraksiyon piki vermezler veya çok az sayıda geniş pikler verirler. Ancak kristal katılar, kristalografik sistem ve simetrilerini temsil eden karakteristik pikler verirler. Silika jel ve alümina gibi amorf ve alt-kristal yapıdaki gözenekli malzemeler uzun yıllardan beri çeşitli kimya endüstrilerinde kullanılmaktadırlar. Amorf malzemelerin yapılarında bulunan kanallar ve gözenekler düzensiz ve gözenek boyut dağılımları genişken, alt-kristal malzemelerin kanalları ve gözenekleri çok

sayıda ve oldukça düzenlidir. Kristal gözenekli malzemeler, kristal ve düzenli yapıları ile belirlenen kanal ve gözenekleriyle oldukça dar gözenek boyut dağılımı gösterirler. Gözenekli malzemeler açık yapıları ve yüksek yüzey alanları sebebiyle katalizör ve adsorban olarak çok geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Zeolitler kristal mikrogözenekli malzemeler sınıfındadır ve kataliz, adsorpsiyon, ayrılma, çevre kontrolü, biyoteknoloji, fonksiyonel malzemeler gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadırlar.

Tüm sentetik mezopor ve makropor silikalar geleneksel yöntemlerle sentezlenmektedirler. Ancak hazırlık işlemlerinin kontrolü oldukça zordur. Bazı zeolitler dealüminasyon reaksiyonu sonrasında mezopor yapısındadırlar ancak gözeneklerinin sayısını ve boyutlarını kontrol edebilmek yine oldukça zordur.

İlk kez 1970'li yıllarda düzenli mezopor materyallerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Japon bir araştırma grubu 1990 yılında M41S ismini verdikleri mezopor silika türevi bir malzeme sentezlemişlerdir. Bu zeolitin sentezlenmesinde bir molekül veya kation şablon olarak kullanılmıştır. Böylelikle miseller mezopor malzemelerin sentezlenmesinde şablon olarak ilk kez kullanılmışlardır. Bu buluş moleküler elek araştırmaları için adeta bir dönüm noktası olmuştur. Bu büyük başarı 70'li yıllardaki ZSM-5 sentezi ile yarışır nitelikte bir buluş olmuştur. Bu iki başarılı sentezin ortak özellikleri, ikisinde de gözenek (veya kanal) boyutunun ve şeklinin kontrol edilebilir olmasıdır [84], [108].

2.4.4.1 Sentez Yöntemleri

Mezopor materyallerin genel sentez yöntemi farklı sıcaklık ve sulu çözeltilerdeki reaksiyonlarına dayanmaktadır. Isıtma yöntemlerinde normal fırınlar veya mikrodalga fırınlar kullanılmaktadır. Genellikle oluşan kristaller daha küçüktür ve düzenli partiküller daha fazladır. Mezoporöz malzeme sentezinde sentezi etkileyen pek çok parametre bulunmaktadır. Esas parametreler; inorganik duvar bileşenleri ve onların olası kristalizasyonu, inorganik başlangıç maddeleri ve onların hidroliz ve kondenzasyon kinetikleri, yüzey aktif madde tipi (kationik, anyonik ve noniyonik) ve yapısı, yüzey aktif maddenin konsantrasyonu, reaktantın kompozisyonu ve oranı, ortamın pH'ı, reaksiyon sıcaklığı, sentez süresi, katkı maddeleri (tuzlar, organik

moleküller), reaktantların eklenme prosedürü, çözücü, sentez metodu, sentez sonrası uygulama, şablonun uzaklaştırılma yöntemidir [84].

2.4.4.2 Hiyerarşik Zeolitler

Zeolitler kimya ve rafinasyon alanlarında sıklıkla kullanılan heterojen katalizörlerdir. Bu kristal yapılı mikroporöz alüminasilikatlar hidrokraking ve akışkan katalitik kraking reaksiyonlarında kuvvetli Bronsted asidi özelliği göstermektedirler. Ancak, mikroporlar difüzyonda kısıtlamalara ve reaksiyonlarda istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Sonradan bu fenomenanın üstesinden gelebilmek için zeolitlere “hiyerarşik zeolitler” adı verilmiştir. Bu tip zeolitler yapılarının bir kısmının dealüminasyona ve/veya desilikasyona uğramasıyla iki veya daha fazla gözenekli kısımlar içermektedirler. Bu tip zeolitlere Mordenit, Zeolit Y ve ZSM-5 örnek verilebilmektedir. Son yıllarda bu hiyerarşik zeolitler bilim çevreleri tarafından oldukça fazla ilgi görmektedirler [109]. Bunun üzerine sentez koşullarının ve bu koşulların zeolitlerin özellikleri üzerine olan etkilerinin optimizasyonuna dair yapılacak geniş kapsamlı çalışmalar son derece önemli hale gelmiştir. Hiyerarşik zeolitler şablon kullanılarak veya şablonsuz olmak üzere iki şekilde elde edilebilmektedirler [110]. İlkinde kristalizasyon sırasında şablonla zeolit arasında baştan itibaren etkileşim sağlanırken ikincisinde; daha önceden sentezlenmiş zeolit kristaller içinde mezoporlar oluşturmak üzere dealüminasyona [111] ve/veya desilikasyona [112] uğramaktadırlar.

2.4.5 Zeolitlerin Reaksiyonları

2.4.5.1 Zeolitlerin Dealüminasyonu

Zeolitlerin yapısında bulunan Si/Al miktarı onların termal ve hidrotermal kararlılığı, Bronsted asitlerinin konsantrasyonu ve kuvveti, katalitik aktiviteleri ve seçicilikleri gibi önemli özellikleri üzerinde çok etkilidir. Yapılan çalışmalar sonucunda Si/Al oranının artması ile asidik etkinin azaldığı görülmüştür. Düşük alüminyum konsantrasyonuna sahip zeolitler genellikle termal ve kimyasal olarak kararlıdır ve onların akışkan katalitik kraking reaksiyonlarında asit katalizörü olarak kullanılmaları için avantaj sağlamaktadır. Genelde, zeolitlerin Si/Al yapılarının

belirlenmesinde doğrudan sentezin kısıtlayıcı etkileri vardır. Örneğin; Faujasit tipi zeolitın sentezlenmesi ekonomik olarak kabul edilebilir sürede olmadığı ve Si/Al oranı da 3,0'ten yüksek olduğu için doğrudan sentezlenememektedir. Bu yüzden yüksek silika zeolit Y sentezinde, öncelikle daha önceden sentezlenmiş başlangıç maddesi olan zeolit dealümine edilmektedir [109].

Literatürde yer alan dealüminasyon yöntemleri genellikle buhar fazında, termal uygulamalarla, çoğunlukla da su buharıyla veya asit çözeltisi veya hidrotermal uygulamalarla gerçekleşmektedir. Ancak, zeolit yapısının dealümine edilmesi bazen yapının parçalanmasına da yol açabilmektedir. Asidik düşük silika içerikli zeolitler termal uygulamalara karşı ve hatta ılıman hidrotermal uygulamalarda çeşitli buhar basınçları altında dahi kararlı değildirler ve bu da kristal yapılarının bozunmasına yol açmaktadır [113], [114].

Asidin kuvveti ile dealüminasyonun derecesi ve zeolit oyukları içerisinde kalan kısımların sayısı kristallerin boyutlarından etkilenmektedir. Yani dealüminasyon reaksiyonu kristalitenin bir kısmının kaybolması ile ilişkilidir. Ancak, araştırmalar sonucunda alüminyumca zengin zeolitlerin dealüminasyonunun kristal yapının kararlılığını azalttığı bulunmuştur. Başka bir çalışmada Mishin ve ekibi [115] Na-Mordenit'e benzer şekilde Faujasit tip zeolitın mineral asitlerle muamele edilmesi sonucunda yapının büyük bir kısmının bozunmaya uğradığını tespit etmişlerdir.

2.4.5.2 Zeolitlerin Desilikasyonu

Zeolitlerin yapılarından silisyumun çıkarılmasına yönelik çalışmaları ilk kez 1980'lerin sonlarına doğru Aouali ve çalışma arkadaşları [116] 80 °C'de farklı pH'larda bazik çözeltiler kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonrasında dealümine edilmiş Faujasit Y zeolitinin pH 12'nin üzerindeki bazik koşullardaki reaksiyonu sonrasında yapıdan silisyumların ayrılması ile Si/Al oranının azaldığı gözlenmiştir.

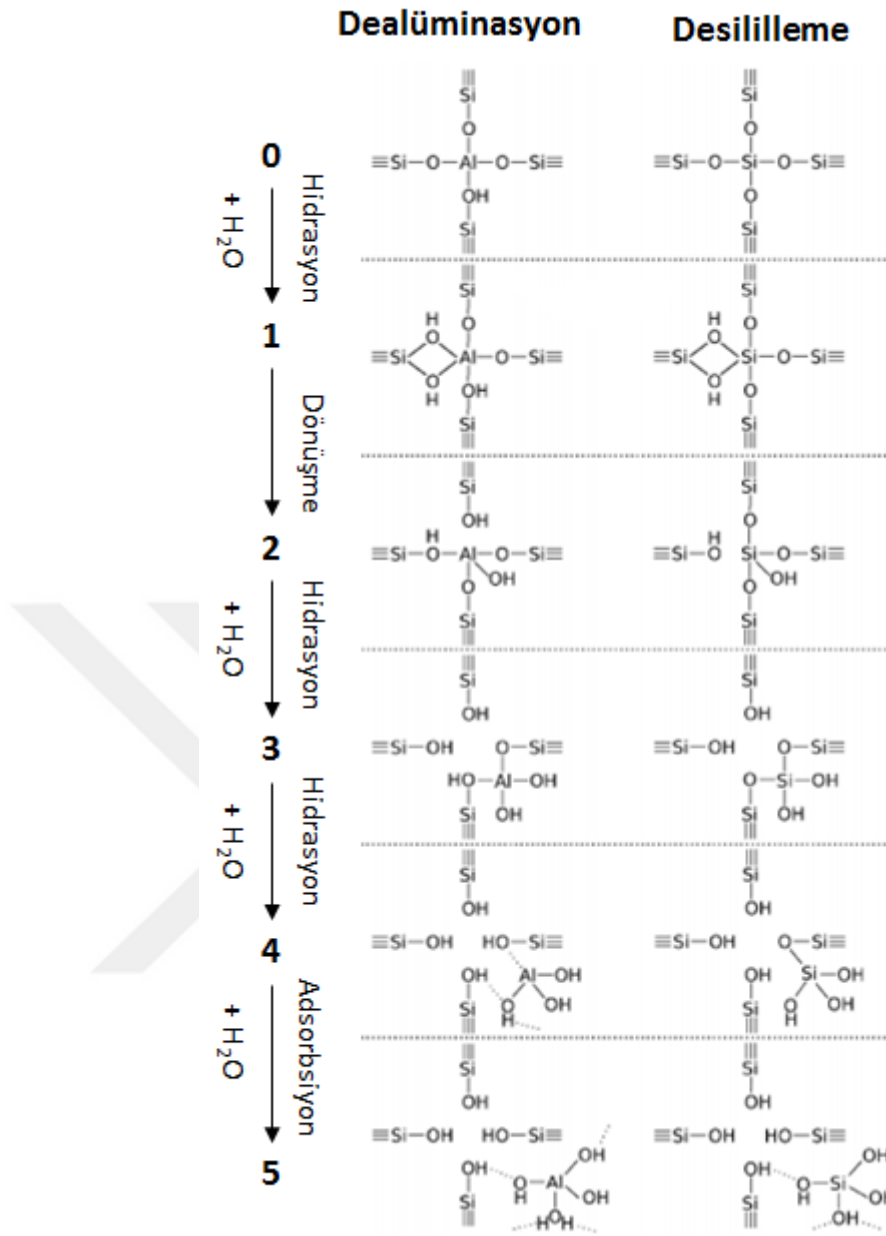
Zeolit Na-Y, Na-X ve ZSM-5'in desilikasyonu sonucu yapıdan silisyumların ayrılmasından sonra yapıda ve kristaliniteye çok önemli değişikliklerin olmadığı gözlemlenmiştir. Farklı konsantrasyondaki bazik çözeltilerin, sıcaklığın ve reaksiyon

süresinin farklı zeolitler (ZSM-5, ZSM-12, Beta, hiyerarşik Y zeolit, MOR) ile muamele edildiği diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Prensip olarak desilikasyon reaksiyonu dealüminasyona benzer şekilde gerçekleştirilmektedir. Dealüminasyonla desilikasyon arasındaki en temel farklılık reaksiyonun bazik koşullarda gerçekleştirilmesidir. Genellikle bir zeolit yapısı alüminyumdan daha fazla oranda silisyum içermektedir ve bu silisyumların uzaklaştırılmasıyla mikroporlar ve mezoporlar arası etkileşimin yaratılması çok daha kolay hale gelmektedir. Groen ve arkadaşları [117] bazik ortamda MFI tipi zeolitin desilikasyonunun optimum koşullarını araştırmışlardır. Çalışmalar sonucunda optimum Si/Al oranının 20-50 arasında ve mezoporların gözenek boyutlarının 5-20 nm arasında olduğunu belirtmişlerdir.

Sonraki yıllarda, Pérez-Ramirez ve grubu [118] zeolitlerin desilikasyonunda reaksiyon sonrası ilave uygulamalar gerçekleştirmişlerdir. Bu ilave uygulamalar olmadan MFI tipi zeolitlerin sadece NaOH ile muamele edilmesi sonucunda Si/Al oranı 25-50 arasında bulunurken, reaksiyon sonrası HCl asidi eklendiğinde Si/Al oranının 10-20 arasında olduğu gözlenmiştir. NaOH ile reaksiyon sonrasında PDA eklenmesiyle de Si/Al oranının 100-∞ arasında değişebildiği tespit edilmiştir.

Şekil 2.19'da dealüminasyona (solda) ve desilikasyona (sağda) ait reaksiyon basamakları gösterilmektedir. Şekilde kovalent bağlar ($\equiv$) ile hidrojen bağları ise ($\cdots$) ile temsil edilmiştir.



Şekil 2.19 Dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyon basamaklarının gösterimi [117]

2.5 Deneysel Tasarım

Bilimsel araştırmaların etkinliğini artırabilmek için çalışmalarda kullanılan atıkların ve maliyetin azaltılması gerekmektedir. Bu da her geçen gün araştırmacıların en az deneysel çalışma ile en fazla güvenilir bilgiye ulaşabilmeleri için daha akılcı deneysel çalışmalar yapmalarını gerektirmektedir [119].

Kemometri; matematik, istatistik ve genel mantığı kullanan kimyasal bir disiplindir. Kemometri ile; optimum deneysel çalışmalar seçilir veya dizayn edilir, kimyasal verilerin analiz edilmesiyle en yüksek seviyede kimyasal bilgi edinilmiş olur ve kimyasal sistemler hakkında bilgi sahibi olunur. Kemometrinin temel amacı ürün veya sistemlerin kalitelerinin geliştirilmesi veya arttırılması veya optimize edilmesi veya gözlenmesi ve kontrol edilmesidir [120].

Deneysel tasarım ile genellikle; deney sonuçlarını etkileyebilecek faktörler/değişkenler belirlenir, bunun dışında kontrol edilemeyen değişkenlerin etkisini en aza indirecek deneyler tasarlanır ve belirlenen değişkenlerin sistem üzerine olan etkilerini belirleyebilmek ve değerlendirmek amacıyla istatistiksel analizler yapılır [121].

Dikkatli bir tasarım ve deneysel çalışma ile bir tepkiyi veya çıktı değişkenini onu etkileyen bir dizi belirleyicinin veya girdi değişkeninin seviyesine bağlama amaçlanmaktadır [122].

Deneysel tasarımda prosesler bağımlı ve bağımsız değişkenlerden oluşmaktadır. Bağımlı değişkenler ile tepki veya çıktı, bağımsız değişkenler ile parametre veya faktör kastedilmektedir. Deneysel tasarım özellikle endüstriyel çalışmalarda daha az çalışma ve dolayısıyla daha az maliyetle problem çözümlenmesinde kullanılmaktadır. Tepki ile değişkenler arasındaki ilişki ancak değişkenlerin uygun bir şekilde seçilmesi ile mümkündür [123].

Yapılan deneyler sonucunda doğru sonuç elde edilebilmesi için öncelikle sonuca etki edebilecek değişkenlerin doğru olarak belirlenmesi ve bu değişkenlerin mümkünse kontrol altına alınması gerekmektedir. Deney sonucuna etki edecek değişkenlerin sayısal değerleri belirlenirken elde edilecek cevapların en üst değerde olması istenir. Bu değerlere optimum değerler denilir ve bu değerlerin belirlenebilmesi için yapılan tüm çalışmalara optimizasyon denilir. Optimizasyon çalışmalarında deneysel tasarım yaklaşımının kullanılması sayesinde daha az sayıda deney ile optimum koşullar belirlenmiş olur. Bu da zamandan tasarruf sağlanmasının yanı sıra değişkenlerin etkileşimlerini de göz önünde bulundurduğu için klasik optimizasyon yöntemlerine göre daha doğru sonuçlar elde edilmesini

sağlamaktadır. Deneyisel tasarım yaklaşımı tarama ve optimizasyon olmak üzere iki farklı amaçla kullanılmaktadır [124].

2.5.1 Tarama Tasarımları

Deneyler üzerinde etkili değişkenleri belirleyebilmek için tarama tasarımları kullanılmaktadır. Tarama tasarımlarında bütün değişkenler genellikle 2 seviyede seçilir ve bu değişkenler aynı anda değiştirilerek cevaplar elde edilir. Elde edilen cevaplar doğrultusunda bir takım istatistiksel hesaplamalar yapılarak deney sonuçları üzerinde etkili değişkenler önem sıralarına ve etkilerine göre belirlenmiş olur.

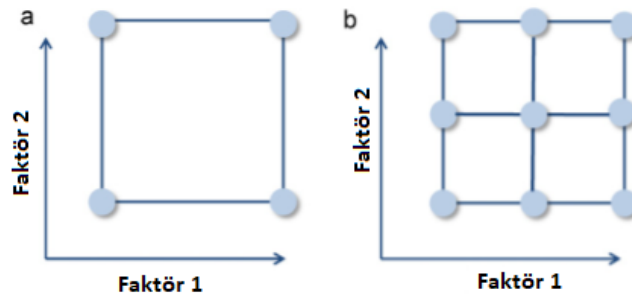
Tarama tasarım yöntemlerinde en çok kullanılan tasarımlar; Faktöriyel Tasarım ve Plackett-Burman Tasarımıdır.

2.5.1.1 Faktöriyel Tasarım

Faktöriyel tasarımla deneyi etkileyen değişkenlerin iki ya da daha fazla seviyesinde cevap üzerindeki etkileri incelenir. Faktöriyel tasarım; tam faktöriyel ve kısmi faktöriyel tasarım olmak üzere ikiye ayrılır.

Tam Faktöriyel Tasarım

Tam faktöriyel tasarım sonuç üzerine etki eden değişkenlerin neler olduğu ve ne kadar etkili olduğunu anlamak amacıyla kullanılan iki seviyeli bir tarama tasarımıdır. Eğer k kadar değişken var ise 2^k kadar deneye ihtiyaç vardır. Tam faktöriyel tasarım, tasarlanmış seviyelerdeki faktörlerin tüm olası kombinasyonlarını içermektedir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 2-seviyeli, 2-değişkenli (a) ve 2-seviyeli, 3-değişkenli (b) tam faktöriyel tasarımların gösterimi

Kısmi Faktöriyel Tasarım

Kısmi faktöriyel tasarım, tam faktöriyel tasarımın alt kümelerini içermektedir. Tam faktöriyel tasarımda değişken sayısının (k) artmasıyla ortaya çıkan deney sayısının çokluğu kısmi faktöriyel tasarımla azaltılabilmektedir. Kısmi faktöriyel tasarımda deney sayısı 2^{k-p} formülü ile hesaplanır. Deney sayısı, p sayısı kadar bir azalma gösterir. Deney sayısının azaldığı kısmi faktöriyel tasarımla değişkenlerin birbirleriyle olan etkileşimleri incelenemez.

Plackett-Burman Tasarımları

Plackett-Burman tasarımları validasyon çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sisteme etki eden değişkenlerin sayısının çok olduğu, buna bağlı olarak deney sayısının arttığı çalışmalarda faktöriyel tasarımdan yararlanmak çok avantajlı olmamaktadır. Bu tip durumlarda sistem üzerinde etkili değişkenleri belirleyebilmek için Plackett-Burman tasarımlarından faydalanılmaktadır. Bu tasarımın dezavantajı tasarım ile değişkenler arasındaki etkileşimin incelenememesidir. Plackett-Burman tasarımında deney sayısı $4n$, değişken sayısı $4n-1$ ile ifade edilmektedir. “+”lar değişkenlerin maksimum seviyesini “-”ler ise değişkenlerin minimum seviyesini göstermektedir (Tablo 2.17).

Tablo 2.17 Plackett-Burman faktöriyel tasarımında değişkenlerin gösterimi

Değişkenler ($4n$)	Deney Sayısı ($4n-1$)	Değişkenlerin Kodlanması
4-7	8	+++--+
8-11	12	+++++---
12-15	16	++++-++-+-
16-19	20	++++++-+--
20-23	24	++++++-+--
32-35	36	++++++-+--

2.5.2 Optimizasyon Tasarımları

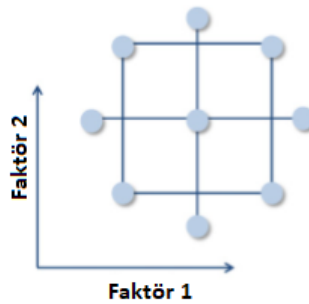
İki seviyeli faktöriyel tasarımlar ile her bir değişkenin etkileri genel olarak incelenerek önemli değişkenler belirlendikten sonra optimum değerlerin bulunması gerekmektedir. Optimizasyona deneysel sonucu etkileyen değişkenlerin optimum değerlerini bulmak ve her bir değişkenin sonuç üzerine etkisini gösteren

matematiksel bir modelini oluşturmak için başvurulmaktadır. Optimizasyon ile tekrarlanan deney sayısı, parabolik etkiler ve değişkenler arasındaki etkileşimler hesaplanabilmektedir.

Sıklıkla kullanılan optimizasyon tasarımları; merkezi kompozit tasarım, Box-Behnken, Doehlert, D-optimal, G-optimal ve karışık tasarımlardır [119]. Mühendislik ve gıda gibi alanlarda deneyler sonucunda elde edilen verilerin doğru yorumlanmasında, sistemin nasıl çalıştığına yönelik bilgi sahibi olunmasında, yeni bir sürecin tasarlanmasında veya var olanın geliştirilmesinde Cevap Yüzey Metodolojisi (CYM) sıklıkla kullanılmaktadır. Her geçen gün artan bir şekilde kromatografik çalışmalarda da deneysel tasarım yöntemlerinin kullanımı artmaktadır. Araştırmacılar kromatografik çalışmalarda metot validasyonundaki sağlamlık çalışmalarında ve metot geliştirme çalışmalarında sisteme etki eden değişkenlerin optimum değerlerinin bulunmasında CYM'den faydalanmaktadır [125].

2.5.2.1 Merkezi Kompozit Tasarım

Bu tasarım analitik kimya uygulamalarında sıklıkla kullanılmakta olup faktöriyel tasarım noktalarına yıldız ve merkez noktalarının ilave edilmesiyle elde edilmektedir. Toplam deney sayısı $2^k + 2k + m + r$ formülü ile belirlenmektedir. k: değişken sayısı, m: merkez nokta, r: merkezdeki tekrar sayısını ifade etmektedir (Şekil 2.21).

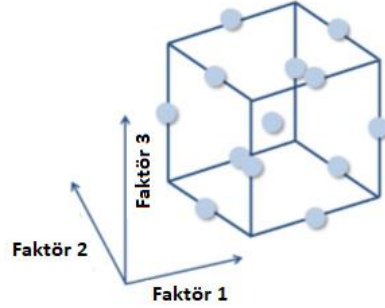


Şekil 2.21 2-değişkenli merkezi kompozit tasarımın gösterimi

2.5.2.2 Box-Behnken Tasarımı (BBD)

Box-Behnken tasarımları her geçen gün diğer faktöriyel tasarımlara alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır. İlk kez 1960 yılında Box ve Behnken, kendi isimlerini

verdikleri ikinci dereceden model parametrelerinin tahminlenmesinde kullanılan en az üç değişkenli ve üç seviyeli tasarımı geliştirmişlerdir. Bu tasarımın avantajlarından birisi de küresel bir tasarım olması ve sadece üç seviyede veriler içermesidir [126]. Merkezi kompozit tasarıma göre daha avantajlı ve daha basit bir tasarımıdır. Optimum değer orta nokta olarak seçilebiliyorsa ve değişken sayısı en az üç ise Box-Behnken faktöriyel tasarımı kullanmak uygundur (Şekil 2.22).



Şekil 2.22 3-değişkenli Box-Behnken faktöriyel tasarımının gösterimi

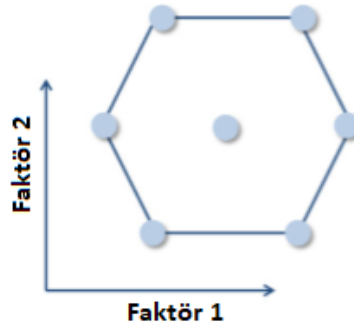
Box-Behnken faktöriyel tasarımına göre üç seviyeli üç değişkenli deneme düzenleri aşağıdaki Tablo 2.18'deki gibidir. Tabloda yer alan “-1” minimum seviyedeki değişkeni, “0” orta seviyedeki değişkeni ve “+1” maksimum seviyedeki değişkeni ifade etmektedir. A, B, ve C ise sisteme etki eden değişkenleri göstermektedir [127].

Tablo 2.18 3-seviyeli, 3-değişkenli Box-Behnken faktöriyel tasarımı deneme düzeni

No	A	B	C
1	-1	-1	0
2	1	-1	0
3	-1	1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	1	0	-1
7	-1	0	1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	1	-1
11	0	-1	1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

2.5.2.3 Doehlert Tasarımı

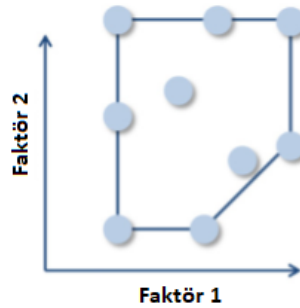
Doehlert tasarımları, değişkenler için farklı seviyelerin kullanılabildiği tasarımlardır. Merkezi kompozit tasarımdan ve Box-Behnken'den farklı olarak, farklı değişkenler için farklı tahmin nitelikleri vermektedir. Bu sayede daha önemli değişkenler farklı seviyelerde de ölçülebilmektedirler (Şekil 2.23) [119]. Ancak Doehlert tasarımı Merkezi Kompozit ve Box-Behnken tasarımları gibi döndürülebilir değildir.



Şekil 2.23 2-değişkenli Doehlert faktöriyel tasarımının gösterimi

2.5.2.4 D-optimal Tasarım

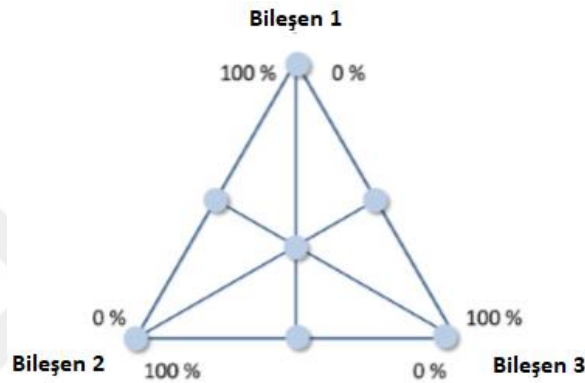
Eğer deneysel tasarımlarda kullanılacak sisteme etki eden değişkenlerin net olarak belirlenmesi mümkün değilse veya gerçekleştirilecek deneysel çalışmaların toplam sayısında kısıtlamalar söz konusu ise D-optimal tasarımın kullanılması son derece etkili olmaktadır. D-optimal tasarım ile tasarım noktalarının optimal dağılımı hesaplanabilmektedir (Şekil 2.24) [119].



Şekil 2.24 2-değişkenli Doehlert faktöriyel tasarımının gösterimi

2.5.2.5 Karışım Tasarımları

Tüm bu faktöriyel tasarımların dışında özel tasarım yöntemlerinden olan karışım tasarım yöntemleri de bulunmaktadır. Değişkenler toplamının sabit değerlerde olduğu durumlarda bu yöntem kullanılabilir. Örneğin kromatografik analizlerde karışım halinde dahi olsa hareketli fazın bileşimi her zaman %100'dür. Karışımı oluşturan çözeltilerden birinin oranı değiştirilerek diğerleri sabit tutulur ancak toplam bileşim %100'ü yine geçmemektedir. Bu tip durumlarda bu tasarım yöntemi kullanılabilir (Şekil 2.25) [119].



Şekil 2.25 Toplam değeri %100 olan üç bileşenli bir sistemin karışık faktöriyel tasarımının gösterimi

2.5.3 Çoklu Cevap Optimizasyonu

Analitik kimyada optimizasyon işlemi olası en iyi cevabın üretilerek her bir değişkenin belirlendiği kritik bir işlemdir. Bu bağlamda, çok değişkenli tasarım deneyleri (Design of Experiment-DOE) daha az zaman, çaba ve kaynak gerektirmesinden dolayı oldukça önemlidir. DOE ve CYM bir prosesin oluşturulması, geliştirilmesi ve optimize edilmesinde kullanılmaktadır.

Optimizasyon prosedürü birden fazla olduğunda her birini ayrı ayrı optimize etmek mümkün değildir. Bir prosedürün veya analitik metodun optimizasyonunda genel çözüm en uygun cevapları içermelidir [128].

1959'dan önce, CYM kullanarak çoklu yanıt değişkenlerinin optimizasyonunun yapılması söz konusu değildi. 1959 yılında Hoerl'in ilk kez çoklu cevap optimizasyonunu geliştirmiştir [129]. Grafik optimizasyonu ve istenebilirlik fonksiyonu olmak üzere çoklu cevap optimizasyonu ikiye ayrılmaktadır [128].

2.5.3.1 Grafik Optimizasyonu

Burada değişken sayısının çok olmadığı her bir cevap için ortak yanıt sayısının tahmin edildiği bir model oluşturulmaktadır. Bu optimizasyon yöntemi iki cevabın optimizasyonunda iki değişken varsa kullanılabilir. Değişken sayısının üç ve daha fazla olduğu durumlarda cevapların yorumlanması zorlaştığı için bu yöntemin uygulanması tercih edilmemektedir [128].

2.5.3.2 Derringer İstenebilirlik Fonksiyonu (DF)

İlk kez 1980 yılında Derringer ve Suich çoklu cevap optimizasyonunun çözümü için istenebilirlik fonksiyonunu geliştirmişler ve bu yöntem özellikle endüstriyel çalışmalarda o günden bu yana sıklıkla kullanılmaktadır [26]. Bu fonksiyon, bir sistem veya ürünün kalitesi üzerinde etkili özelliklerin tamamının kabul edilebilir olmayıp bir tanesinin bile “istenebilirlik” limitleri dışında olduğunda kullanılmaktadır. Derringer’in istenebilirlik fonksiyonu (DF), bir analistin eş zamanlı olarak hem deneysel koşullarını (değişkenleri) bulmasına hem de tüm değerlendirilen değişkenler için en uygun değerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

İstenebilirlik fonksiyonu olan DF değeri her zaman 0 ile 1 arasında değer almaktadır. 1 değeri ideal cevabı ve tamamiyle istenilen değeri temsil etmektedir. DF değeri sıfırdan farklı olduğunda zaman tüm değişkenler eş zamanlı olarak istenilen seviye olarak optimize edilmiş olur. Diğer taraftan; eğer cevaplar istenen düzeyde değilse DF değeri 0 olmaktadır. DF değeri genellikle istenilen cevapların elde edildiği değişken seviyelerinin kombinasyonunu kullanmaktadır.

Çoklu yanıt optimizasyonunun son basamağında, farklı yanıtların, seçilen modelleri kullanarak en uygun değişken kombinasyonlarında alabileceği değerler tahmin edilmektedir. Sonrasında analitik uygulama ile öngörülen modelin uygunluğu karşılaştırılmaktadır.

3.1 Kullanılan Kromatografik Cihazlar ve Ekipmanlar

3.1.1 Kromatografik Cihazlar

Deneyisel çalışmalarda kromatografik cihaz olarak HPLC sistemi (Agilent 1100), sisteme bağlı kuaterner pompa (Agilent, G1311A/USA, serial number DE43630657), otomatik enjektör (Agilent G1367A WPALS/USA, serial number DE50404041), kolon fırını (Agilent, G1316A COLCOM/USA, serial number DE43644342), FLD dedektörü (Agilent 1100 Series, G1321A, serial number DE14904004) ve UV dedektörü (Agilent 1260 Infinity, G1314F/USA, serial number DEABB00154) kullanılmıştır. Gaz kromatografik sistemi olarak Alev İyonlaşma Dedektörlü (Flame Ionization Dedector- FID) Perkin Elmer (Autosystem XL) kullanılmıştır. HPLC kolonu dolum çalışmalarında RESTEK marka CP-Class model kolon dolum cihazı kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan Diğer Cihazlar, Ekipmanlar ve Malzemeler

Deneyisel çalışmalarda kullanılan diğer cihazlar, ekipmanlar ve malzemeler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler

Cihaz Adı	Marka/Model
ATR-FTIR	Thermo/ Nicolet 6700 spectrometer
FT-NIR	Bruker Optics/ MPA
XRD	Shimadzu/ XRD-6000
SEM	JEOL/ JSM-6335F SEM
Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı	Quantachome Instrument/ Nova 4000e
Partikül Boyutu Ölçüm Cihazı	Malvern/ Zetasizer Nano ZS
pH Metre	Hanna Instruments/ Edge
Santrifüj Cihazı	JP Selecta/ Meditronic BL-S
Vakum Etüvü	Nüve/ EV018

Tablo 3.1 Deneylerde kullanılan cihaz ve malzemeler (devamı)

Cihaz Adı	Marka/Model
SPE Vakum Manifold Sistemi	GL Sciences
Azot Uçurma Sistemi	Biotage
Ultrasonik Banyo	Bandelin/ Sonorex
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph/ Hei-Vap Advantage
Reaktör	AGI
Mekanik Karıştırıcı	Heidolph/ Hei-Torque 100
Vorteks Cihazı	VWR
Hassas Terazı	Precisa/ XB 220A
Otomatik Pipet (100 ve 1000 µL)	Eppendorf
Deiyonize Su Sistemi	Millipor/ Milli-Q Plus system
UV ışını kabini	Camag/ UV-Betrachter
Silika jel 60 TLC plakası	Merck
HPLC Kolonu	Phenomenex/ Luna Silica (250mm X 4,6 mm, 5 µm)
Boş SPE Kartuşu	Agilent/ Bond Elute (6 cc ve 12 cc)

3.1.3 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında kullanılan tüm kimyasallar ve markaları Tablo 3.2’de verilmiştir. Deneyler sırasında kullanılan ayçiçek yağı deodorize atığı Konya Şeker (Torku) firması iştiraki Beta Ziraat A.Ş. tarafından tedarik edilmiştir.

Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar ve markaları

Kimyasal Adı	Marka
ZSM-5 Tip Zeolit	Acros Organics
Faujasit X Tip Zeolit G5 XP Powder (ZG-5)	CECA’s Siliporite
DL-α-tokoferol	Supelco
β-sitosterol (75%)	Acros Organics
Hekzan (HPLC kalite)	Carlo Erba Reagents
2-propanol (HPLC kalite)	VWR Chemicals
Diklorometan	VWR Chemicals
Metanol (MeOH)	JT Baker
Etanol (EtOH)	Sigma Aldrich
Aseton	Sigma Aldrich
Hidroklorik Asit (%37) (HCl)	Isolab Chemicals

Tablo 3.2 Kullanılan kimyasallar ve markaları (devamı)

Kimyasal Adı	Marka
Potasyum Hidroksit Pelet (KOH)	Merck
İyot	Merck
Sudan-II	Abcr
5- α -kolestan-3- β -ol	Alfa Aesar
N,O-Bis(trimetilsilil)trifloroasetamid (%98) (BSTFA)	Abcr
Klorotrimetilsilan (TMCS)	Merck
Piridin	Sigma Aldrich
Fenolftaleyn	Sigma Aldrich
Sodyum Sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck
Heptan (HPLC Grade)	Carlo Erba

3.2 Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) Saflaştırılması

Tez çalışmasında, üretim yapan ayçiçek yağı fabrikasının rafinasyon aşamasında açığa çıkan deodorize distilat örneği ile çalışılmıştır. Çalışılan AyDOD'un sabunlaşma sayısı, toplam sterol ve toplam tokoferol içerikleri analiz edilmiştir. Sabunlaşma sayısı bazik koşullardaki esterleştirme reaksiyonunda kullanılacak KOH'in miktarına karar verebilmek için, içerdiği toplam sterol ve toplam tokoferol miktarları ise geri kazanım ve zenginleştirme çalışmaları için tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1'de belirtilmiştir.

3.2.1 Sabunlaşma Sayısı Tayini

ISO 3657 (Animal and vegetable fats and oils – Determination of saponification value) metoduna göre AyDOD sabunlaşma sayısı değeri tayini yapılmıştır. Bu değer 1,0 g yağın sabunlaşması için harcanan KOH'ın mg olarak miktarıdır. Sabunlaşma sayısı değeri yağın molekül ağırlığı ile ilişkilidir ve sabunlaşma eşitliği ile hesaplanır. Sabunlaşma sayısı tespiti çalışmasında özet olarak; erlen içerisine 2,0 g AyDOD numunesi tartılmış üzerine etil alkol içerisinde hazırlanmış 25,0 mL 0,5 M (v/v) potasyum hidroksit çözeltisinden ilave edilmiş ve 1 saat boyunca 80 °C'de kaynatılarak refluks edilmiştir. Çözelti sıcakken 0,5 mL fenolftaleyn indikatörü kullanarak hidroklorik asit ile titre edilerek tespit edilmiştir. Aynı şartlarda aynı miktarda potasyum hidroksit çözeltisi ile boş numune de çalışılmıştır.

Numunede bulunan sabunlaşma sayısı miktarı aşağıdaki eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Sabunlaşma Sayısı = 28 * 0,5 \frac{(T2 - T1)}{w} \quad (3.1)$$

T2= Boş numune için harcanan 0,5 M HCl miktarı (mL)

T1= Numune için harcanan 0,5 M HCl miktarı (mL)

W= Numune miktarı (g)

3.2.2 Toplam Sterol Tayini

0,5 g AyDOD numunesi 10,0 mL hacimli kapaklı tüplere tartılmıştır. Üzerine 1,0 mL iç standart olan 5- α -kolestan-3- β -ol ve 10,0 mL doymuş KOH çözeltisi eklenip vortekslenmiştir. 60 °C'deki su banyosunda her 15 dakikada bir vortekslenerek bir saat boyunca sabunlaşması sağlanmıştır. Sabunlaşma işleminden sonra oda sıcaklığına getirilen tüp içerisine 3,0 mL deiyonize su ve 3,0 mL hekzan ilave edilmiştir. 3 kez 3,0 mL hekzan ile ekstraksiyon yapılmıştır. 10,0 mL hacimli balon jöjeye toplanan ekstraktlar Na₂SO₄ ile kurutulmuş, sonrasında viale 500 μ L bu hazırlanan örnekten pipetlenmiştir. Üzerine 250 μ L piridin ve türevlendirme amacıyla 250 μ L silil karışımı (BSTFA/TMCS, 4/1 v/v) eklenerek vortekslenmiştir. Karışım 15 dakika boyunca 60 °C'de etüvde bekletilerek türevlendirilmiştir. Hazırlanan örnek GC-FID sistemine enjekte edilmiş ve kantitatif sterol analizi yapılmıştır [130]. Numunede bulunan steroller gaz kromatografisi kolonunda tutulma zamanları bilinen sterol standartlarıyla karşılaştırılarak belirlenmiş toplam sterol miktarı eşitlik (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$Toplam Sterol, mg/kg = (A_x \times m) / A_s \times V / m \times 1000 \quad (3.2)$$

A_x = Sterollerin alanları toplamı

A_s = İç standardın alanı

m_{is} = İç standardın konsantrasyonu, mg/L

m = Numune kütlesi, g

V = Çözelti hacmi, L

3.2.3 Toplam Tokoferol Tayini

1,0 g AyDOD numunesi 10,0 mL'lik balon jojeye tartılmış ve heptan ile hacmine tamamlanmıştır. Viale 1,0 mL örnek alınmış ve HPLC-FLD sistemine enjekte edilmiştir.

Numunede bulunan toplam tokoferol miktarı eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Tokoferol Miktarı} \left(\frac{\text{mg}}{100\text{g}} \right) = \frac{K * V}{M} * 100 \quad (3.3)$$

K = Kalibrasyon eğrisinden bulunan değer (mg/L)

V = Hacim (L)

M = Örneğin ağırlığı (g)

3.2.4 AyDOD'un Ön Saflaştırılması İşlemleri

Ön saflaştırma işlemleri ile serbest yağ asidi esterleri ve belli bir oranda steroller elde edilebilmektedir. Bu işlemlerle amaç; kromatografik ayırım için daha az bileşenli AyDOD'un elde edilmesidir. Bu kapsamda esterleştirme, ekstraksiyon ve kristallendirme işlemleri uygulanmıştır.

3.2.4.1 AyDOD'un Esterleştirilmesi Reaksiyonları

Tez çalışması sırasında kullanılacak olan AyDOD numunesi bitkisel yağ üretimi yapan Beta Ziraat A.Ş. (Konya/Türkiye) tarafından tedarik edilmiştir. Çalışmalarda kullanılacak olan numunenin alındığı yığını temsil etmesi amacıyla öncelikle homojenizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla yaklaşık 1 kg AyDOD numunesi pilot ölçekli karıştırıcı ile 500 rpm'de 15 dakika süreyle karıştırılmıştır. Ardından, sonraki çalışmalarda kullanılmak üzere 100 gramlık alikotlara bölünerek saklanmıştır.

AyDOD'da tokoferol ve sterol harici bulunan serbest yağ asitleri, tri, di ve mono gliseritlerin yağ asitlerinin uzaklaştırılması için esterleştirme çalışmaları asidik ve bazik katalizörler ile Şekil 3.1'deki gibi bir reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 AyDOD'un esterleştirilmesi reaksiyonlarında kullanılan düzenek

Asit Katalizörü ile Esterleştirme, Ekstraksiyon ve Kristallendirme

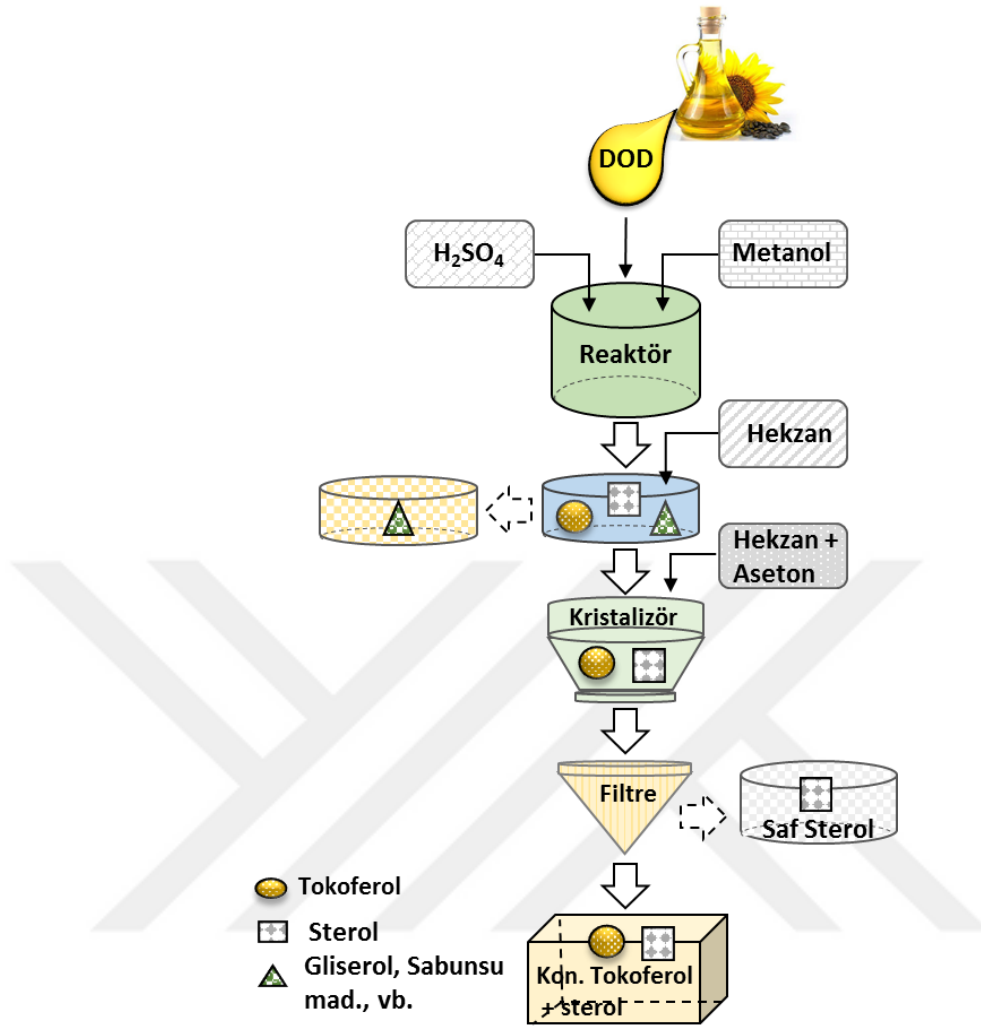
100 g AyDOD örneği farklı sıcaklıklara (60 ve 120 °C) ayarlanmış reaktöre konulmuştur. Reaktörde 10 dakika boyunca 400 rpm'de karıştırılarak sıcaklığın dengeye gelmesi beklenmiştir. Üzerine 50,0 mL metanol (2:1 v/w, Metanol:AyDOD) ilave edilmiş ve tekrar 10 dakika karıştırılarak sıcaklık dengelenmiştir. Ardından sülfürik asit (%1,5 w/w, H₂SO₄/DOD) yavaş yavaş karışmakta olan AyDOD ve metanol çözeltisi üzerine damlatılmıştır. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra farklı sıcaklıklarda (60 °C ve 120 °C) ve sürelerde (30, 45, 60 ve 120 dakika) karıştırılmıştır.

Reaksiyon sonunda reaktördeki sterol, tokoferol, skualen vb.'ini içeren karışım üzerine yaklaşık 20 mL hekzan ilave edilip 60 °C'de çözünmeyen kısımların hepsi çözününceye kadar karıştırılmıştır. Karışım kristallendirme kazanına aktararak 10,0 mL 20:1 (Hekzan/Aseton, v/v) çözücü karışımı ilave edilerek 4 °C'de soğutulularak gece boyunca bekletilmiştir. Ertesi gün çöken beyaz kristal haldeki

steroller süzülerek alınmış ve yapılan analiz sonucu en az %98,0 saflıkta steroller elde edilmiştir. Aseton ve hekzan içeren yüksek oranda tokoferol içeren süzüntünün çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuştur. Konsantre tokoferol içeren karışım daha sonra saflaştırılma çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 3.2’de H_2SO_4 katalizörlüğünde gerçekleştirilen AyDOD’un esterleştirilmesi şematize edilmiştir. Tablo 3.3’te ise esterleştirme reaksiyonlarında uygulanan koşullar verilmiştir.

Tablo 3.3 Asit katalizörlüğünde esterleştirme reaksiyon koşulları

No	Katalizör Miktarı % (H_2SO_4 /DOD, w/w)	Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)
1	1,5	60	30
2	1,5	60	45
3	1,5	60	60
4	1,5	60	120
5	1,5	120	30
6	1,5	120	45
7	1,5	120	60
8	1,5	120	120



Şekil 3.2 H₂SO₄ katalizörü ile AyDOD'un ön saflaştırılması yöntemi

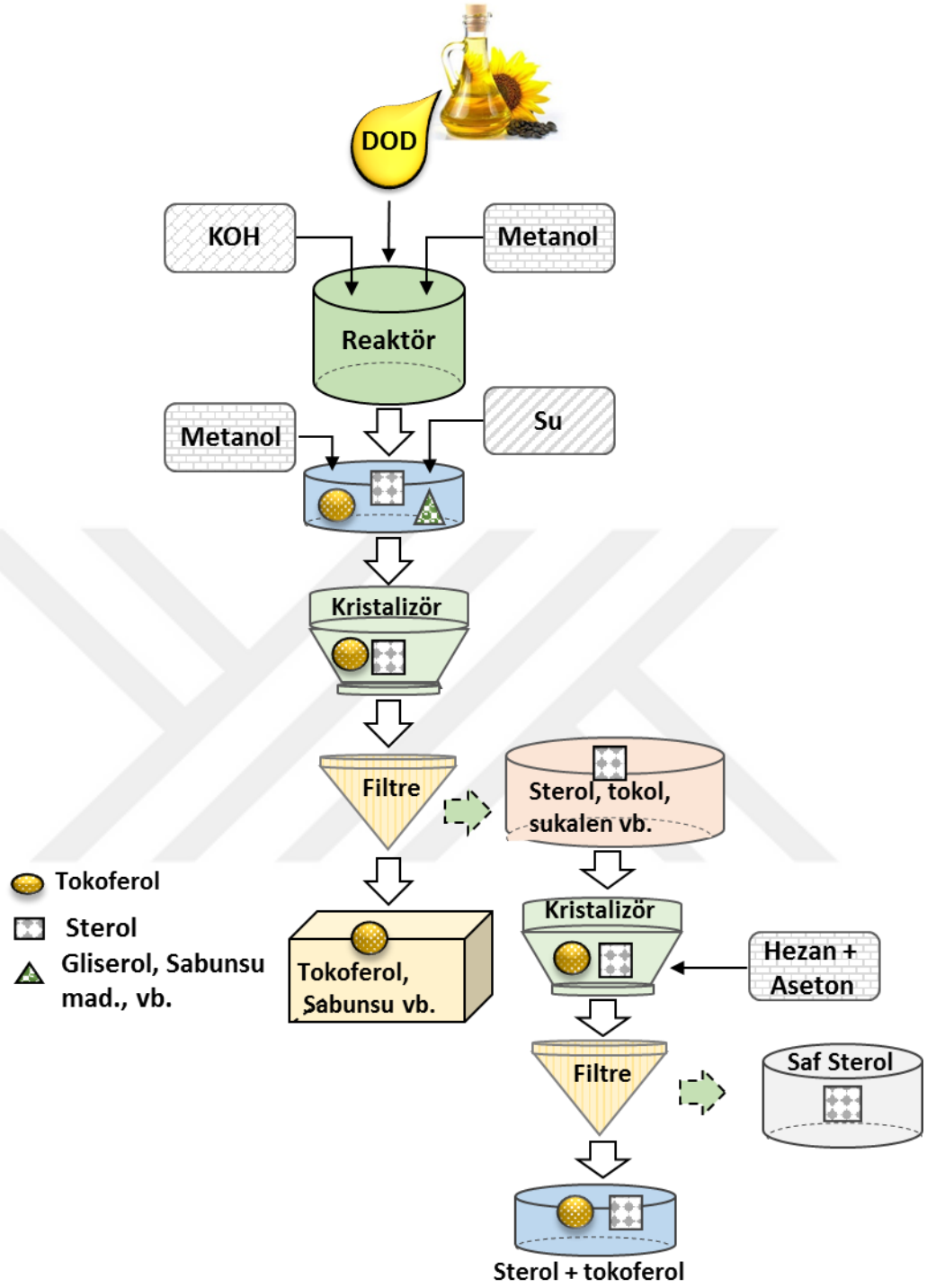
Baz Katalizörü ile Esterleştirme, Ekstraksiyon ve Kristallendirme

Reaktöre ilave edilen ve sabunlaşma sayısı 135,0 mg KOH/g olarak belirlenen 100 g AyDOD örneği üzerine 15,0 mL metanol (1,5 kat, v/w) ilave edilmiştir. 10 dakika boyunca 60 °C'de 400 rpm'de karıştırılarak sıcaklığın dengeye gelmesi beklenmiştir. Ardından üzerine baz katalizörü olarak KOH (%1,5 oranında, KOH/AyDOD, w/w) yavaş yavaş ilave edilmiştir. KOH ilavesinden sonra reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (60 ve 120 °C) ve sürelerde (30, 45, 60 ve 120 dakika) sürdürülmüştür. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına getirilmiş ve üzerine 100,0 mL su ilave edilmiştir. Ardından karışım kristalizatöre aktarılmış ve üzerine 50,0 mL metanol ilave edilmiştir. Karışım 4 °C'de gece boyunca bekletilmiştir. Ertesi gün çöken kristal haldeki steroller süzülerek alınmış ve en az

%98,0 saflıkta steroller elde edilmiştir. Aseton ve hekzan içeren yüksek oranda tokoferol içeren süzütünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulmuştur. Konsantre tokoferol içeren karışım daha sonra saflaştırılma çalışmalarında kullanılmıştır. Şekil 3.3'te KOH katalizörlüğünde gerçekleştirilen AyDOD'un ön saflaştırılması işlemleri şematize edilmiştir. Tablo 3.4'te ise esterleştirme reaksiyonlarında uygulanan koşullar verilmiştir.

Tablo 3.4 Baz katalizörlüğünde esterleştirme reaksiyon koşulları

No	Katalizör Miktarı % (KOH/DOD, w/w)	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
1	1,5	60	30
2	1,5	60	45
3	1,5	60	60
4	1,5	60	120
5	1,5	120	30
6	1,5	120	45
7	1,5	120	60
8	1,5	120	120



Şekil 3.3 KOH katalizörlüğünde AyDOD'un ön saflaştırılması

3.3 Zeolitlerin Reaksiyonları

3.3.1 Zeolitlerin Dealüminasyon Reaksiyonları

Tez çalışması kapsamında yüksek Silika içerikli zeolitlerden MFI sınıfından ZSM-5 ve düşük Silika içerikli Faujasit sınıfından X tipi zeolit ZG-5'in dealüminasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te reaksiyon düzenekleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyon düzenekleri

3.3.1.1 ZSM-5'in Dealüminasyon Reaksiyonları ve Karakterizasyonları

50,0 g ZSM-5 zeoliti tartılarak reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine farklı konsantrasyonlardaki (0,1, 0,5, 1,0, 2,5, 4,0 ve 8,0 M) 250,0 mL asit çözeltileri (HCl, HNO₃, H₂SO₄) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (80 °C ve 150 °C) ve sürelerde (1, 6, 12, 15 ve 24 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra zeolitler oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine 100,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak asitten tamamen uzaklaştırılarak zeolitlerin bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilerek nötr hale getirilmiştir. Dealümine edilmiş ZSM-5 türevi zeolit 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Tablo 3.5'te ZSM-5'in dealüminasyon reaksiyonlarına ait uygulanan tüm koşullar verilmiştir.

Tablo 3.5 ZSM-5 zeoliti dealüminasyon reaksiyon koşulları

Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)
HCl	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150
	2,5	1, 6, 15, 24	80, 150
	4,0	1, 6, 15, 24	80, 150
	8,0	6	80, 150
HNO ₃	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150
	4,0	6, 24, 72	150
	8,0	6	80, 150
H ₂ SO ₄	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150
	8,0	6	80, 150

Reaksiyonlar sonucu elde edilen ürünlerin Si/Al oranları ATR-IR, partikül boyutları partikül boyutu ölçüm cihazı ve partikül görünüşleri optik mikroskop ile tespit edilmiştir. Si/Al oranına ve partikül boyutlarına göre seçilmiş olan dealümine zeolitlerin fiziksel ve kimyasal yapılarının tayininde SEM, pXRD ve BET yüzey alanı ölçüm cihazından faydalanılmıştır. Sonuçlar Bölüm 4.3.1’de verilmiştir.

3.3.1.2 X Tipi ZG-5 Zeolitın Asidik Ortamdaki Demetallenme Reaksiyonları ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında Faujasit X tipi zeolit olan ZG-5’in asidik ortamdaki demetallenme reaksiyonlarının optimum koşullarının belirlenebilmesi için deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile Si/Al oranının farklılaşmasına yol açabilecek değişkenler ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 3 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; HCl konsantrasyonu (M) (A), reaksiyon süresi (Saat) (B) ve Sıcaklık (°C) (C)’dir. Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.6’da verilmiştir.

Tablo 3.6 Optimum asidik demetallenme reaksiyon koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler

Değişken	Kod	Seviyeler		
		-1	0	+1
HCl Kons. (M)	A	0,5	1,0	1,5
Zaman (Saat)	B	3	6	9
Sıcaklık (°C)	C	80	110	140

50,0 g ZG-5 tipi zeolit reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine 250,0 mL farklı konsantrasyonlardaki (0,5, 1,0 ve 1,5 M) HCl çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (80, 110 ve 140°C) ve sürelerde (3, 6 ve 9 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda zeolit karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak asitten tamamen uzaklaştırılarak zeolitlerin bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilerek nötr hale getirilmiştir. Asidik ortamda demetallenmiş ZG-5 türevi zeolit (DMAZG-5) 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur.

Tablo 3.7’de verilen tasarıma göre 15 kez farklı koşullarda demetallenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda elde edilen zeolitlerin Si/Al oranları ATR-IR ile ölçölmüş ve ortalama sonuçlar Bölüm 4.3.3’te değeriendirilmiştir.

Tablo 3.7 3-değişkenli, 3-seviyeli (3³) Box-Behnken deneysel tasarım planı

Deney Sırası	Kodlu Değerler			Gerçek Değerler		
	HCl Konsantrasyonu (M) A	Zaman (Saat) B	Sıcaklık (°C) C	HCl Konsantrasyonu (M) A	Zaman (Saat) B	Sıcaklık (°C) C
1	-1	-1	0	0,5	3	110
2	1	-1	0	1,5	3	110
3	-1	1	0	0,5	9	110
4	1	1	0	1,5	9	110
5	-1	0	-1	0,5	6	80
6	1	0	-1	1,5	6	80
7	-1	0	1	0,5	6	140
8	1	0	1	1,5	6	140
9	0	-1	-1	1,0	3	80
10	0	1	-1	1,0	9	80
11	0	-1	1	1,0	3	140
12	0	1	1	1,0	9	140
13	0	0	0	1,0	6	110
14	0	0	0	1,0	6	110
15	0	0	0	1,0	6	110

3.3.2 Zeolitlerin Desilikasyon Reaksiyonları

Tez çalışması kapsamında yüksek silika içerikli zeolitlerden MFI sınıfından ZSM-5 ve düşük Silika içerikli Faujasit sınıfından X tipi ZG-5'in desilikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

3.3.2.1 ZSM-5'in Desilikasyon Reaksiyonları ve Karakterizasyonu

50,0 g ZSM-5 tipi zeolit reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine 250,0 mL farklı konsantrasyonlardaki (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ve 8,0 M) KOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyonlar 110 °C'de farklı sürelerde (3, 6 ve 24 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda zeolit karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak baz tamamen zeolitlerin bulunduğu ortamdan uzaklaştırılmıştır. pH metre ile süzöntünün nötr hale getirildiği kontrol edilmiştir. Desilillenmiş ZSM-5 türevi zeolit 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.3.1'de verilmiştir. ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonlarında uygulanan tüm koşullar Tablo 3.8'de verilmiştir.

Tablo 3.8 ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonlarında kullanılan koşullar

Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)
KOH	0,1	6	110
	0,5	3, 6, 24	110
	1,0	3, 6, 24	110
	2,0	3, 6, 24	110
	4,0	6	110
	8,0	6	110

3.3.2.2 ZG-5'in Bazık Ortamdaki Demetallenme Koşullarının Box-Behnken Deneysel Tasarım Yöntemi ile Optimizasyonu

Bu tez çalışmasında X tipi zeolit olan ZG-5'in bazık ortamdaki demetallenme reaksiyonlarının optimum koşullarının belirlenebilmesi için deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile Si/Al oranının farklılaşmasına yol

açabilecek değişkenler ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 3 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. 15 farklı deneme içeren bu tasarımda değişkenler; KOH çözeltisinin derişimi (KOH, M), reaksiyon süresi (Zaman, saat) ve reaksiyon sıcaklığı (T, °C) olarak seçilmiştir. Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.9'da verilmiştir.

Tablo 3.9 Optimum demetallenme reaksiyon koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler

		Kod	Seviyeler		
			-1	0	+1
Değişkenler	KOH Derişimi (M)	KOH	0,5	1,0	1,5
	Reaksiyon süresi (Saat)	Zaman	3	6	9
	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	T	80	110	140

50,0 g ZG-5 tipi zeolit reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine 250,0 mL farklı konsantrasyonlardaki (0,5, 1,0 ve 1,5 M) KOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (80, 110 ve 140°C) ve sürelerde (3, 6 ve 9 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda zeolit karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak bazdan tamamen uzaklaştırılmış, zeolitlerin bulunduğu ortam nötr hale getirilmiştir. Demetallenmiş ZG-5 türevi zeolit 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur.

Tablo 3.10'da verilen tasarıma göre 15 kez farklı koşullarda demetallenme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Her bir reaksiyon sonucunda elde edilen zeolitlerin Si/Al oranları ATR-IR (533 ve 943 cm⁻¹ dalga sayısında) ile ölçölmüş ve ortalama sonuçlar değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım hesaplamaları ve yüzey cevap grafikleri STATGRAPHICS programı ile elde edilmiştir. Sonuçlar, Bölüm 4.3.3'te verilmiştir. Deneysel tasarıma göre belirlenmiş optimum koşulda sentezlenmiş demetallenmiş ZG-5 (DMBZG-5) türevi zeolitinin SEM, pXRD ve yüzey alanı ölçüm sonuçları Bölüm 4.3.3'te verilmiştir.

Tablo 3.10 3-değişkenli, 3-seviyeli (3³) Box-Behnken deneysel tasarım planı

Deney Sırası	Kodlu Değerler			Gerçek Değerler		
	KOH Derişimi (M) KOH	Reaksiyon Süresi (saat) Zaman	Reaksiyon Sıcaklığı (°C) T	KOH Derişimi (M) KOH	Reaksiyon Süresi (saat) Zaman	Reaksiyon Sıcaklığı (°C) T
1	-1	-1	0	0,5	3	110
2	1	-1	0	1,5	3	110
3	-1	1	0	0,5	9	110
4	1	1	0	1,5	9	110
5	-1	0	-1	0,5	6	80
6	1	0	-1	1,5	6	80
7	-1	0	1	0,5	6	140
8	1	0	1	1,5	6	140
9	0	-1	-1	1,0	3	80
10	0	1	-1	1,0	9	80
11	0	-1	1	1,0	3	140
12	0	1	1	1,0	9	140
13	0	0	0	1,0	6	110
14	0	0	0	1,0	6	110
15	0	0	0	1,0	6	110

3.4 Silika Jelin Desilikasyon Reaksiyonları

Tez çalışmasında Silika jel 60'ın asit ve baz katalizörlüğünde reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla asit katalizör olarak HCl, baz katalizör olarak da KOH kullanılmıştır.

3.4.1 Silika Jel 60'ın Asidik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonu

50,0 g Silika jel 60 tartılarak reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine 250,0 mL farklı konsantrasyonlardaki (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ve 8,0 M) HCl çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyonlar 150 °C'de farklı süreler (3 ve 6 saat) boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda silika jel karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak asitten tamamen uzaklaştırılmıştır. Asidin tamamen uzaklaştığı silikaların bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilmiştir. Elde edilen silika türevi 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar

soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.4.1’de verilmiştir. Silika jel 60’ın asidik ortamdaki reaksiyonlarında uygulanan tüm koşullar Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11 Silika jel’in asidik ortamdaki reaksiyonları

Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)
HCl	0,1	6	150
	0,5	6	150
	1,0	3, 6	150
	2,0	6	150
	4,0	6	150
	8,0	6	150

3.4.2 Silika Jel 60’ın Bazik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonu

50,0 g Silika jel 60 tartılarak reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiştir. Daha sonra üzerine 250,0 mL farklı konsantrasyonlardaki (0,1, 0,5, 1,0, 2,0 ve 4,0 M) KOH çözeltisi yavaş yavaş ilave edilmiş ve reaksiyonlar 110 °C’de farklı süreler (3 ve 6 saat) boyunca devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda silika jel karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak bazdan tamamen uzaklaştırılarak silikaların bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilerek nötr hale getirilmiştir. Elde edilen silika türevi 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.4.2’de verilmiştir. Silika jel 60’ın bazik ortamdaki reaksiyonlarında uygulanan tüm koşullar Tablo 3.12’de verilmiştir.

Tablo 3.12 Silika jel’in bazik ortamdaki reaksiyonları

Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)
KOH	0,1	6	110
	0,5	6	110
	1,0	3, 6	110
	2,0	6	110
	4,0	6	110
	8,0	6	110

3.4.3 Silika Jel Türevlerinin Kristalitesinin Hesaplanması

Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra oluşan süspansiyon 4 numaralı gooch huniden vakum yardımı ile süzölmüştür. Gooch hunideki desilil silika üç kez 50,0 mL deiyonize su ile yıkanmış ve vakum ile suyun tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Hunide kalan silika türevi madde darası belli kaba aktarılarak gece boyunca 120 °C'de vakum etüvünde kurutulmuştur. Daha sonra vakumlu desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmuştur. Oluşan ürünün Silikajel 60'a göre verimi eşitlik (3.4)'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Kristalite} = \left[\left(\frac{\text{Ürün}}{\text{Silikajel 60, w/w}} \right) \times 100 \right] \quad (3.4)$$

3.4.4 SİLBOR Sentez Reaksiyonları ve Karakterizasyonları

Şekil 3.5'deki gibi Dean-stark düzeneği bağlı olan 2 boyunlu balon içerisine 100,0 g asidik veya bazik koşullarda reaksiyona sokulmuş silika jel türevi tartılmıştır. Üzerine silikanın farklı oranlarında (1/20, 1/10, 1/5, 1/2 ve 1/1, Borik asit/Silika, w/w) borik asit ve 50,0 mL ksilen ilave edilmiştir. Reaksiyonlar 1 saat süreyle 550 mmHg vakum altında 180 °C'de ısıtılarak karıştırılmış ve dean-starkta toplanan su miktarları gözlemlenmiştir. Reaksiyon sonunda katı kısım 4 numaralı gooch hunisinden vakum altında yaklaşık 250 mL diklorometan ile yıkanarak süzölmüştür. Kalan katı kısım 120 °C'de etüvde gece boyunca bekletilmiş ardından desikatörde oda sıcaklığına soğutulmuştur. SİLBOR sentezinde kullanılan reaksiyon koşullarını içeren Tablo 3.13 aşağıda verilmiştir. Farklı koşullarda oluşan SİLBOR ürünlerinin partikül boyutları ölçölmüştür. Sonuçlar, Bölüm 4.4.3'te verilmiştir.



Şekil 3.5 SİLBOR sentezi reaksiyon düzeneğinin gösterimi

Tablo 3.13 SİLBOR sentezi reaksiyon koşulları

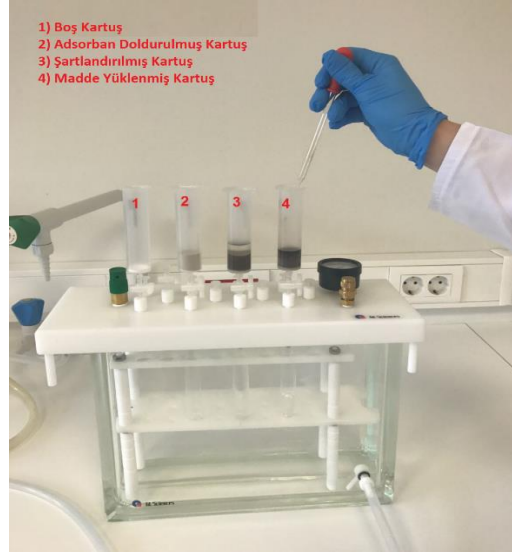
Deney No	Başlangıç Maddeleri*	Oran (w/w)	Çözücü Cinsi	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)
1	BA/145Si-DS	1/2	Ksilen	180	1
2	BA/145Si-DS	1/5	Ksilen	180	1
3	BA/149Si-DS	1/1	Ksilen	180	1
4	BA/149Si-DS	1/2	Ksilen	180	1
5	BA/149Si-DS	1/5	Ksilen	180	1
6	BA/149Si-DS	1/10	Ksilen	180	1
7	BA/149Si-DS	1/20	Ksilen	180	1
8	BA/152Si-DS	1/1	Ksilen	180	1
9	BA/152Si-DS	1/2	Ksilen	180	1
10	BA/152Si-DS	1/5	Ksilen	180	1
11	BA/152Si-DS	1/10	Ksilen	180	1
12	BA/152Si-DS	1/20	Ksilen	180	1

*BA: Borik Asit, 145Si-DS: Silika jelin 1,0 M HCl katalizörlüğünde 150 °C 3 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde, 149Si-DS: Silikanın 4,0 M HCl katalizörlüğünde 150 °C 6 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde, 152Si-DS: Silikanın 0,5 M KOH katalizörlüğünde 110 °C 6 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde

Elde edilen SİLBOR'ların yapılarını karakterize etmek için PbS detektörlü FT-NIR spektroskopisinden faydalanılmıştır. Ölçümler; 833 nm (12.000 cm^{-1}) ile 2500 nm (4.000 cm^{-1}) dalga boyu aralığında ve yansıma modunda, 32 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir.

3.5 Katı Faz Ekstraksiyon Kartuşlarının Geliştirilmesi

ZSM-5 ve ZG-5'in asidik koşullarda (DAZSM-5 ve DMAZG-5) ve bazik koşullarda demetallenmiş türevlerinden (DSiZSM-5 ve DMBZG-5) Si/Al oranına ve partikül boyutlarına bakılarak seçilmiş türevleri ve hiçbir işlem görmemiş ZSM-5 ve ZG-5'in kendisi $0,45\text{ }\mu\text{m}$ fritli boş SPE kartuşlarına (12 ve 20 mL) farklı miktarlarda (0,5, 1,0, 1,5 ve 2,0 g) doldurulmuş ve adsorban silindirik bir boru yardımıyla kartuşun dibine sıkıştırılmıştır. Adsorbanın kartuşa iyice yerleşmesini sağlamak için vakum manifolda oturtulan kartuşa 1 dakika boyunca vakum uygulanmıştır. Şekil 3.6'daki gibi bir SPE vakum manifold sistemi kullanılarak katı faz ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6 SPE çalışmalarında kullanılan vakum manifold sistemi

Tez çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen SPE çalışmaları aşağıda detaylandırılan 4 aşamadan oluşmuştur.

1. Şartlandırma: Adsorbanın şartlandırılması için kartuştan 30 mL hekzan farklı akış hızlarında vakum uygulanarak geçirilmiştir.

2. Yükleme: Bölüm 3.2.4.1'deki prosedüre göre esterleştirilmiş olan farklı hacimlerdeki AyEDOD çözeltisi kartuşa bir pipet yardımıyla hızlıca aktarılmıştır. Bu aşamada kartuşla manifold arasındaki musluklar kapalı konumda tutulmuştur. Yükleme işleminden sonra musluklar açılarak farklı akış hızlarında maddenin adsorbanda ilerlemesi sağlanmıştır.

3. Elüsyon: AyEDOD çözeltisi tamamen adsorbana emdirildikten sonra, kolonun kurumasına izin verilmeden musluklar kapatılmış ve farklı miktarlarda ve hızlarda sırasıyla 50/1, 10/1 ve 1/1 (v/v) oranlarında Hekzan/Diklorometan elüsyon çözeltileri sistemden geçirilmiştir. Her bir elüsyon çözeltisi ayrı ayrı temiz deney tüplerine toplanmıştır.

4. Uçurma: Tüplerde birikmiş elüsyon çözeltileri 50 °C'de azot uçurma sisteminde kuruluğa kadar uçurulmuş, sonra 1,0 mL hekzan ile çözülerek vialle alınmış ve HPLC-UV sistemine enjekte edilerek α -tokoferolün ve β -sitosterolün miktarları tayin edilerek geri kazanımları hesaplanmıştır.

3.5.1 AyEDOD Çözeltisinin Hazırlanması

AyEDOD SPE yükleme çözeltisi 5.000 mg/L konsantrasyonunda hekzan çözücüsü içerisinde 10 mL'lik kahverengi balon jojelerde hazırlanmıştır. Bunun için 10 mL'lik balon jojeye esterleştirilmiş AyEDOD çözeltisinden alınarak hacmi 10 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan yükleme çözeltisi sızdırmaz kapaklı, kahverengi şişeye aktararak buzdolabında saklanmak üzere $-18 \pm 4^{\circ}\text{C}$ 'de saklanmıştır.

3.5.2 DSiZSM-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu

Bu tez çalışmasında ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonu sonucu oluşan seçilmiş DSiZSM-5 ürününün SPE optimum koşullarının belirlenebilmesi için deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile AyEDOD içerisinde bulunan α -tokoferol ve β -sitosterolün hem birbirlerinden ayrılmasını hem de ikisinin de maksimum geri kazanımda elde edilmelerini sağlayabilecek optimum koşullar belirlenmek istenmiştir. Bu amaçla ilk olarak deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmış, ardından her iki analit için maksimum geri kazanımı verecek çoklu cevap optimizasyonu yöntemlerinden Derringer istenilebilirlik fonksiyonu (desirability function; DF) kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen örnek miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL) (D)'dir. Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.14'te verilmiştir.

Tablo 3.14 Optimum DSiZSM-5'li SPE koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri

		Kod	Seviye		
			-1	0	+1
Değişkenler	Akış Hızı (mL/dk)	A	0,8	1,0	1,2
	Adsorban miktarı (g)	B	0,5	1,0	1,5
	Kolona Yüklenen Örnek Hacmi (mL)	C	0,25	0,50	0,75
	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)	D	20,0	30,0	40,0

Tablo 3.15'te verilen tasarıma göre 27 kez farklı koşullarda SPE çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir SPE sonucunda α -tokoferol ve β -sitosterolün miktarları HPLC-UV'de hesaplanarak geri kazanım sonuçları elde edilmiş ve değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım hesaplamaları ve yüzey cevap grafikleri çiziminde STATGRAPHICS programı kullanılmıştır. Sonuçlar, Bölüm 4.5.6'da verilmiştir.

Tablo 3.15 4-değişkenli, 3-seviyeli (3^4) Box-Behnken deneysel tasarım planı

Deney No	Kodlu değerler				Gerçek değerler			
	Akış Hızı mL/dk	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltilisi Hacmi (mL)	Akış Hızı mL/dk	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltilisi Hacmi (mL)
Kod	A	B	C	D	A	B	C	D
1	0	1	1	0	1,0	1,5	0,75	30,0
2	1	1	0	0	1,2	1,5	0,50	30,0
3	0	0	1	1	1,0	1,0	0,75	40,0
4	0	0	-1	1	1,0	1,0	0,25	40,0
5	1	0	1	0	1,2	1,0	0,75	30,0
6	0	1	0	1	1,0	1,5	0,50	40,0
7	1	0	0	-1	1,2	1,0	0,50	20,0
8	-1	0	-1	0	0,8	1,0	0,25	30,0
9	-1	0	0	1	0,8	1,0	0,50	40,0
10	0	0	-1	-1	1,0	1,0	0,25	20,0
11	1	-1	0	0	1,2	0,5	0,50	30,0
12	0	1	-1	0	1,0	1,5	0,25	30,0
13	0	1	0	-1	1,0	1,5	0,50	20,0
14	0	-1	-1	0	1,0	0,5	0,25	30,0
15	-1	-1	0	0	0,8	0,5	0,50	30,0
16	1	0	-1	0	1,2	1,0	0,25	30,0
17	1	0	0	1	1,2	1,0	0,50	40,0
18	-1	0	1	0	0,8	1,0	0,75	30,0

Tablo 3.15 4-değişkenli, 3-seviyeli (3⁴) Box-Behnken deneysel tasarım planı (devamı)

	Kodlu değerler				Gerçek değerler			
Deney No	Akış Hızı mL/dk	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)	Akış Hızı mL/dk	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)
Kod	A	B	C	D	A	B	C	D
19	0	-1	0	1	1,0	0,5	0,50	40,0
20	0	0	1	-1	1,0	1,0	0,75	20,0
21	-1	1	0	0	0,8	1,5	0,50	30,0
22	0	-1	0	-1	1,0	0,5	0,50	20,0
23	0	-1	1	0	1,0	0,5	0,75	30,0
24	-1	0	0	-1	0,8	1,0	0,50	20,0
25	0	0	0	0	1,0	1,0	0,50	30,0
26	0	0	0	0	1,0	1,0	0,50	30,0
27	0	0	0	0	1,0	1,0	0,50	30,0

3.5.3 DMBZG-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu

Bu tez çalışmasında ZG-5'in demetalleme reaksiyonu sonucu oluşan seçilmiş DMBZG-5 ürününün SPE optimum koşullarının belirlenebilmesi için deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile AyEDOD içerisinde bulunan α - tokoferol ve β -sitosterolün hem birbirlerinden ayrılmasını hem de ikisinin de maksimum geri kazanımda elde edilmelerini sağlayabilecek optimum koşullar belirlenmek istenmiştir. Bu amaçla ilk olarak deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmış, ardından her iki analit için maksimum geri kazanımı verecek çoklu cevap optimizasyonu yöntemlerinden Derringer istenilebilirlik fonksiyonu (desirability function; DF) kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen örnek miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL) (D)'dir. Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeleri Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16 Optimum DMBZG-5 SPE koşulları için uygulanan Box-Behnken deneysel tasarımında kullanılan değişkenler ve seviyeler

Değişkenler	Kod	Seviye		
		-1	0	+1
Akış Hızı (mL/dk.)	A	1,0	1,5	2,0
Adsorban miktarı (g)	B	1,0	1,5	2,0
Kolona Yüklenen Örnek Hacmi (mL)	C	0,250	0,425	0,600
Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)	D	30,0	40,0	50,0

Tablo 3.17’de verilen tasarıma göre 27 kez farklı koşulda SPE çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Her bir SPE sonucunda α - tokoferol ve β -sitosterolün miktarları HPLC-UV’de hesaplanarak geri kazanım sonuçları değerlendirilmiştir. Deneysel tasarım hesaplamaları ve yüzey cevap grafikleri STATGRAPHICS programı ile elde edilmiştir. Sonuçlar, Bölüm 4.6.6’da verilmiştir.

Tablo 3.17 4-değişkenli, 3-seviyeli (3^4) Box-Behnken deneysel tasarım planı

Deney No	Kodlu değerler				Gerçek deneyler			
	Akış Hızı (mL/dk)	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)	Akış Hızı mL/dk	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)
Kod	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(B)	(C)	(D)
1	0	1	1	0	1,5	2,0	0,600	40,0
2	1	1	0	0	2,0	2,0	0,425	40,0
3	0	0	1	1	1,5	1,5	0,600	50,0
4	0	0	-1	1	1,5	1,5	0,250	50,0
5	1	0	1	0	2,0	1,5	0,600	40,0
6	0	1	0	1	1,5	2,0	0,425	50,0
7	1	0	0	-1	2,0	1,5	0,425	30,0
8	-1	0	-1	0	1,0	1,5	0,250	40,0
9	-1	0	0	1	1,0	1,5	0,425	50,0
10	0	0	-1	-1	1,5	1,5	0,250	30,0
11	1	-1	0	0	2,0	1,0	0,425	40,0
12	0	1	-1	0	1,5	2,0	0,250	40,0
13	0	1	0	-1	1,5	2,0	0,425	30,0
14	0	-1	-1	0	1,5	1,0	0,250	40,0
15	-1	-1	0	0	1,0	1,0	0,425	40,0
16	1	0	-1	0	2,0	1,5	0,250	40,0

Tablo 3.17 4-değişkenli, 3-seviyeli (3⁴) Box-Behnken deneysel tasarım planı (devamı)

	Kodlu değerler				Gerçek deneyler			
Deney No	Akış Hızı (mL/dk)	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)	Akış Hızı (mL/dk)	Adsorban Miktarı (g)	Yüklenen Örnek Miktarı (mL)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (mL)
Kod	(A)	(B)	(C)	(D)	(A)	(B)	(C)	(D)
17	1	0	0	1	2,0	1,5	0,425	50,0
18	-1	0	1	0	1,0	1,5	0,600	40,0
19	0	-1	0	1	1,5	1,0	0,425	50,0
20	0	0	1	-1	1,5	1,5	0,600	30,0
21	-1	1	0	0	1,0	2,0	0,425	40,0
22	0	-1	0	-1	1,5	1,0	0,425	30,0
23	0	-1	1	0	1,5	1,0	0,600	40,0
24	-1	0	0	-1	1,0	1,5	0,425	30,0
25	0	0	0	0	1,5	1,5	0,425	40,0
26	0	0	0	0	1,5	1,5	0,425	40,0
27	0	0	0	0	1,5	1,5	0,425	40,0

3.6 α - tokoferol ve β -sitosterolün HPLC-UV Metodu ile Kalitatif ve Kantitatif Analizi

HPLC’de α -tokoferol ve β -sitosterolün birlikte analiz edilmesine yönelik metot geliştirme çalışmaları yapılmıştır. Normal faz HPLC sistemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda rezolüsyonu ve hassasiyeti etkileyen değişkenler; sabit fazın cinsi, hareketli fazın cinsi ve bileşimi, hareketli faz akış hızı, enjeksiyon hacmi ve maddelerin absorplanacağı dalga boyudur (λ_{max}). Bu tez çalışmasında geliştirilecek HPLC-UV metodu için hareketli fazın cinsi ve bileşimi, hareketli fazın akış hızı, enjeksiyon hacmi ve maddelerin absorplanacağı dalga boyu belirleme ön çalışmaları yapılmış ardından metot validasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.6.1 Dalga Boyu (λ_{max}) Seçimi Çalışmaları

α -tokoferol ve β -sitosterolün maksimum absorbsiyon yapacağı dalga boyları (λ_{max}) sırasıyla 290 nm ve 210 nm’dir. Ancak; tek bir dalga boyunda iki bileşiğin aynı anda tayini gerçekleştirilmek istendiği için aşağıdaki dalga boylarında denemeler yapılmış ve absorbsiyonlar karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, Bölüm 4.7.1’de verilmiştir.

A: 210 nm

B: 254 nm

C: 295 nm

3.6.2 Hareketli Fazın Cinsi ve Bileşiminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları

Yeni geliştirilecek olan HPLC-UV metodunda rezolüsyonu etkileyen değişkenlerden biri de kullanılan hareketli fazın cinsi ve bileşimidir. Bu çalışmada uygun hareketli fazın seçimi için aşağıda belirtilen çözücü ve çözücüler karışımları ile denemeler yapılmıştır.

A: %3,5 THF içeren Heptan

B: Hekzan/IPA (97/3, v/v)

C: %3 IPA (v/v) içeren Heptan

D: Hekzan/IPA (99/1, v/v)

Deneysel çalışmalarda önce ayrı ayrı α -tokoferol ve β -sitosterol standardı, sonrasında bu ikisinin karışımları kullanılmıştır. Standartlar ilk denemede 50,0 mg/L konsantrasyonunda heptan içerisinde hazırlanarak yukarıdaki hareketli fazlar ile denemeler yapılmıştır. Tüm çalışmalarda HPLC sabit fazı olarak Luna Silica (25 cm X 4,6 mm, 5 μ m) normal faz analitik kolonu kullanılmıştır. Denemeler sonucunda elde edilen kromatogramlar karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiş olup hareketli fazın seçimine karar verilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.7.2’de verilmiştir.

3.6.3 Hareketli Fazın Akış Hızının Belirlenmesi Ön Çalışmaları

Hareketli fazın akış hızı da rezolüsyonu etkileyen değişkenlerdendir. Bu amaçla aşağıdaki akış hızlarında denemeler yapılmış, denemeler sonucunda elde edilen kromatogramlar karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.7.3’te verilmiştir.

A: 0,5 mL/dk

B: 0,8 mL/dk

C: 1,0 mL/dk

3.6.4 Numune Enjeksiyon Hacminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları

Yeni geliştirilecek metotta hassasiyete etki eden değişkenlerden biri de numunenin sisteme enjekte edileceği hacimdir. Bu amaçla aşağıdaki enjeksiyon hacimlerinde denemeler yapılmıştır.

A: 5 µL

B: 10 µL

C: 25 µL

Analiz sonucunda elde edilen kromatogramlar ve standartların piklerine ait alanlar karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirilmiş ve enjeksiyon hacmine karar verilmiştir. Sonuçlar Bölüm 4.7.4'te verilmiştir.

3.6.5 Analitik Yöntemin Geçerli Kılınması

Bu çalışma kapsamında geliştirilen analitik yöntemin HPLC-UV ile α -tokoferol ve β -sitosterol'ü birlikte tayin edebilmek için geçerli olup olmadığı incelenmiştir. Yöntemin geçerli kılınmasında kullanılan deneysel kurulum örneği aşağıdaki gibidir:

Numune Hazırlama Sırası:

- ✓ Reaktif boş çalışma
- ✓ 1 adet boş numune çalışması
- ✓ AyEDOD içeriğinde bulunan maddelerin yaklaşık %50'si kadar düzeyinde standart eklenmiş 6 adet numune
- ✓ AyEDOD içeriğinde bulunan maddelerin yaklaşık %100'ü kadar standart eklenmiş 6 adet numune

Cihaza İlişkin Numune Sıralaması:

- ✓ Çözücü içerisinde 5,0-100,0 mg/kg seviyesinde hazırlanmış standartlar karışımı
- ✓ Numune boş çalışma
- ✓ AyEDOD içeriğinde bulunan maddelerin yaklaşık %50'si kadar düzeyinde standart eklenmiş 6 adet numune
- ✓ AyEDOD içeriğinde bulunan maddelerin yaklaşık %100'ü kadar standart eklenmiş 6 adet numune

3.6.5.1 Gözlenebilme Limiti (GL) ve Tayin Limiti (TL)

Gözlenebilme limiti (GL) ve tayin limiti (TL) değerlerini belirleyebilmek için 5,0 mg/kg düzeyinde 6 tekrarlı çalışma yapılmıştır. α -tokoferol ve β -sitosterol için hesaplanan miktarların standart sapma değerleri (SSD) (3.5 ve 3.6) eşitliğine göre hesaplanmıştır. HPLC-UV'de yapılan çalışma sonucunda elde edilen GL ve TL değerleri Bölüm 4.7.5'te verilmiştir.

GL değeri (3.5) eşitliğinden, TL değeri ise (3.6) eşitliğinden yararlanarak hesaplanmıştır.

$$GL = 3 \times \text{Standart sapma değeri (SSD)}^1 \quad (3.5)$$

$$TL = 10 \times \text{Standart sapma değeri (SSD)}^1 \quad (3.6)$$

¹: AyEDOD içeriğinde bulunan maddelerin yaklaşık %50'si kadar düzeyinde zenginleştirilmiş örneklerin analizinden elde edilen sonuçların standart sapma değeri

3.6.5.2 Doğrusallık ve Çalışma Aralığı

Doğrusallık çalışması 5,0-100,0 mg/kg arasında 5 farklı derişimde standart ekleme yöntemi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. HPLC-UV için kalibrasyon eğrilerinin determinasyon katsayıları Bölüm 4.7.5'te verilmiştir.

3.6.5.3 Doğruluk Çalışması

Doğruluk çalışması için AyEDOD örneği üzerine içeriğinde bulunan α -tokoferol ve β -sitosterolün yaklaşık %50'si seviyesinde standart katılarak 6 tekrarlı çalışma yapılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan α -tokoferol ve β -sitosterol için % geri kazanım değerleri ve tekrarlanabilirlik için bağıl standart sapmala (BSS) değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, Bölüm 4.7.5'te verilmiştir.

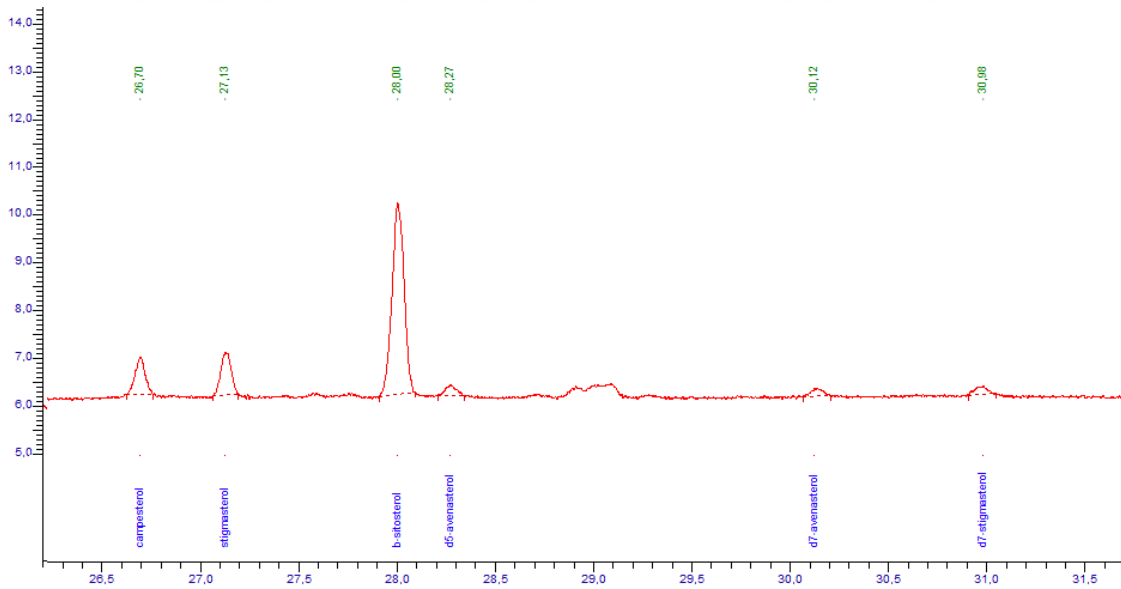
4.1 Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) İçeriğinin Belirlenmesi

Tezin deneysel çalışmalarında kullanılan ayçiçek yağı rafinasyonunda deodorizasyon aşamasında açığa çıkan deodorize distilatın içeriğinde bulunan sabunlaşma sayısı, toplam sterol ve toplam tokoferol miktarları Bölüm 3.2’de anlatılan yöntemlerle tespit edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.1’deki gibi bulunmuştur.

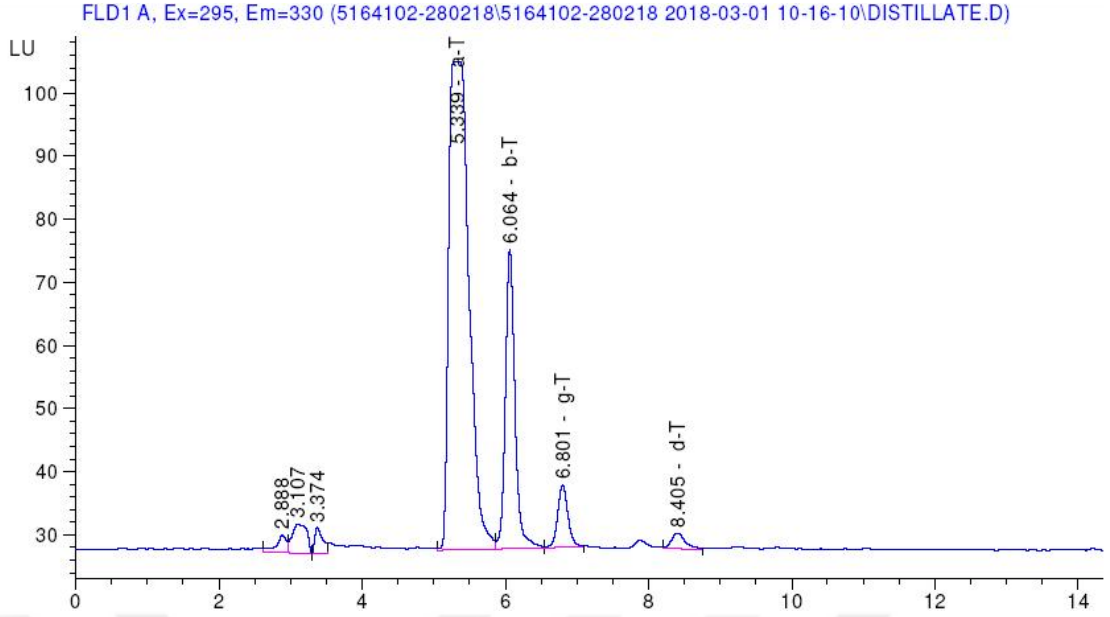
Tablo 4.1 AyDOD’un içerik analizi sonuçları

Örnek	Sterol (%)	Tokoferol (%)	Sabunlaşma Sayısı (mgKOH/g)
AyDOD	6,41±0,64	4,12±0,04	135,2±2,74

GC-FID ile elde edilen sterol tayinine ve HPLC-FLD ile elde edilen tokoferol tayinine ait kromatogramlar Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Sterol tayinine ait GC-FID kromatogramı



Şekil 4.2 Tokoferol tayinine ait HPLC-FLD kromatogramı

Ön saflaştırma işlemleri hem kromatografik (preperatif HPLC, flaş kromatografisi vs.) çalışmaların maliyetini azaltmak hem de daha hassas ve yüksek saflıkta ayırmanın sağlanması için yapılmıştır. Böylelikle bu çalışma ile yağ asidi, sterol ve tokoferolce zenginleşmiş AyDOD elde edilebilmektedir. Serbest yağ asidi esterleri ve belli bir oranda steroller ön saflaştırma işlemleri ile elde edilebilmektedirler. Bitkisel yağların deodorize distilatlarında (DOD) tokoferol ve sterol harici bulunan serbest yağ asitleri, tri, di ve mono gliseritlerin yağ asitlerinin uzaklaştırılması için esterleştirme çalışmaları yapılmıştır. Bu da kromatografik ayırım için daha az bileşenli (istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırıldığı) DOD'un kullanılmasına olanak sağlamış olacaktır.

Ön saflaştırma işlemleri;

i) Esterleştirme (serbest yağ asitleri ve gliseritlerdeki yağ asitlerinin serbest metil ester formuna dönüştürülmesi),

ii) Ekstraksiyon (gliserol, sabunsu maddelerin uzaklaştırılması)

iii) Kristallendirme ile çöktürme çalışmaları olmak üzere üç basamakta yapılmıştır.

4.2 Ayçiçek Yağı Deodorize Atığının (AyDOD) Esterleştirilmesi Koşullarının Optimizasyonu

Tez çalışması kapsamında literatürde var olan mevcut yağ asidi metil esterleri elde edilmesine yönelik metotlar taranmış [131], [132], [133] ve bunlardan rutin olarak yağ asitleri metil esterleri analizinde kullanılan yöntem seçilmiştir [134]. Tez çalışmasında asidik ve bazik katalizörler eşliğinde gerçekleştirilen esterleştirme reaksiyonlarından AyDOD içerisinde bulunan sterol ve tokoferol miktarlarını en az etkilemiş olanı uygun esterleştirme yöntemi olarak seçilmiş ve iki katalizörün etkinlikleri karşılaştırılmıştır. Esterleştirme reaksiyonlarında H_2SO_4 ve KOH katalizörleri kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonucunda AyDOD örneğinde mevcut olan sterol ve tokoferol miktarlarındaki değişimler incelenmiştir. Bu sonuçlara bağlı olarak en uygun yöntem belirlenmiştir.

Bölüm 3.2.4.1’de detayları verilen H_2SO_4 ve KOH katalizörlüğünde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen AyEDOD’lar içerisindeki toplam sterol ve toplam tokoferol miktarları Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.2 Esterleştirme reaksiyonları sonucu sterol ve tokoferol miktarları

No	Katalizörün Cinsi	Sıcaklık (°C)	Süre (Dakika)	Toplam Sterol (g/100g)	Toplam Tokoferol (g/100g)
1	H_2SO_4	60	30	32,88±3,29	15,89±0,16
2	H_2SO_4	60	45	34,46±3,45	15,90±0,16
3	H_2SO_4	60	60	34,63±3,46	15,66±0,16
4	H_2SO_4	60	120	35,26±3,53	15,65±0,16
5	H_2SO_4	120	30	32,03±3,20	15,55±0,16
6	H_2SO_4	120	45	32,01±3,20	15,48±0,15
7	H_2SO_4	120	60	31,65±3,16	15,43±0,15
8	H_2SO_4	120	120	31,29±3,13	15,20±0,15
9	KOH	60	30	30,95±3,10	10,98±0,11
10	KOH	60	45	30,87±3,09	11,27±0,11
11	KOH	60	60	30,95±3,10	10,52±0,10
12	KOH	60	120	35,06±3,51	11,08±0,11
13	KOH	120	30	31,22±3,12	11,08±0,11
14	KOH	120	45	32,12±3,21	11,31±0,11
15	KOH	120	60	32,23±3,22	11,30±0,11
16	KOH	120	120	35,19±3,52	11,51±0,12

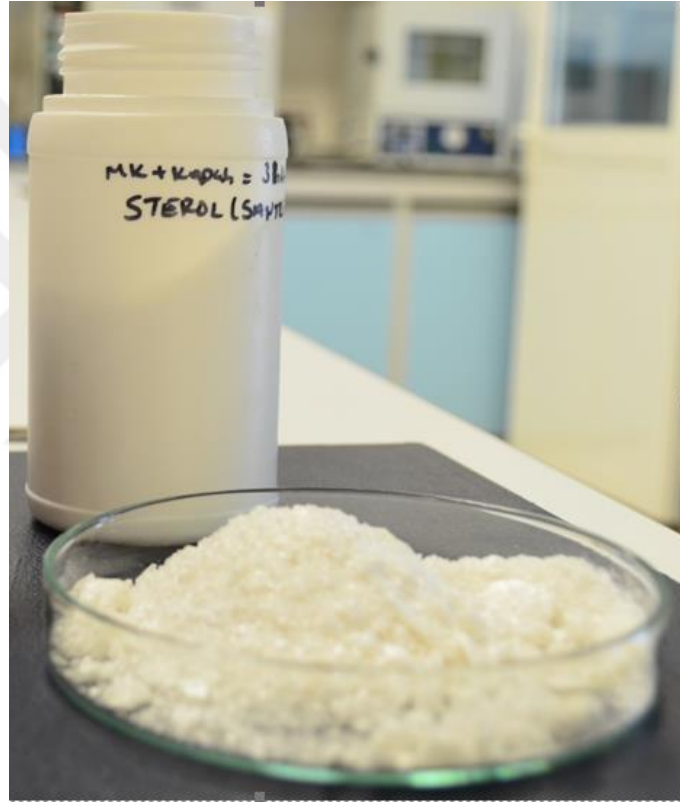
Elde edilen sonuçlar doğrultusunda aynı katalizörlerde sıcaklık artışı ve sürenin uzatılmasının toplam tokoferol ve sterol miktarlarında ihmal edilebilir düzeyde değişim yarattığı gözlemlenmiştir. Fakat aynı koşullarda H_2SO_4 ve KOH katalizörleri karşılaştırıldığında toplam tokoferol miktarlarında KOH katalizörü kullanıldığında önemli düşüşler olduğu görülmüştür. KOH yağ asit kompozisyonunun belirlenmesi çalışmalarında rutin olarak kullanılan katalizör olmasına rağmen tokoferol eldesi çalışmaları için H_2SO_4 katalizörü ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bunun bazik ortamda tokoferollerin bir kısmının suya geçmesinden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Sterol eldesi için ise her iki katalizörün de uygun olduğu ve birbirine benzer sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Tez çalışması sonucunda süre ve sıcaklık parametrelerindeki değişikliklerin sterol ve tokoferoller üzerinde önemli farklılıklar yaratmadığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda yağ asitlerinin, metil ester formuna dönüşüm oranlarının 1 saat ve 60 °C'deki reaksiyonda yeterli olması, 120 dakika ve 120 °C'deki reaksiyonun ise maliyeti arttıracak olması sebebiyle, sterol eldesi çalışmalarında optimum reaksiyon koşulu olarak her iki katalizör için de 1 saat ve 60 °C'deki reaksiyon seçilmiştir. Tokoferol eldesi çalışmaları için ise H_2SO_4 katalizörü, 60 °C ve 1 saat ideal koşullar olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak süre ve sıcaklık gibi parametreler de göz önüne alındığında hem sterol hem de tokoferolün en yüksek oranda alınacağı optimum koşul olarak %1,5 oranında H_2SO_4 katalizörü, 60 °C ve 1 saat belirlenmiştir.

Kristallendirme çalışmalarında gıda ürünleri proseslerinde yaygın olarak kullanılan hekzan, aseton ve etil alkol gibi çözücüler kullanılmıştır. Yağ temelli biyoaktif bileşiklerden olan sterol, tokoferol ve skualen gibi bileşikler 40 °C- 60 °C gibi sıcaklıklarda yüksek çözünürlüğe sahiptirler. 4 °C gibi düşük sıcaklıklarda ise kısmen çözölmektedirler. Aseton ve etil alkol ise sterolleri çözmemektedirler. Bu nedenle, AyDOD'dan esterleştirmeye uzaklaştırılan yağ ve serbest yağ asitlerinden geriye kalan sterol, tokoferol ve skualen gibi bileşikler içeren karışım minimum miktarda hekzan ile 60 °C'de çözölmüştür. Çözünen madde karışımı kristalizatöre aktarılmış, üzerine çözücü olarak daha önceden eklenmiş olan hekzanın yarısı kadar 20:1 Hekzan/Aseton (v/v) ilave edilmiştir. Kristal formunda sterolleri

çöktürebilmek için 4 °C'de gece boyunca bekletilmiştir. Çöken kristal steroller süzülerek alınmış, 40 °C'de vakum etüvünde tutularak kurutulmuş ve ardından GC-FID ile saflık kontrolü Bölüm 3.2.2'de belirtildiği şekilde yapılmıştır. Analiz sonucuna göre %98 saflıkta Şekil 4.3'teki gibi beyaz kristal yapıda steroller elde edilmiştir. Elde edilen sterol ürünü fonksiyonel gıda üretiminde yeni ürünlerin geliştirilmesinde veya standart kimyasal olarak kullanılabilecek saflıktadır.

Aseton ve hekzan çözeltisi içindeki tokoferol içeren süzütünün ise çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçurulmuş ve kromatografik olarak saflaştırılmaya hazır tokoferolce zengin konsantre AyEDOD numunesi elde edilmiştir.

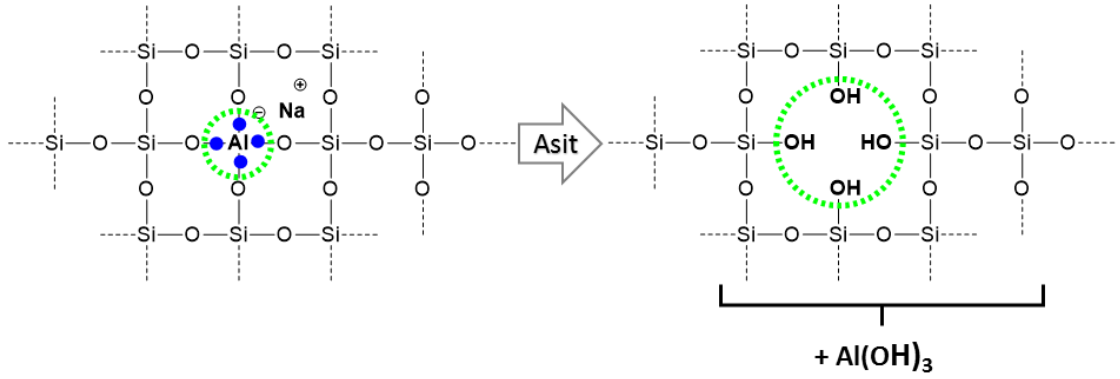


Şekil 4.3 Kristallendirme sonucu elde edilen sterollerin görüntüsü

4.3 Zeolitlerin Dealüminasyon ve Desilikasyon Reaksiyonları

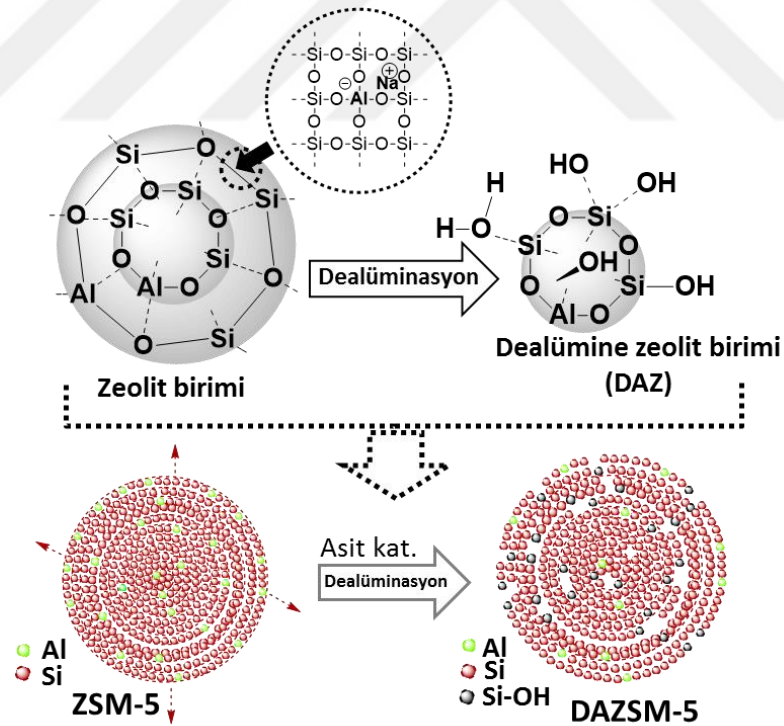
Zeolitler yapılarında belirli bir düzen içerisinde silisyum ve alüminyum hetero atomlarını içeren alüminosilikatlardır. Kristalik yapılarında bulunan Al-O-Si veya Al-O-Al bağları asidik ortamda Si-O-Si bağlara göre daha az kararlıdır. Bu nedenle asidik ortamda yapılarında bulunan Al atomunun uzaklaşmasıyla dealümine olmaktadır. Kullanılan asidin konsantrasyonuna bağlı olarak kısmi

parçalanmaya veya zeolit kristal yapısından tamamen uzaklaşarak dealüminasyona uğrarlar (Şekil 4.4).

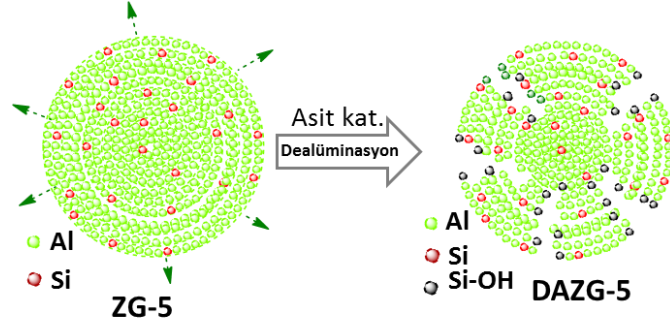


Şekil 4.4 Zeolit biriminin dealüminasyon reaksiyonu ve oluşan yan ürün

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da ZSM-5 ve ZG-5 zeolit birim yapısı ve dealüminasyon reaksiyonu görsel olarak ifade edilmiştir. Dealüminasyon ile hem zeolitlerin kristal yapısında bulunan Si-O-Al veya Al-O-Al dizilimindeki bileşiklerden belirli oranlarda Al-OH, Si-OH grupları, hem de yan ürünler oluşmaktadır.

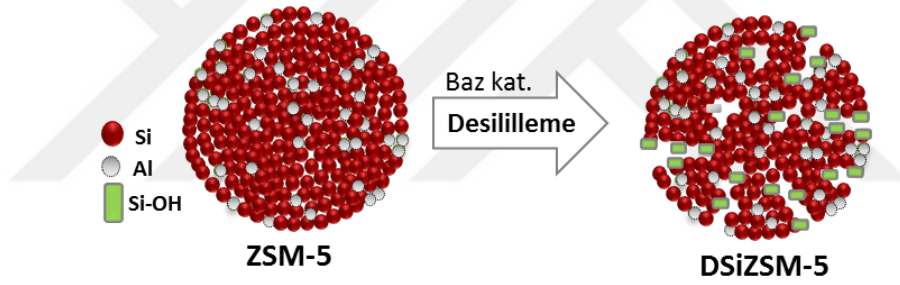


Şekil 4.5 ZSM-5’in asit katalizörlüğündeki dealüminasyon reaksiyonu

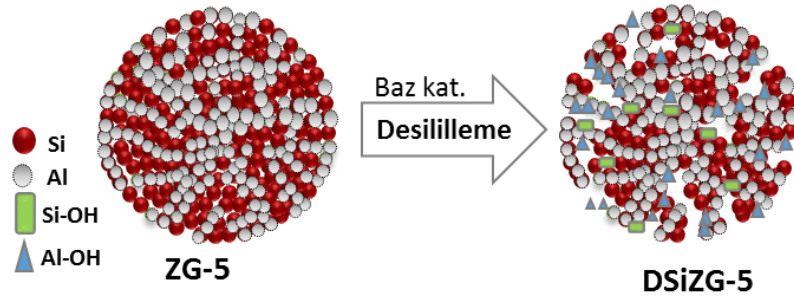


Şekil 4.6 ZG-5'in asit katalizörlüğündeki dealüminasyon reaksiyonu

Bazik koşullarda silisyum oksit (Si-O) bağları baz tarafından parçalanmaktadır. Baz katalizörü olarak 0,1 M KOH kullanıldığında zeolitlerde Si-OH grupları oluşmaktadır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de bazik koşullardaki desilikasyon reaksiyon mekanizmaları görsel olarak ifade edilmiştir. Zeolitlerin T-O-T kristal örgüsünde (Si-O-Si veya Si-O-Al) bulunan silisyum atomları bazik koşullarda desilikasyona uğramaktadırlar.



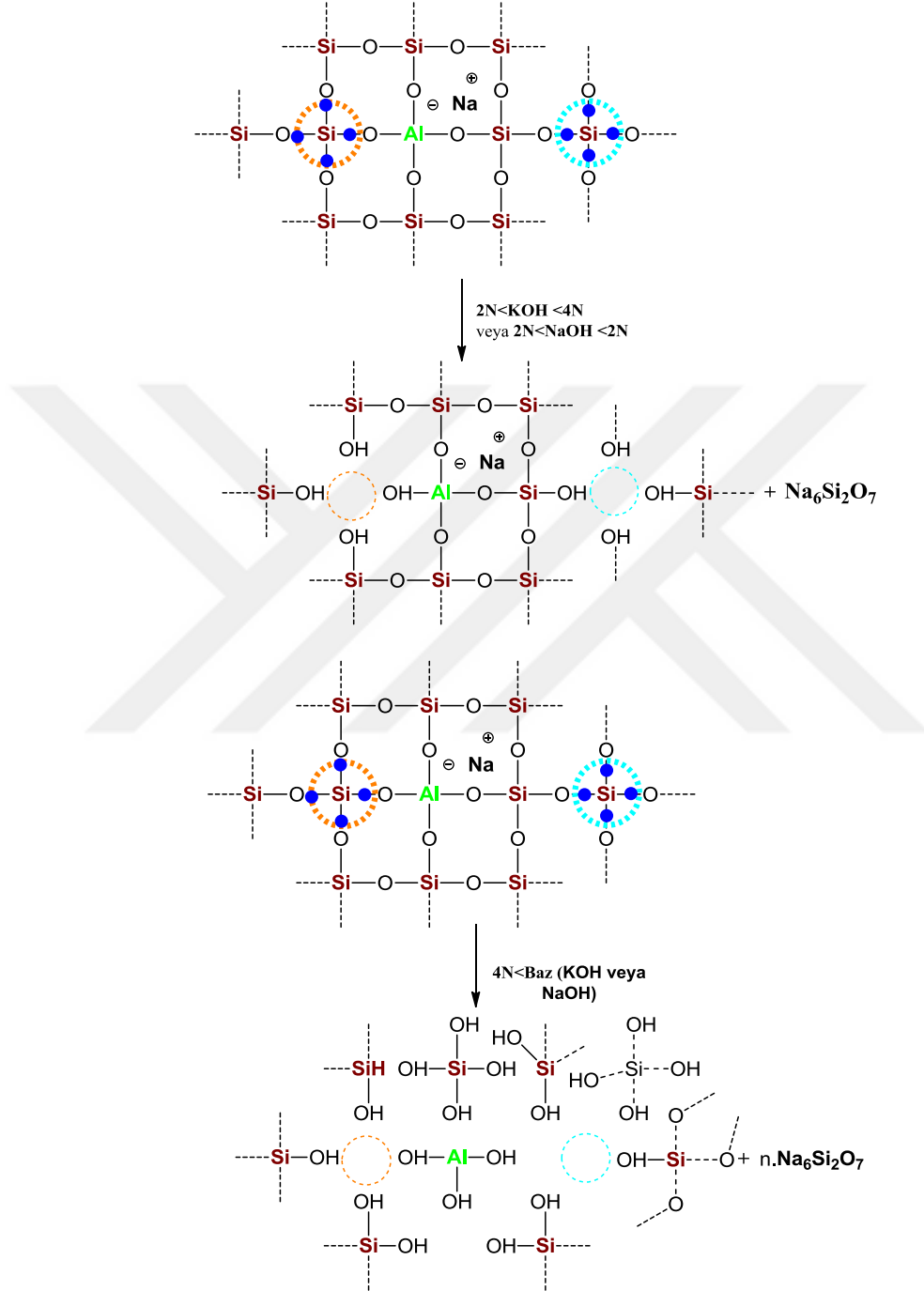
Şekil 4.7 ZSM-5'in baz katalizörlüğündeki desilikasyon reaksiyonu



Şekil 4.8 ZG-5'in baz katalizörlüğündeki desilikasyon reaksiyonu

0,5 M veya daha derişik KOH kullanıldığında zeolitlerin yapısında bulunan Si-OH ve Al-OH gruplarının oluşu ile birlikte kristal yapıdan ${}^{\ominus}\text{Si}(\text{OH})_4$ ve ${}^{\ominus}\text{Al}(\text{OH})_4$ tuzları uzaklaşarak desilikasyon gerçekleşmektedir. 8,0 M veya daha derişik KOH çözeltisi

kullanıldığında 110 °C'de zeolitlerin kristalik yapısı tamamen parçalanarak ${}^{\ominus}\text{Si}(\text{OH})_4$ ve ${}^{\ominus}\text{Al}(\text{OH})_4$ tuzlarına dönüştürmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 Zeolitlerin baz katalizörlüğünde desilikasyon reaksiyon mekanizması

Bölüm 3.3'te anlatıldığı şekilde çalışılan yüksek silika içerikli ZSM-5 ile düşük silika içerikli ZG-5'in asidik koşullardaki dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonları

sonucunda elde edilen Si/Al oranları, partikül boyutları ve seçilmiş adsorbanların pXRD sonuçları, SEM görüntüleri ve yüzey alanı ölçümleri bu bölümde verilmiştir.

4.3.1 ZSM-5'in Dealüminasyon ve Desilikasyon Reaksiyonları ve Karakterizasyonları

Tez çalışması kapsamında toplam 49 farklı dealümine ZSM-5 türevi ve 12 farklı desilil ZSM-5 türevi madde elde edilmiştir. Her bir ürüne reaksiyon numarası verilerek tez kapsamında ürün olarak değerlendirilmiştir. Tablo 4.3'te dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin Si/Al oranları ve partikül boyutlarının sayısal değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.3 ZSM-5'in dealümine edilmiş ve desilillenmiş türevlerine ait sonuçlar

No	Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Si/Al oranı	Partikül Boyutu (nm)
1	HCl	1,0	1	80	840,3±10,1	-
2	HCl	1,0	6	80	742,4±8,9	106,5±2,1
3	HCl	1,0	12	80	791,2±9,5	-
4	HCl	1,0	24	80	771,7±9,3	89,3±1,8
5	H ₂ SO ₄	1,0	1	80	800,2±9,6	-
6	H ₂ SO ₄	1,0	6	80	784,3±9,4	96,3±1,9
7	H ₂ SO ₄	1,0	12	80	793,5±9,5	-
8	H ₂ SO ₄	1,0	24	80	787,3±9,4	88,2±1,8
9	HNO ₃	1,0	1	80	756,8±9,1	-
10	HNO ₃	1,0	6	80	763,5±9,2	104,3±2,1
11	HNO ₃	1,0	12	80	760,1±9,1	-
12	HNO ₃	1,0	24	80	760,3±9,1	105,6±2,1
13	HCl	1,0	1	150	737,7±8,8	-
14	HCl	1,0	6	150	744,2±8,9	84,3±1,7
15	HCl	1,0	12	150	737,6±8,8	-
16	HCl	1,0	24	150	784,3±9,4	80,3±1,6
17	H ₂ SO ₄	1,0	1	150	746,3±9,0	-
18	H ₂ SO ₄	1,0	6	150	784,6±9,4	108,2±2,2
19	H ₂ SO ₄	1,0	12	150	754,3±9,0	-
20	H ₂ SO ₄	1,0	24	150	744,8±8,9	100,5±2,0
21	HNO ₃	1,0	1	150	776,9±9,3	-
22	HNO ₃	1,0	6	150	763,5±9,2	98,6±2,0
23	HNO ₃	1,0	12	150	773,7±9,3	-
24	HNO ₃	1,0	24	150	778,4±9,3	83,6±1,7

Tablo 4.3 ZSM-5'in dealümine edilmiş ve desilillenmiş türevlerine ait sonuçlar
(devamı)

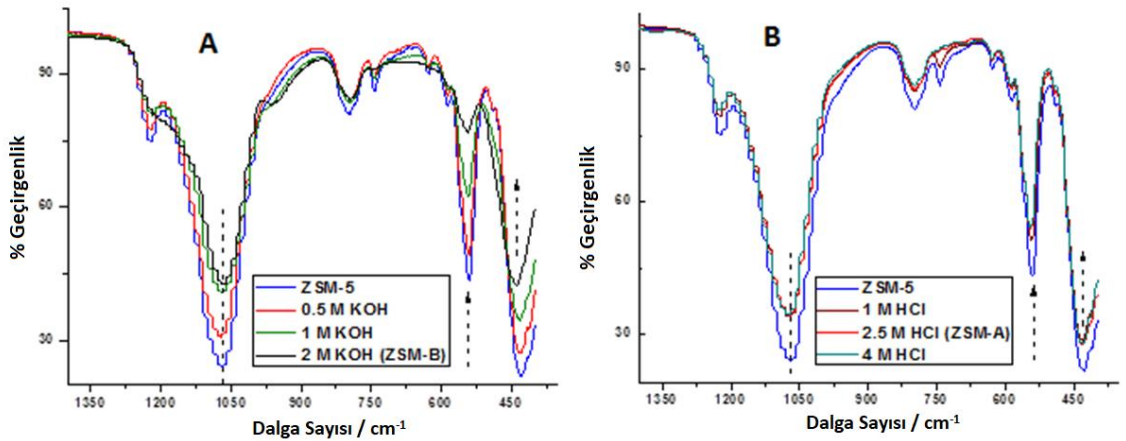
No	Katalizör ün Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)	Si/Al oranı	Partikül Boyutu (nm)
25	HCl	2,5	1	80	807,0±9,7	42,3±0,8
26	HCl	2,5	6	80	784,5±9,4	62,7±1,2
27	HCl	2,5	15	80	765,3±9,2	51,3±1,0
28	HCl	2,5	24	80	769,2±9,2	35,7±0,7
29	HCl	2,5	1	150	765,3±9,2	35,3±0,7
30	HCl	2,5	6	150	756,4±9,1	35,6±0,7
31	HCl	2,5	15	150	748,7±9,0	36,3±0,7
32	HCl	2,5	24	150	694,5±8,3	60,2±1,2
33	HCl	4,0	1	80	823,1±9,9	44,3±0,9
34	HCl	4,0	6	80	784,4±9,4	48,3±1,0
35	HCl	4,0	15	80	758,6±9,1	33,2±0,7
36	HCl	4,0	24	80	729,3±8,8	38,4±0,8
37	HCl	4,0	1	150	778,8±9,3	42,1±0,8
38	HCl	4,0	6	150	752,2±9,0	41,6±0,8
39	HCl	4,0	15	150	796,3±9,6	45,7±0,9
40	HCl	4,0	24	150	769,5±9,2	39,3±0,8
41	HCl	8,0	6	80	796,3±9,6	41,7±0,8
42	HCl	8,0	6	150	760,4±9,1	43,2±0,9
43	H ₂ SO ₄	8,0	6	80	740,7±8,9	44,4±0,9
44	H ₂ SO ₄	8,0	6	150	707,2±8,5	57,2±1,1
45	HNO ₃	4,0	6	150	896,3±10,8	103,8±2,1
46	HNO ₃	4,0	24	150	935,8±11,2	61,3±1,2
47	HNO ₃	4,0	72	150	862,1±10,3	59,7±1,2
48	HNO ₃	8,0	6	80	742,4±8,9	53,0±1,1
49	HNO ₃	8,0	6	150	671,3±8,0	44,3±0,9
50	KOH	0,1	6	110	830,8±10,0	123,4±2,5
51	KOH	0,5	3	110	792,5±9,5	119,7±2,4
52	KOH	0,5	6	110	784,6±9,4	99,2±2,0
53	KOH	0,5	24	110	733,7±8,8	62,3±1,2
54	KOH	1,0	3	110	661,7±7,9	77,4±1,5
55	KOH	1,0	6	110	646,6±7,8	72,1±1,4
56	KOH	1,0	24	110	641,9±7,7	68,5±1,4
57	KOH	2,0	3	110	539,5±6,5	85,3±1,7
58	KOH	2,0	6	110	520,2±6,2	87,8±1,8
59	KOH	2,0	24	110	534,4±6,4	64,9±1,3
60	KOH	4,0	6	110	Ölçülemedi	Ölçülemedi
61	KOH	8,0	6	110	Ölçülemedi	Ölçülemedi

ZSM-5'in en yüksek 4,0 M HCl ve 2,0 M KOH konsantrasyonuna kadar olan reaksiyonlarında, ilgili zeolitin kristalite yapısı bozunmaya uğramadan Si/Al oranında önemli değişiklikler olmuştur. Tablo 4.4'te HCl ve KOH katalizörlerinin değişen konsantrasyonlarına karşılık gelen Si/Al oranları verilmiştir.

Tablo 4.4 ZSM-5'in HCl ve KOH ile reaksiyonları sonucu Si/Al oranları

Adsorban	%T 550 cm^{-1}	Absorbans 550 cm^{-1}	%T 450 cm^{-1}	Absorbans 450 cm^{-1}	Si/Al	Optik Yoğunluk Oranı	Kristalite %
ZSM-5	43	0,37	21	0,68	938,0	0,54	Kendisi
0,5 M KOH	49	0,31	27	0,57	784,6 $\pm$ 9,4	0,54	100,0 $\pm$ 1,2
1M KOH	62	0,21	34	0,47	646,6 $\pm$ 7,8	0,44	82,2 $\pm$ 1,0
2M KOH	77	0,11	42	0,38	520,2 $\pm$ 6,2	0,30	56,2 $\pm$ 0,7
1M HCl	51	0,29	29	0,54	742,4 $\pm$ 8,9	0,54	100,2 $\pm$ 1,2
2,5M HCl	54	0,27	27	0,57	784,4 $\pm$ 9,4	0,47	87,3 $\pm$ 1,0
4M HCl	54	0,27	27	0,57	784,4 $\pm$ 9,4	0,47	87,1 $\pm$ 1,0

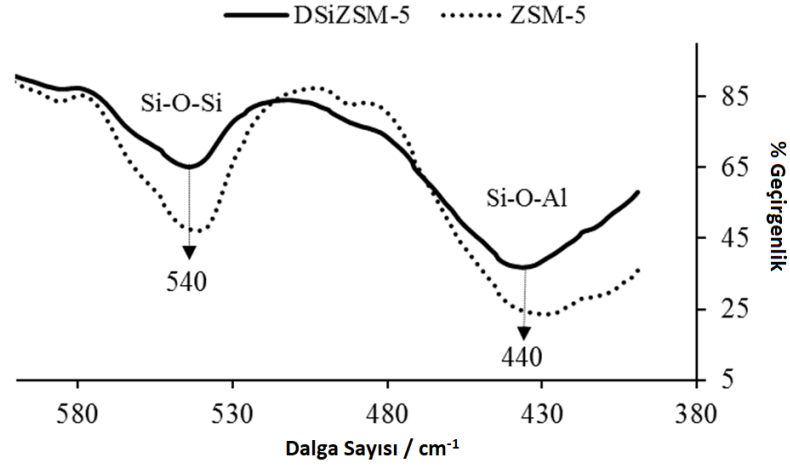
ZSM-5'in dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin Si/Al oranları ATR-IR spektroskopisi kullanılarak hesaplanmıştır. IR spektroskopisi ile T-O-T tetrahedral yapısındaki (Si-O-Si ve Si-O-Al) $1/\lambda = 450 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısındaki absorbanlar ölçülmüş ve başlangıç maddesi ZSM-5'in tedarikçisi tarafından verilmiş sertifikadaki değer ile (938) karşılaştırılmıştır (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 ZSM-5'in A) farklı baz ve B) asit konsantrasyonlarındaki dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonlarına ait FT-IR spektrumları

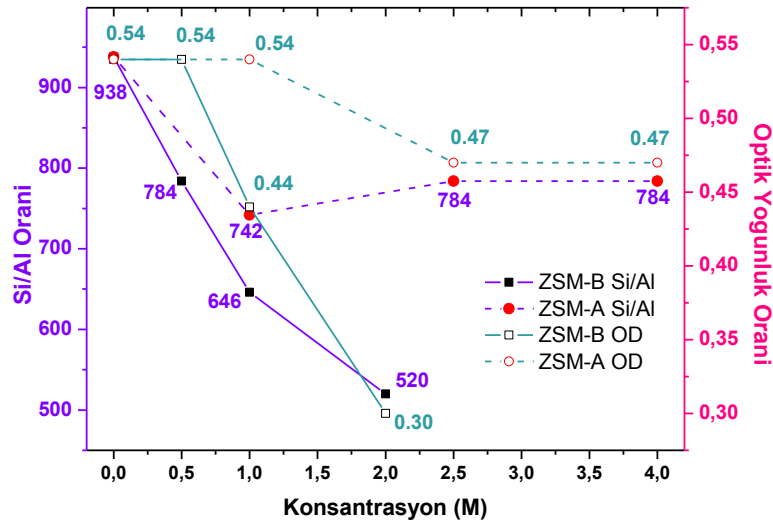
ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonundan sonra Si/Al oranı, 540 cm^{-1} dalga sayısındaki pentasil Si-O-Si piklerinin transmitansının 440 cm^{-1} dalga sayısındaki toplam Si-O-Si ve Si-O-Al piklerinin transmitansı ile karşılaştırılmasıyla

hesaplanmıştır. Şekil 4.11’de optimum koşul olarak seçilmiş 2,0 M KOH ile ZSM-5’in reaksiyonu sonucunda elde edilmiş DSiZSM-5’in FT-IR spektrumundaki ilgili pikler gösterilmiştir. Şekil 4.11’den de görüldüğü gibi başlangıçta 938 olan Si/Al oranı etkili bir desilikasyon reaksiyonu ile 520’ye düşmüştür.



Şekil 4.11 ZSM-5’in kendisi (noktalı çizgi) ve 2,0 M KOH ile muamele edilmiş DSiZSM-5’in (düz çizgi) FTIR spektrumu

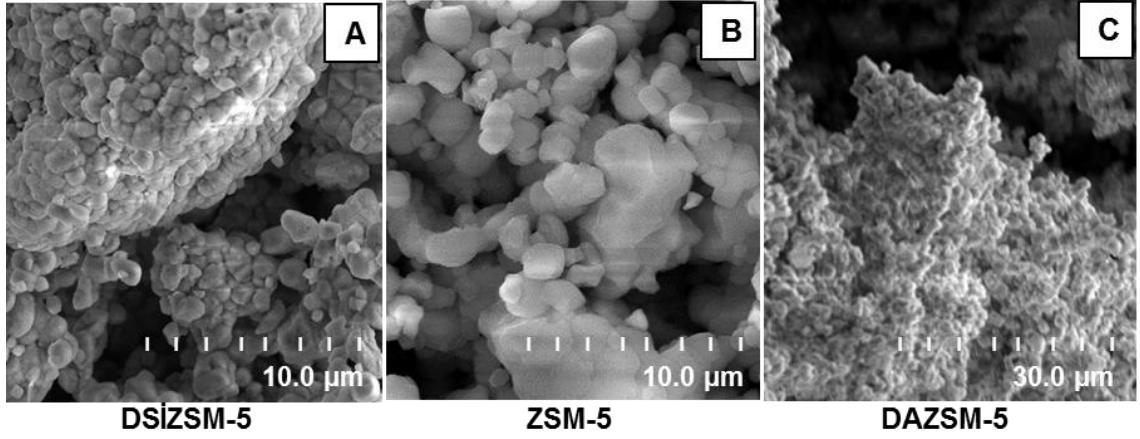
ZSM-5 tip zeolitin yapısında bulunan Al’dan $1/\lambda = 1090 \text{ cm}^{-1}$ ’deki pik sorumlu olsa bile asidik ve bazik koşullarda Al miktarının değişiminde önemli farklılıkların oluşmadığı görülmüştür [135], [136]. Yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç maddesi ZSM-5’in desilikasyon reaksiyonlarının başarılı olduğu ve Si/Al oranlarının ZSM-5 yapısının çoğunluğunun bozunduğu 4,0 M KOH konsantrasyonuna kadar önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. 0,5, 1,0, 2,0 M KOH için iskelet yapı içerisindeki silisyum içeriğinin neredeyse doğrusal bir şekilde azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 DAZSM-5 ve DSiZSM-5'nin Si/Al oranları ve optik yoğunluk oranları

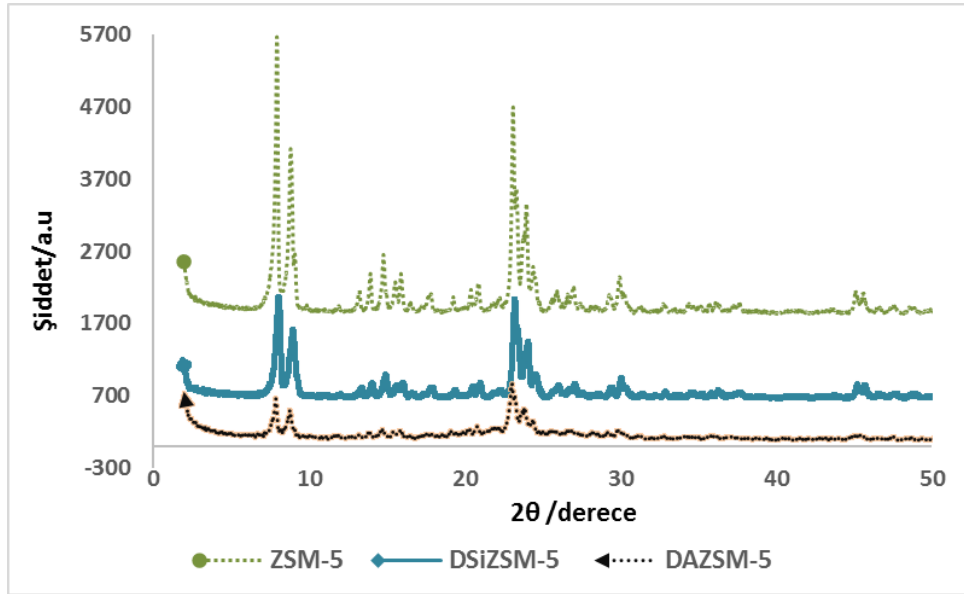
IR spektrumundaki 1090 cm^{-1} değerinde herhangi bir kaymanın olmamasından dolayı, asit katalizörlüğünde yapının dealüminasyonunun başarısız olduğu kolaylıkla söylenebilmektedir. Bununla birlikte, ilginç bir şekilde asit ile muamelede en düşük Si/Al oranı elde edilmiş, ancak 2,5 ve 4,0 M HCl ile yapılan dealüminasyon reaksiyonları en seyreltik (0,5 M) KOH katalizörlüğündeki değerlerle benzer sonuçlar verebilmiştir. Asit muamelesinden sonra bu davranış düşük Si/Al oranına sahip zeolitlerde bile gözlemlenmiştir [137]. Bu olay büyük gözeneklerde silisyumların ayrılmasından veya yapı iskeletinden iskelet dışı bileşenlerin çıkarılmasından kaynaklanabilmektedir [138], [139].

Ayrıca, SEM görüntüleri asit ile yapılan reaksiyon sonucu elde edilen DAZSM-5'in (2,5 M HCl, 6 saat, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) partiküllerinin ZSM-5'in kendisine göre veya baz ile muamele görmüş hali DSiZSM-5'ye (2,0 M KOH, 6 saat, $110\text{ }^{\circ}\text{C}$) göre daha muntazam olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13). ZSM-5'e ait tipik kristal parçacıklarının DSiZSM-5 ve DAZSM-5'te bir araya gelerek topaklanmaya neden olduğu görülmektedir. Bu topaklanmış yapıların DSiZSM-5 ve DAZSM-5'te mezopor boşlukları oluşturduğu görülmüştür. Bu da ZSM-5'in bazik ve asidik koşullardaki reaksiyonları sonucunda hiyerarşik zeolitlerin oluştuğunu desteklemiştir.



Şekil 4.13 A) DSiZSM-5 B) ZSM-5 C) DAZSM-5'e ait SEM görüntüleri

Desilikasyonun kristalinite üzerindeki etkisini anlayabilmek için başarılı olmuş en radikal koşuldan elde edilmiş DSiZSM-5'in (2,0 M KOH, 6 saat, 110 °C) powder X-Ray Difraksiyonu (pXRD) ölçümü alınmıştır. Şekil 4.14'te DSiZSM-5, DAZSM-5 ve ZSM-5'in kendisine ait pXRD görüntüsü karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 4.14 ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5'e ait pXRD görüntüleri

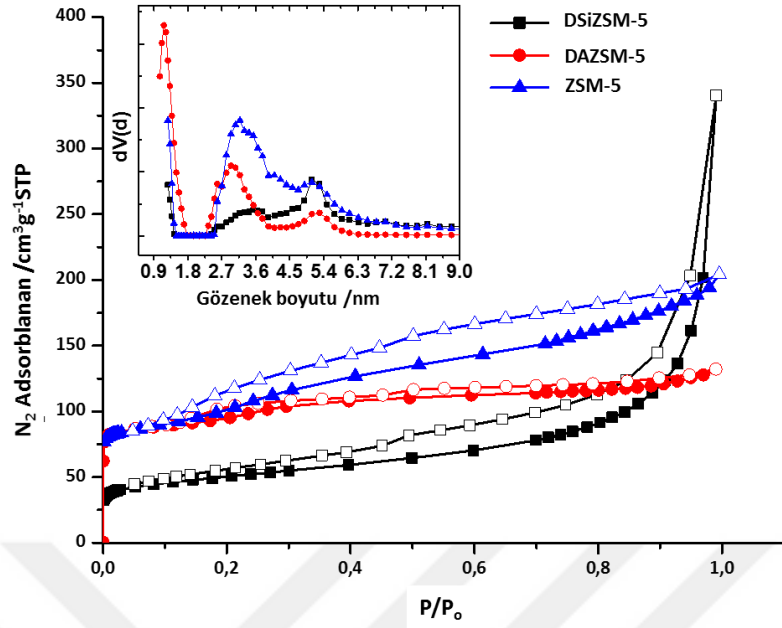
DAZSM-5 ve DSiZSM-5, ZSM-5'in karakteristik 8, 13, 22 ve 45 2θ derecelerinde yansımalar ortaya koysalar da DSiZSM-5'nin pXRD paterninin bu noktadaki sinyallerinin genişleyerek kristalinitenin kaybolduğu görülmektedir.

Literatürde de belirtildiği gibi zeolit yapısının modifiye edilmesiyle elde edilen ürünün partikül boyutunun değişmesiyle pXRD paternleri yanıltıcı olabilmektedir [140]. Bu yüzden kristalitenin dirençliliği, başlangıç maddesi olan ZSM-5 ve

modifiye edilmiş adsorbanların (DAZSM-5 ve DSiZSM-5) optik yoğunluklarının oranları karşılaştırılarak tahmin edilmiştir. Optik yoğunluk oranı IR spektrumundaki 550 cm^{-1} 'deki karakteristik pentasil yapısındaki Si-O-Si pikinin, 440 cm^{-1} 'deki toplam T-O-T bandına bölünmesiyle elde edilmektedir [141].

XRD sonuçlarına benzer şekilde, asidik koşullarda gerçekleştirilen dealüminasyon reaksiyonlarının optik yoğunluk oranlarında önemli bir değişiklik oluşturmadığı görülmüştür (Tablo 4.4, Şekil 4.12). Tablo 4.4'ten görüleceği üzere başlangıç maddesi olan ZSM-5'in optik yoğunluk oranı 0,54 iken, 4,0 M HCl ile yapılan dealüminasyon reaksiyonundan dahi elde edilen ürünün optik yoğunluk değeri 0,47'dir. Ancak, ZSM-5'in kristalinitesinin KOH konsantrasyonunun artmasıyla büyük ölçüde azaldığı aynı zamanda optik yoğunluk oranının da 0,54'ten 0,30'lara kadar düştüğü görülmektedir. Bu pentasilik silisyumların %44'ünün bozunduğu anlamına gelmektedir. Bununla birlikte, literatürdekine benzer şekilde eşik optik yoğunluk oranı 0,4 olarak verildiğinden ZSM-5 için kabul edilebilir kristalinite direnci %57 ile ideal değer olan 0,7'dir [140]. 2,0 M KOH ile muamale edilmiş DSiZSM-5 başlangıç malzemesi olan ZSM-5'e göre yapısının %56'sını koruduğu için hala ZSM-5 tipi malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Başlangıç maddesi olan ZSM-5'in asit ve baz ile muamele edilmesi sonucunda gözenek özellikleri üzerindeki değişimi inceleyebilmek için gözenekli malzeme karakterizasyonundaki en önemli teknik olan N_2 gazı sorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında KOH ile yapılan desilikasyonun literatüre paralel olarak silisyum içerikli ana yapıdaki mezoporoziteyi arttırdığı görülmüştür. Lokal olmayan yoğunluk fonksiyonel teorisi (Nonlokal density functional theory, NL-DFT) gözenek büyüklüğü dağılımı; mezoporların çoğunlukla 3 nm, bazılarının 5,5 nm civarında bir kısım mikroporun ise 1,3 nm'de olduğunu göstermiştir (Şekil 4.15). Ayrıca DSiZSM-5'in 0,4 (P/P_0) değerine yakın noktalardaki izoterm vermesi mezoporozitede artış olduğunu desteklemektedir.



Şekil 4.15 ZSM-5 (Mavi), DSiZSM-5 (Siyah) ve DAZSM-5'in (Kırmızı) porozite özelliklerinden izotermeler ve gözenek büyüklüğü dağılımları

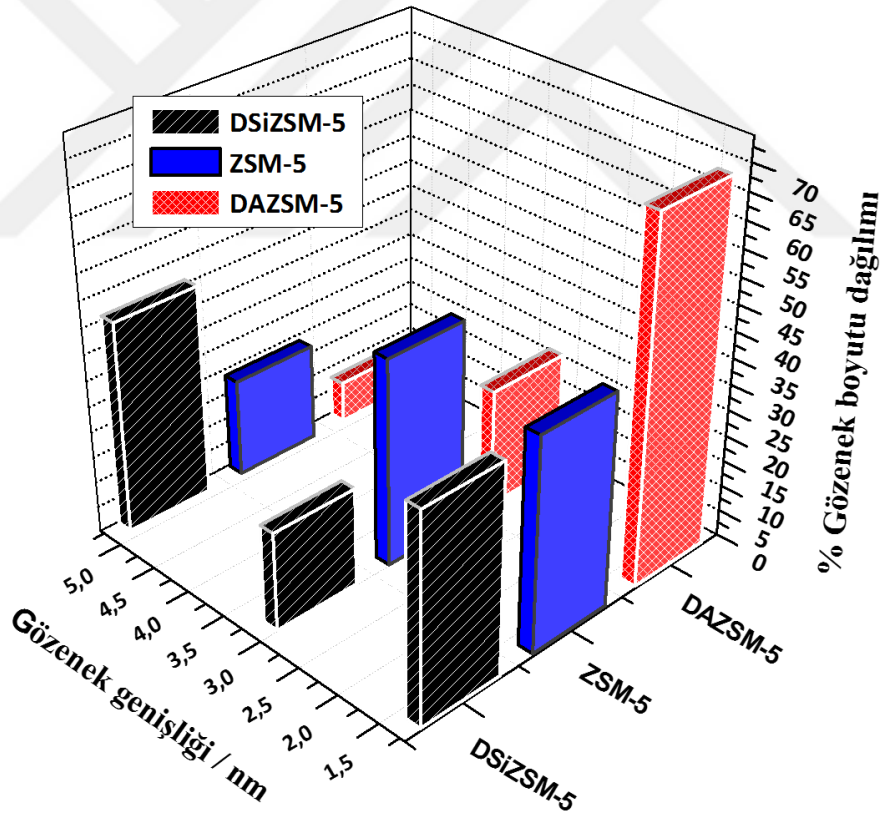
Diğer taraftan ZSM-5'in asit ile muamelesi (DAZSM-5) sonucunda yapısında bulunan mezoporların tahrip olduğu ve ideal Tip I izotermi ile 1,3 nm civarında oldukça mikro gözenekli bir yapıya dönüştüğü açıkça görülmüştür. Bununla birlikte, ZSM-5'in ilk ve son hali arasındaki spesifik yüzey alanı değerleri (S_{BET}) karşılaştırıldığında önemli bir kayıp görülmemiştir. Başlangıç maddesinin 356 iken DAZSM-5'de bu değer 359 m² g⁻¹'dir. Ancak, DSiZSM-5'in yapısındaki mikro gözenekleri kaybetmesine bağlı olarak BET yüzey alanının diğer iki muadiline göre daha düşük (180 m² g⁻¹) olduğu görülmüştür (Tablo 4.5).

Tablo 4.5 ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5'in N₂ sorpsiyon analizi sonuçları

Numune	^b YA ^a (m ² g ⁻¹)	Gözenek Büyüklüğü Dağılımı (%) ^b			V _{Tot} ^c (cm ³ g ⁻¹)
		1,3 nm	3,1 nm	5,1 nm	
ZSM-5	356	41	40	19	0,32
DAZSM-5	359	69	23	8	0,20
DSiZSM-5	180	40	19	41	0,53

^aBET Yüzey alanı, ^bNL-DFT gözenek büyüklüğü dağılım grafiğinden elde edilmiş ilgili dağılım ^cV_{Tot} P/P₀ ~0,99'daki gözenek hacminden bulunmuş değer

AyDOD'ların içeriğinde bulunan sterol ve tokoferol yüzdesini arttırmak ve kromatografik çalışmalar için daha uygun hale getirmek amacıyla uygulanan esterleştirme reaksiyonlarından sonra bu üç adsorban da (ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5) β -sitosterol ve α -tokoferolün geri kazanılması amacıyla tez çalışmasında SPE uygulamalarında kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ZSM-5 ve DAZSM-5'in adsorban olarak kullanıldığı SPE çalışmalarında α -tokoferol ve β -sitosterolün ilk elüsyon çözücüsü içerisinde birlikte geldiği ve ayrımın sağlanamadığı görülmüştür. DAZSM-5 ve ZSM-5'in α -tokoferol ve β -sitosterol'ü ayırmadaki başarısız performanslarına rağmen, hedeflenen bileşiklerin saf olarak geri kazanımı ancak adsorban olarak DSiZSM-5 kullanılarak elde edilmiştir. DSiZSM-5'in ayırma kabiliyetindeki bu artış daha düşük bir yüzey alanına sahip olsa da desilikasyona bağlı olarak yapısındaki mezoporozitenin ve gözenek hacminin artmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 Büyük gözeneklerin ilgili gözenek boyutu dağılım grafiğinden türetilen gaz alımına katkısı

4.3.2 DMAZG-5 ve DMBZG-5 Sentez Reaksiyonlarının Koşullarının Belirlenmesi için Yapılan Önçalışmalar

4.3.2.1 Asit Katalizörlüğünde Yapılan Önçalışmalar

ZG-5'in asit katalizörü kullanılarak demetallenmesi çalışmalarında asidin türünün demetallenme üzerine etkisini incelemek ve asidin türüne karar vermek amacıyla HCl, HNO₃, H₂SO₄ gibi 3 farklı asit ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 50,0 g ZG-5 zeoliti tartılarak reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiş, daha sonra üzerine 250,0 mL asit çözeltileri (HCl, HNO₃, H₂SO₄) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (80 ve 150 °C) ve sürelerde (1, 6, 12 ve 24 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra zeolitler oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine 250,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 250,0 mL deiyonize su ile yıkanarak asitten tamamen uzaklaştırılarak zeolitlerin bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilerek nötr hale getirilmiştir. Demetallenmiş ZG-5 türevi (DMAZG-5) zeolit 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.6'da ZG-5'in asit katalizörü ile demetallenme reaksiyonlarında uygulanan tüm koşullar, Tablo 4.7'de ise Si/Al oranları ve partikül boyutları verilmiştir.

Tablo 4.6 ZG-5 zeoliti demetallenme reaksiyonu önçalışma koşulları

Katalizör Cinsi	Konsantrasyon (M)	Süre (Saat)	Sıcaklık (°C)
HCl	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150
HNO ₃	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150
H ₂ SO ₄	1,0	1, 6, 12, 24	80, 150

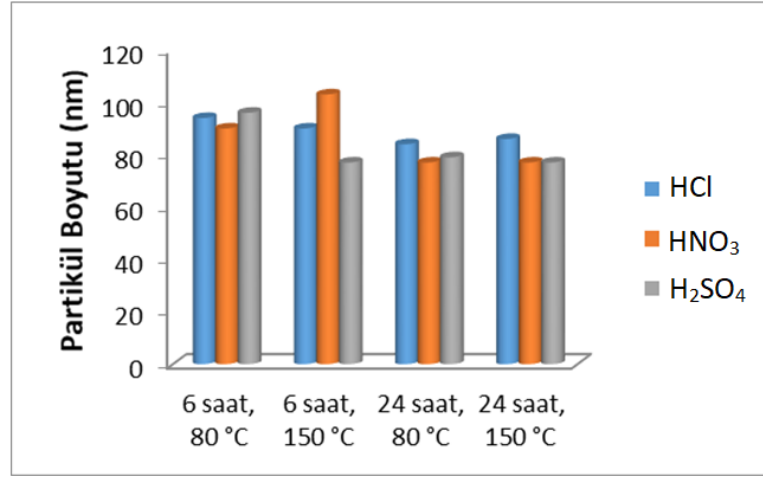
Tablo 4.7 DMAZG-5 zeolitlere ait Si/Al oranları ve partikül boyutları

Deney No	Asidin Türü	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)	Si/Al Oranı	Partikül Boyutu (nm)
1	HCl	1	80	Ölçülemedi	-
2	HCl	6	80	Ölçülemedi	94,3±1,9
3	HCl	12	80	Ölçülemedi	-
4	HCl	24	80	Ölçülemedi	84,7±1,7
5	HCl	1	150	Ölçülemedi	-
6	HCl	6	150	Ölçülemedi	90,2±1,8

Tablo 4.7 DMAZG-5 zeolitlere ait Si/Al oranları ve partikül boyutları (devamı)

Deney No	Asidin Türü	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)	Si/Al Oranı	Partikül Boyutu (nm)
7	HCl	12	150	Ölçülemedi	-
8	HCl	24	150	Ölçülemedi	86,3±1,7
9	HNO ₃	1	80	Ölçülemedi	-
10	HNO ₃	6	80	Ölçülemedi	90,9±1,8
11	HNO ₃	12	80	Ölçülemedi	-
12	HNO ₃	24	80	Ölçülemedi	77,8±1,6
13	HNO ₃	1	150	Ölçülemedi	-
14	HNO ₃	6	150	Ölçülemedi	103,3±2,1
15	HNO ₃	12	150	Ölçülemedi	-
16	HNO ₃	24	150	Ölçülemedi	77,4±1,5
17	H ₂ SO ₄	1	80	Ölçülemedi	-
18	H ₂ SO ₄	6	80	Ölçülemedi	96,3±1,9
19	H ₂ SO ₄	12	80	Ölçülemedi	-
20	H ₂ SO ₄	24	80	Ölçülemedi	79,8±1,6
21	H ₂ SO ₄	1	150	Ölçülemedi	-
22	H ₂ SO ₄	6	150	Ölçülemedi	81,3±1,6
23	H ₂ SO ₄	12	150	Ölçülemedi	-
24	H ₂ SO ₄	24	150	Ölçülemedi	77,6±1,6

Tablo 4.7’den de görüldüğü üzere asidin cinsi demetallenme reaksiyonu sonucu olan DMAZG-5 ürünlerinin Si/Al oranları üzerinde etkisi ölçülemediği için belirlenememiştir. Bunun temel nedeni demetallenme için kullanılan mineral asitlerin hepsinde T-O-T yapısındaki 440 cm⁻¹ dalga sayısındaki pik kısa dalga sayısına kaymış ve Si/Al değerleri hesaplanamamıştır. Bu kaymaların düşük oranda silisyum içermelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Al bakımından zengin zeolitlerdeki bu kaymalar literatürde gerçekleştirilen çalışmalar ile paralellik göstermiştir [142], [143]. Buradan yola çıkarak 1,0 M konsantrasyon deneysel tasarım çalışması için orta nokta olarak seçilmiş ve konsantrasyon değişimine bağlı olarak gerçekleşecek fiziksel değişimler incelenmiştir. Asidin türüne bağlı olarak partikül boyutlarının değişimi ise Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Asit türünün değişmesiyle partikül boyutu değişimi

Şekil 4.17'den de görüldüğü gibi asit türünün değişmesi partikül boyutlarında önemli bir farklılık oluşturmamıştır. HCl ile de başlangıç maddesi ZG-5'in partikül boyutundan (78 nm) çok farklı bir yapı elde edilmediği için katalizör olarak HCl seçilmiştir. Ancak diğer asit türlerinde de aynı etkinin olacağı düşünülmektedir.

HCl'in 80 ve 150 °C'deki partikül boyutu değişimleri incelendiğinde çok önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür ki bu da istenilir bir şey olan başlangıç maddesine ait yapının bozulmadan kaldığını göstermektedir. Buradan yola çıkarak 3 seviyeli Box-Behnken deneysel tasarımı için en düşük seviye olarak 80 °C, orta seviye olarak 110 °C ve yüksek seviye olarak 140 °C seçilmiştir.

Reaksiyon süresine karar verebilmek için 1, 6, 12 ve 24 saat süresince reaksiyonlar devam ettirilmiştir. Partikül boyutları üzerinde 6 ve 24 saatlik reaksiyonlar arasında çok anlamlı bir fark olmadığı için maliyet de göz önünde bulundurularak 6 saatlik reaksiyon deneysel tasarım çalışması için orta seviye olarak seçilmiş, düşük seviye 3 saat, yüksek seviye ise 9 saat olarak belirlenmiştir.

4.3.2.2 Baz Katalizörlüğünde Yapılan Ön Çalışmalar

ZG-5'in demetallenme reaksiyonlarında kullanılacak baz katalizörünün cinsinin asit katalizörü ile yapılan demetallenme reaksiyonlarındaki tecrübelerle dayanarak önemli olmayacağı anlaşılmıştır. Bu nedenle çalışmada baz katalizörü olarak KOH seçilmiştir.

Bu amaçla 5,0 g ZG-5 zeoliti tartılarak reaksiyon kabı içerisine ilave edilmiş, daha sonra üzerine farklı konsantrasyonda (1,0 ve 2,0 M) 25,0 mL baz çözeltisi (KOH) yavaş yavaş ilave edilmiştir. Reaksiyonlar farklı sıcaklıklarda (80 ve 110 °C) ve sürelerde (3 ve 6 saat) devam ettirilmiştir. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra zeolitler oda sıcaklığına soğutulmuş ve üzerine 25,0 mL deiyonize su ilave edilerek süzölmüştür. Süzöntü 2 kez 25,0 mL deiyonize su ile yıkanarak bazdan tamamen uzaklaştırılarak zeolitlerin bulunduğu ortam pH metre ile kontrol edilerek nötr hale getirilmiştir. Baz ile demetallenmiş ZG-5 türevi (DMBZG-5) zeolit 120 °C sıcaklıkta gece boyunca kurutulmuş, ardından desikatöre alınarak oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutulmuştur. Sonrasında maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Tablo 4.8’de ZG-5’in baz katalizörü ile demetallenme reaksiyonlarında uygulanan tüm koşullar, Tablo 4.9’da ise Si/Al oranları ve partikül boyutları verilmiştir.

Tablo 4.8 ZG-5 zeoliti demetallenme reaksiyonu önçalışma koşulları

Deney No	Konsantrasyon (M)	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)
1	1,0	3	80
2	1,0	6	80
3	1,0	3	110
4	1,0	6	110
5	2,0	6	110

Tablo 4.9 DMBZG-5 zeolitlere ait Si/Al oranları ve partikül boyutları

Deney No	KOH Konsantrasyonu (M)	Zaman (Saat)	Sıcaklık (°C)	Si/Al Oranı	Partikül Boyutu (nm)
1	1,0	3	80	1,40±0,02	124,3±2,5
2	1,0	6	80	1,42±0,02	118,6±2,4
3	1,0	3	110	1,46±0,02	115,2±2,3
4	1,0	6	110	1,46±0,02	130,6±2,6
5	2,0	6	110	1,47±0,02	109,9±2,2

4.3.3 ZG-5'in Demetallenme Reaksiyon Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu

Si/Al oranı düşük (1,25) olan X tipi ZG-5 zeolitinin asidik ve bazik koşullardaki demetallenme reaksiyonları Bölüm 3.3.1.2 ve Bölüm 3.3.2.2'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Yapılan demetallenme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin Si/Al oranları ATR-IR ile belirlenmiştir. Al içeriği zengin zeolitler tipik IR spektrumlarında 3 adet karakteristik pik vermektedirler. Bunlardan en güçlü olanı 960 cm^{-1} 'deki asimetrik T-O titreşimini gösteren piktir. Diğerleri ise sırasıyla $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ (T-O-T bükülmesi) ve $700\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ (Simetrik T-O gerilmesi) dalga sayılarındaki piklerdir [144]. ZG-5 gibi yüksek Al içerikli zeolitlerde 960 cm^{-1} 'deki piklerde demetallenmeye bağlı olarak kaymalar olmamaktadır. Ancak ZG-5'in asidik ortamdaki demetallenmiş halinin (DMAZG-5) IR spektrumuna bakıldığında literatüre benzer şekilde diğer karakteristik dalga sayısındaki piklerde kaymaların olduğu görülmüştür [142]. IR spektroskopisi ile zeolite ait karakteristik çift halka modunda (w_{DR}) 553 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler kaybolmuştur. Bunun neticesinde ZG-5'in demetallenme reaksiyonlarında asit katalizörünün kullanımının başarısız olduğu kolaylıkla söylenebilmektedir. Bunun silisyumların daha büyük gözeneklerden sızması ya da çerçeve dışı bileşenlerin omurgasından çıkarılmasından kaynaklanıyor olabileceği düşünülmektedir [138].

Baz katalizörlüğünde yapılan demetallenme reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin Si/Al oranları ATR-IR ile belirlenmiştir. IR spektroskopisi ile T-O-T tetrahedral yapısındaki (Si-O-Si ve Si-O-Al) 450 cm^{-1} dalga sayısındaki absorbanslar ölçülmüş ve başlangıç maddesi ZG-5'in tedarikçi tarafından verilmiş sertifikasındaki değer ile (1,25) karşılaştırılmıştır. Ön çalışmalar ile elde edilen veriler doğrultusunda asit katalizörü yerine baz katalizörünün kullanılmasına ve optimum şartların belirlenmesi için Box-Behnken deneysel tasarımından faydalanılmasına karar verilmiştir.

15 deney, 3 seviyeli 3 değişkenli (3^3) Box-Behnken deneysel tasarımı ile ZG-5 zeolitinin baz katalizörü (KOH) ile demetallenme reaksiyonu sonucundaki Si/Al oranları ve partikül boyutları Tablo 4.10'da verilmiştir. Reaksiyon koşullarının

optimizasyonunda cevap olarak, bulunan Si/Al oranları kullanılmıştır. ZG-5'in farklı baz konsantrasyonlarındaki demetallenme reaksiyonlarına ait IR spektrumu Şekil 4.18'de verilmiştir.

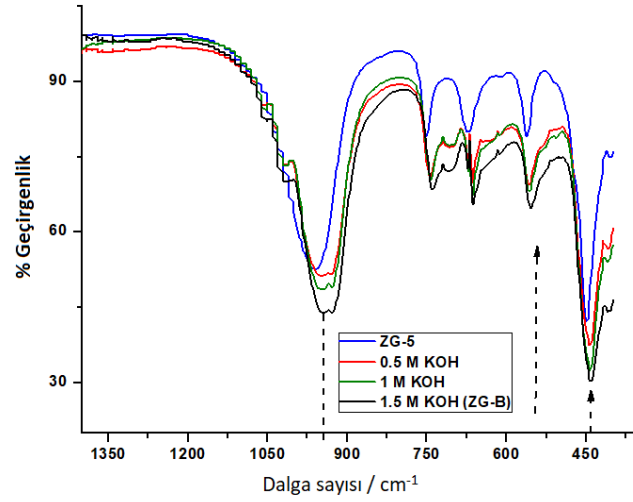
Tablo 4.10 Box-Behnken deneysel tasarımı ile DMBZG-5'ye ait sonuçlar

Deney No	KOH Derişimi (M)	Reaksiyon Süresi t, (saat)	Reaksiyon Sıcaklığı T, (°C)	Si/Al Oranı	Partikül Boyutu (nm)	Kristalitedeki Dirençlilik %
1	0,5	3	110	1,32±0,02	87,2±1,7	99,2±1,2
2	1,5	3	110	1,46±0,02	132,6±2,6	91,2±1,1
3	0,5	9	110	1,30±0,02	87,7±1,8	96,5±1,2
4	1,5	9	110	1,32±0,02	101,4±2,0	95,6±1,1
5	0,5	6	80	1,32±0,02	101,3±2,0	90,3±1,1
6	1,5	6	80	1,48±0,02	85,5±1,7	85,3±1,0
7	0,5	6	140	1,32±0,02	121,6±2,4	98,5±1,2
8	1,5	6	140	1,50±0,02	122,3±2,4	80,6±1,0
9	1,0	3	80	1,58±0,02	125,4±2,5	76,2±0,9
10	1,0	9	80	1,42±0,02	127,5±2,6	87,4±1,0
11	1,0	3	140	1,56±0,02	132,5±2,6	76,3±0,9
12	1,0	9	140	1,50±0,02	121,4±2,4	81,1±1,0
13	1,0	6	110	1,46±0,02	115,8±2,3	91,2±1,1
14	1,0	6	110	1,46±0,02	120,4±2,4	89,2±1,0
15	1,0	6	110	1,46±0,02	121,3±2,4	88,6±1,0

Tablo 4.11'de KOH katalizörünün değişen konsantrasyonlarına karşılık gelen Si/Al oranları verilmiştir.

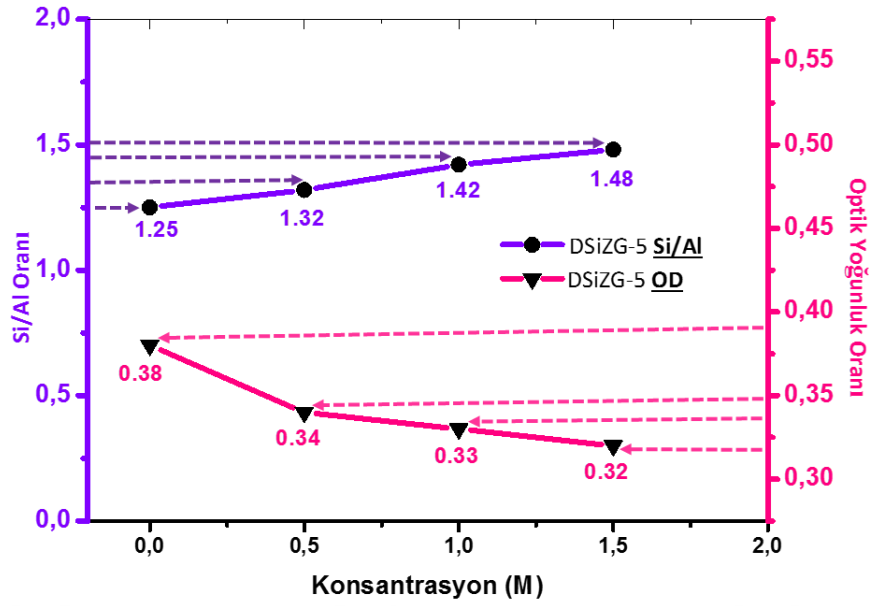
Tablo 4.11 ZG-5'in KOH ile reaksiyonları sonucu Si/Al oranları

Adsorban	%T 550 cm ⁻¹	Absorbans 553 cm ⁻¹	%T 943 cm ⁻¹	Absorbans 943 cm ⁻¹	Si/Al	Optik Yoğunluk Oranı	Kristalitedeki Dirençlilik %
ZG-5	70,2	0,15	39,1	0,41	1,25	0,38	Kendisi
0,5 M KOH (5)	71,3	0,15	37,0	0,43	1,32±0,02	0,34	90,1±1,1
1 M KOH (10)	70,1	0,15	34,3	0,46	1,42±0,02	0,33	87,3±1,0
1,5 M KOH (6)	69,6	0,16	32,6	0,49	1,48±0,02	0,32	85,5±1,0



Şekil 4.18 ZG-5'in farklı baz konsantrasyonlarındaki demetallenme reaksiyonlarına ait FT-IR spektrumu

ZG-5'in baz katalizörü ile demetallenme reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlerin Si/Al oranlarının hesabında ATR-IR spektroskopisinden faydalanılmıştır. FT-IR spektroskopisindeki asimetrik T-O-T titreşimi (w_{TOT} , 943 cm^{-1}) ve zeolite ait karakteristik çift halka (w_{DR} , 553 cm^{-1}) dalga sayısındaki absorpsiyonlar ölçülmüş ve başlangıç maddesi ZG-5'in tedarikçi tarafından verilmiş sertifikasındaki değer ile (1,25) karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda başlangıç maddesi ZG-5'in demetallenme reaksiyonlarının başarılı olduğu ve Si/Al oranlarının konsantrasyona bağlı olarak giderek arttığı bu sırada ZG-5 yapısının en fazla %15'lik kısmının bozulduğu görülmüştür (Tablo 4.11). 0,5, 1,0 ve 1,5 M KOH için iskelet yapı içerisindeki silisyum içeriğinin neredeyse doğrusal bir şekilde arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 DMBZG-5'nin Si/Al oranları ve optik yoğunluk oranları

Box-Behnken deneysel tasarımının uygulanması sonucu elde edilen verilere cevap yüzeyi regresyon analizi uygulanmıştır. İkinci dereceden polinom eşitliği (4.1) aşağıda verilmiştir.

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^n b_{ij} x_i x_j + \varepsilon_i \quad (4.1)$$

Eşitlikteki n, değişkenlerin sayısını; b_0 , sabit terimi; b_i , birinci dereceden terimlerin katsayılarını; b_{ii} , ikinci dereceden terimlerin katsayılarını ve b_{ij} , etkileşim terimlerinin katsayılarını, ε_i , tahmin edilemeyen değişkenlerin kaynağını ifade eden terimdir [145].

Her bir değişkenin tek ve birbirleri ile etkileşimine ait etki değerleri hesaplanmış ve sonuçların doğruluğunu test etmek için ANOVA testi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.12'de, bu sonuçlar doğrultusunda elde edilen Pareto grafiği ise Şekil 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4.12 Varyans analizi (ANOVA) sonuçları

Değişim Kaynağı	S.D.	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F değeri	P değeri	Regresyon katsayıları
KOH	1	0,03125	0,03125	33,24	0,0022*	0,0625
Zaman	1	0,01805	0,01805	19,20	0,0071*	-0,0475
T	1	0,0008	0,0008	0,85	0,3986	0,01
KOH*KOH	1	0,0446769	0,0446769	47,53	0,0010*	-0,11
KOH*Zaman	1	0,0036	0,0036	3,83	0,1077	-0,03
KOH*T	1	0,0001	0,0001	0,11	0,7575	0,005
Zaman*Zaman	1	0,0	0,0	0,00	1,0000	0,0
Zaman*T	1	0,0025	0,0025	2,66	0,1639	0,025
T*T	1	0,0111692	0,0111692	11,88	0,0183*	0,055
Hata	5	0,0047	0,00094			
Toplam	14	0,120693				

S.D. Serbestlik derecesi. *Etkili değişkenler ve etkileşimler(p değeri<0,05).

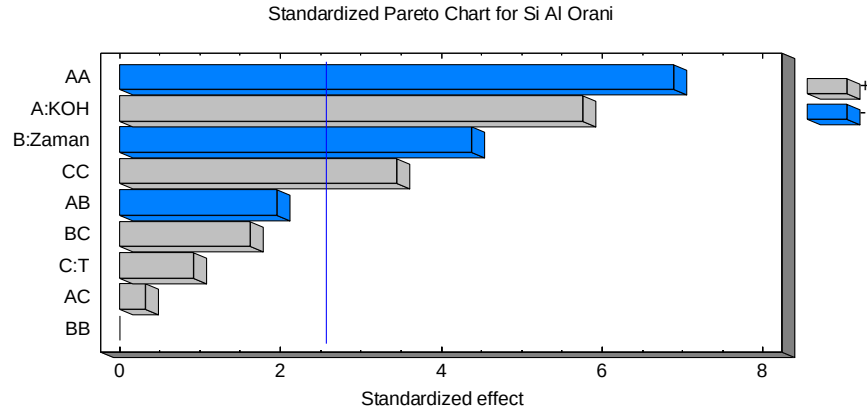
R-kare = 0,9610, kesim noktası: 1,46.

R-kare (ayarlı) = 0,8910.

ANOVA testi ve Pareto grafiğinden Si/Al oranı üzerinde KOH derişiminin ve zamanın etkili olduğu görülmüştür. P değerleri 0,05 in altında olan bu değişkenlerin yanısıra, KOH derişiminin ve sıcaklığın ikinci dereceden etkileri (KOH*KOH ve T*T) de demetallenme üzerinde etkili parametrelerdir.

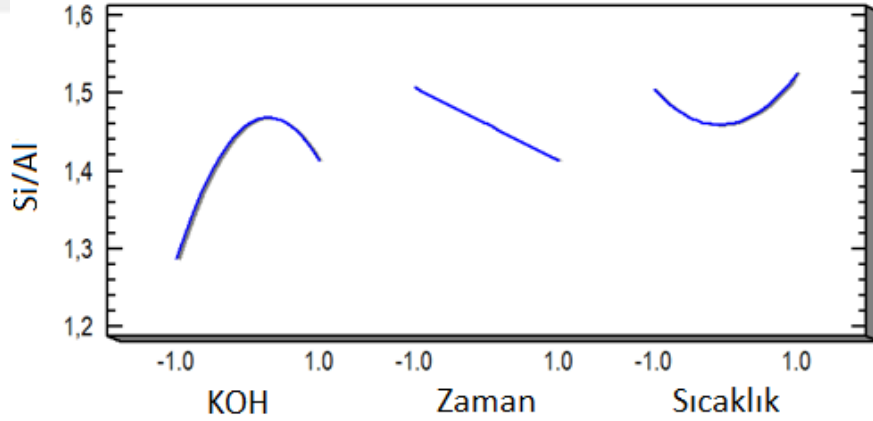
Oluşturulan ikinci dereceden modelin determinasyon katsayısı; $R^2 = 0,9610$ 'dır ve uygun olduğunu göstermiştir. Modelin ayarlanmış determinasyon katsayısından ise cevap değişkenliğinin %89,10'unun model tarafından açıklanabildiği anlaşılmıştır. Ayarlanmış R^2 değerinin kabul edilebilir minimum değeri 0,80'dir. Bu da çalışmanın deneysel verileri ile modelin uyumlu olduğunu göstermiştir [146].

Şekil 4.20'de verilen Pareto grafiğinden de, Si/Al oranının değişimi üzerindeki en büyük değişken etkilerinin KOH derişimi, ve zaman olduğu görülebilmektedir. Ayrıca KOH ile sıcaklığın ikinci dereceden etkilerinin (KOH*KOH için AA ve T*T için CC) daha yüksek olduğu görülmüştür. Diğer değişken ve etkileşimlerin etkisinin ise çalışılan seviyelerde çok az olduğu anlaşılmıştır. Bunun yanı sıra regresyon analizi sonuçlarından; KOH derişiminin ikinci dereceden etkisinin, zamanın ve KOH derişimi ile zaman arasındaki etkileşimin azalan, diğer değişken ve etkileşimlerin ise artan değeri ile Si/Al oranlarının değiştiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.20 Deneysel tasarım ile elde edilen Pareto grafiği.

Değişkenlerin değerlerinin Si/Al oranları üzerine etkisi Şekil 4.21'de ayrıntılı olarak verilmiştir. Buradan da KOH derişiminin Si/Al oranları üzerinde diğer değişkenlere oranla daha etkili olduğu görülmektedir. KOH derişiminin artan değerlerine karşılık Si/Al oranının önce artıp sonra azaldığı görülmektedir. Yine grafikten reaksiyon zamanının artması ile Si/Al oranı arasında ters bir ilişki olduğu anlaşılmıştır.

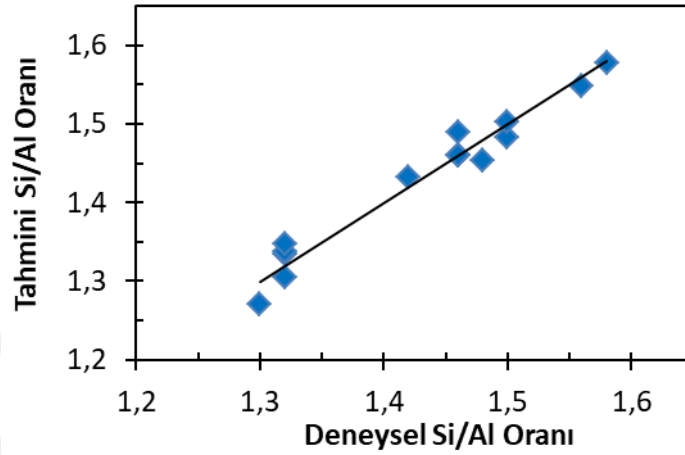


Şekil 4.21 Ana etkiler grafiği

Regresyon analizi yapılarak model katsayıları hesaplanmıştır. Ana değişkenler ve etkileşimlerin katsayılarından aşağıdaki model bulunmuştur (4.2).

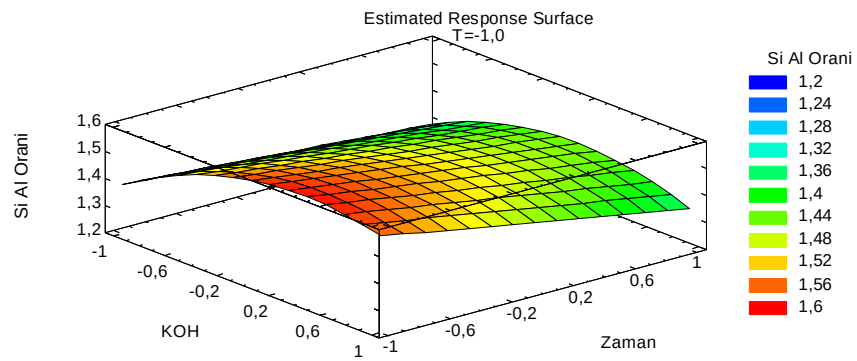
$$Y = 1,46 + 0,0625 \text{ KOH} - 0,0475 \text{ Zaman} + 0,01 \text{ T} - 0,11 \text{ KOH}^2 - 0,03 \text{ KOH Zaman} + 0,005 \text{ KOHT} + 0,025 \text{ ZamanT} + 0,055 \text{ T}^2 \quad (4.2)$$

Ayrıca regresyon analizinden tahmini olarak hesaplanan Si/Al oranı değerleri ile deneysel olarak bulunan Si/Al oranları arasındaki korelasyonun $r=0,9803$ olduğu bulunmuştur (Şekil 4.22).

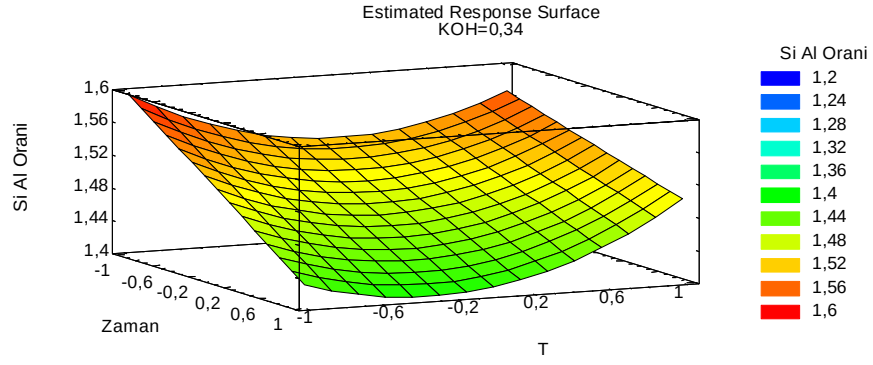


Şekil 4.22 Tahmini olarak hesaplanan Si/Al oranlarının deneysel olarak elde edilenlere karşı grafiği.

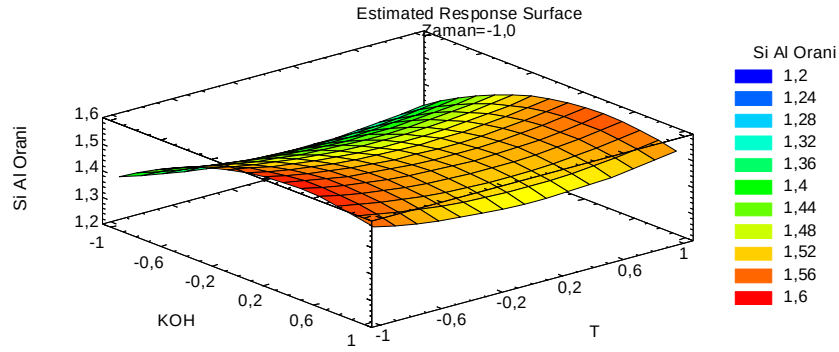
Elde edilen regresyon modelinden her bir değişken için yüzey cevap grafikleri çizilmiştir. Grafikler, Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.23 KOH derişimi ve zaman değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (sıcaklık optimum değerde tutulmuştur)



Şekil 4.24 Zaman ve Sıcaklık değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (KOH derişimi optimum değerde tutulmuştur)



Şekil 4.25 KOH derişimi ve sıcaklık değişkenleri arasındaki tahmini cevap yüzey grafikleri (zaman optimum değerde tutulmuştur)

Si/Al oranını maksimum yapacak optimum değişken seviyelerini belirlemek için, hesaplanan model kullanılmış ve aşağıda kodlu ve gerçek değerleri verilen optimum şartlar bulunmuştur (Tablo 4.13).

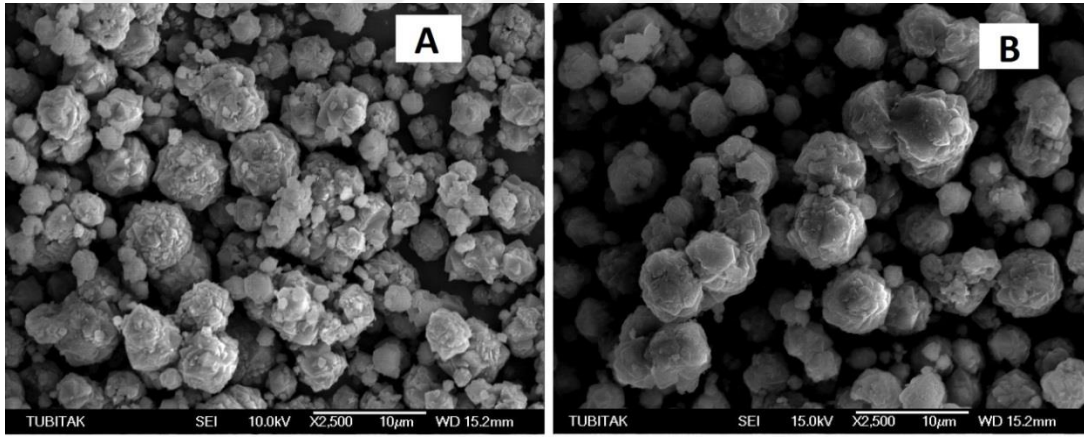
Tablo 4.13 ZG-5'in demetallenme reaksiyonuna ait optimum şartlar

Faktör	Düşük	Yüksek	Optimum değer (kodlu)	Optimum değer (gerçek)
KOH derişimi (M) (KOH)	-1	+1	0,34	1,17
Zaman (saat)	-1	+1	-1,0	3
Sıcaklık (°C) (T)	-1	+1	-1,0	80

Bu kodlu optimum değerler modelde yerine koyulduğunda maksimum Si/Al oranı 1,60 olmaktadır. Kodlu değerlerden gerçek değerlerin hesaplanması ile

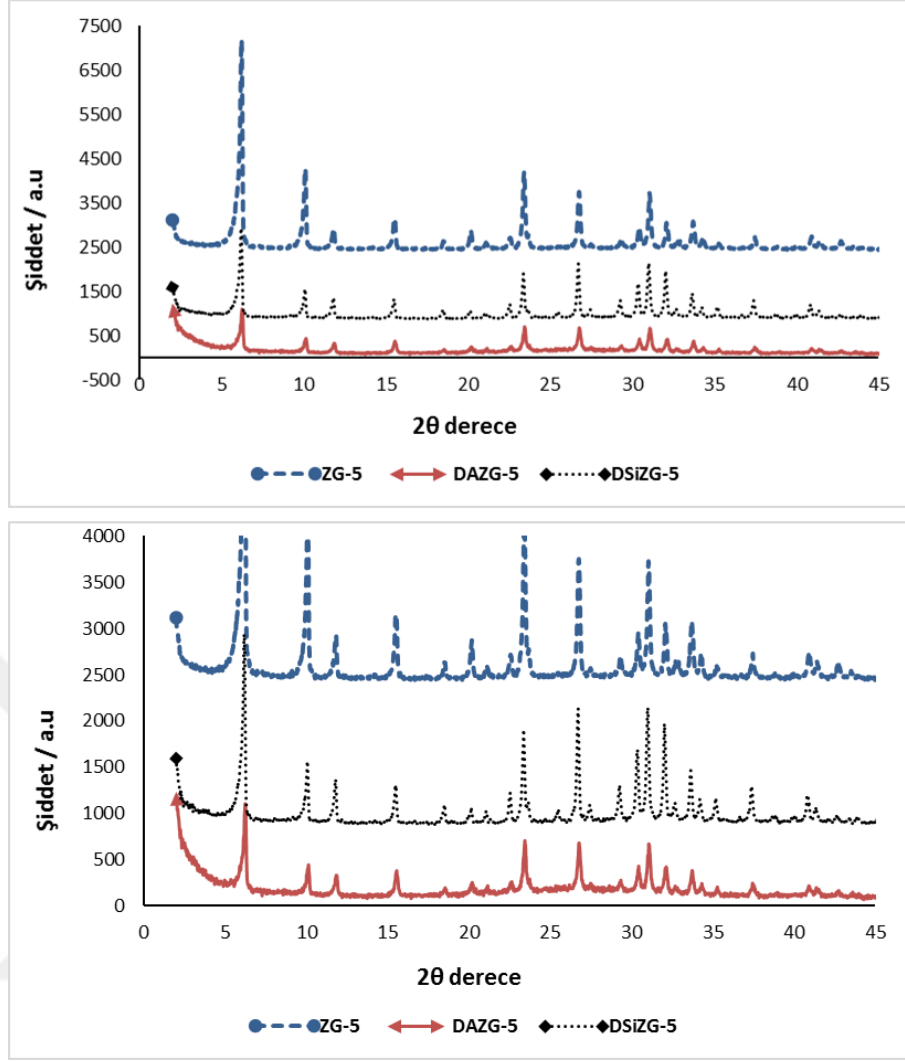
değişkenlerin optimum değerleri; KOH derişimi için 1,17 M, reaksiyon zamanı 3 saat ve reaksiyon sıcaklığı 80 °C olarak belirlenmiştir.

Optimum koşullarda ön işleminden geçirilen DMBZG-5'in yapısını aydınlatmak amacıyla pXRD paterni, SEM görüntüsü ve BET yüzey alanı ölçümü alınmıştır. Deneysel tasarım uygulanarak baz ile 1,0 M KOH, 3 saat ve 80 °C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen DMBZG-5 ve ZG-5'e ait SEM görüntüleri Şekil 4.26'da verilmiştir. SEM görüntülerinde ZG-5'e ait küresel parçacıkların DMBZG-5'te de korunduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca ZG-5'teki küresel dağılımdaki homojenliğin DMBZG-5'te arttığı da görülmektedir. ZG-5'te, ZSM-5'teki gibi zeolit kristal parçacıklarında topaklanma olmadığı, kristalik düzenin korunduğu ve hiyerarşik zeolitlerin oluşmadığı SEM görüntülerinde de görülmektedir.



Şekil 4.26 A) ZG-5 B) DMBZG-5'e ait SEM görüntüleri

Demetallenmenin kristalinite üzerindeki etkisini anlayabilmek için optimum koşuldan elde edilmiş DMBZG-5'in (1,0 M KOH, 3 saat, 80 °C) pXRD ölçümü alınmıştır. Şekil 4.27'de DMBZG-5 ve ZG-5'in kendisine ait pXRD görüntüsü karşılaştırılarak verilmiştir.

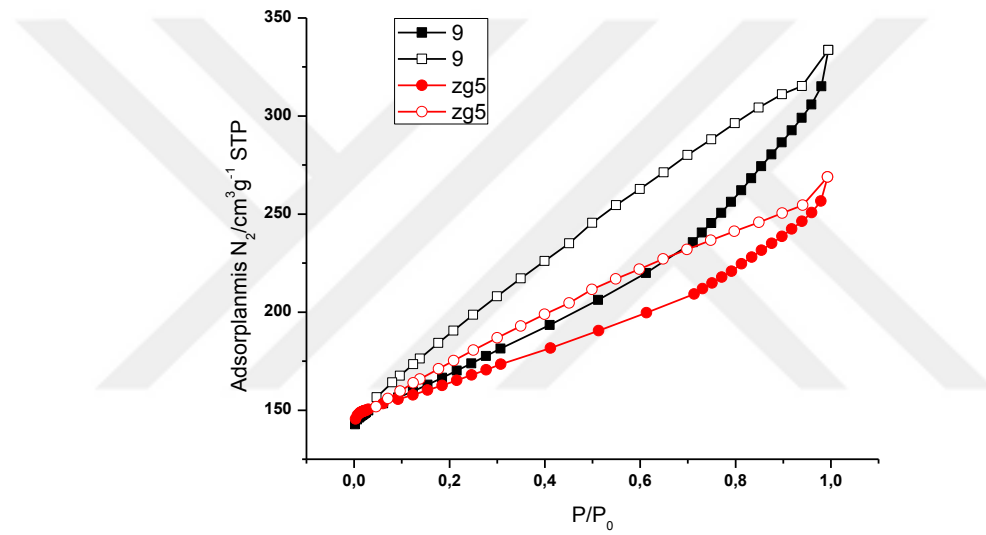


Şekil 4.27 ZG-5, DMAZG-5 ve DMBZG-5'e ait pXRD görüntüleri

Şekil 4.27'den de görüldüğü gibi asidik ortamda demetallenmiş olan DMAZG-5'in kristalik yapısı bazik ortamda demetallenmiş olan DMBZG-5'e göre daha fazla bozunduğu görülmektedir. DMBZG-5'in kristalik yapısının ise başlangıç maddesi olan ZG-5'e yakın olduğu yine aynı şekilden görülmektedir. DMAZG-5 ve DMBZG-5'in, ZG-5'in karakteristik 10, 11, 15, 18, 20, 23 ve 26 2θ derecelerindeki yansımaları farklı şiddetlerde olmasına rağmen yapıları korunmuş bulunmaktadır. Bu yansımaların korunması kristalitenin tamamen kaybolmadığını ve yapının dirençli olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı zamanda başlangıç maddesi olan ZG-5 ve kristalitesi başlangıç maddesine daha yakın olan DMBZG-5 adsorbanlarının optik yoğunluklarının oranlarında da çok anlamlı değişim olmadığı belirlenmiştir. Tablo 4.11'den görüleceği üzere başlangıç maddesi olan ZG-5'in optik yoğunluk oranı 0,38 iken, 1,5 M KOH bile kullanıldığında elde edilen ürünün optik yoğunluk oranı

0,32'dir. Bu pentasilik silisyumların sadece %15'inin bozunduğu anlamına gelmektedir. Optimum koşuldan elde edilen DMBZG-5'in ise başlangıç maddesi olan ZG-5'e göre yapısının %76'sını koruduğu için hala ZG-5 tipi malzeme olarak tanımlanabilmektedir.

Başlangıç maddesi olan ZG-5'in baz ile muamele edilmesi sonucunda gözenek özellikleri üzerindeki değişimi inceleyebilmek için ZSM-5'teki gibi N₂ gazı adsorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında KOH ile yapılan demetallenmenin silisyum içerikli ana yapıdaki mezoporoziteyi anlamlı ölçüde arttıramadığı görülmüştür (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 ZG-5 (Kırmızı) ve DMBZG-5 (Siyah) porozite özelliklerinden izotermeler. ZG-5 ve DMBZG-5 arasındaki BET yüzey alanı değerleri karşılaştırıldığında önemli bir kayıp görülmemektedir. Başlangıç maddesinin 640 iken DMBZG-5'te bu değer 634 m²/g'dır. Ancak, DMBZG-5'in yapısı boyunca gözenek büyüklüğü dağılımında az da olsa artış olduğu görülmektedir (Tablo 4.14).

Tablo 4.14 ZG-5 ve DMBZG-5'in gözenek özellikleri

Numune	^b Y ^a (m ² /g)	V _{Tot} ^c (cm ³ /g)
ZG-5	640	0,41
DMBZG-5	634	0,51

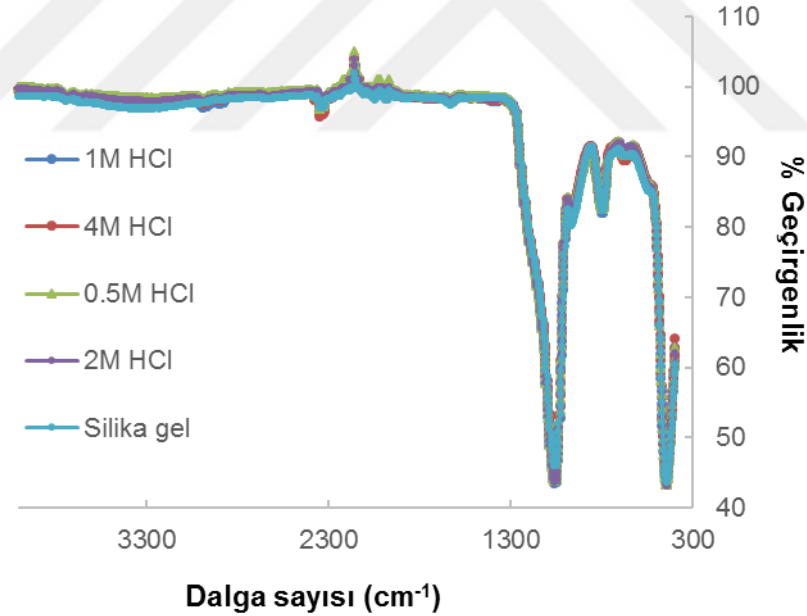
^aBET Yüzey alanı, ^bNL-DFT gözenek büyüklüğü dağılım grafiğinden elde edilmiş ilgili dağılım ^cV_{Tot} P/P₀ ~0,99'daki gözenek hacminden bulunmuş değer

4.4 Silika Jelin Desilikasyon Reaksiyonları

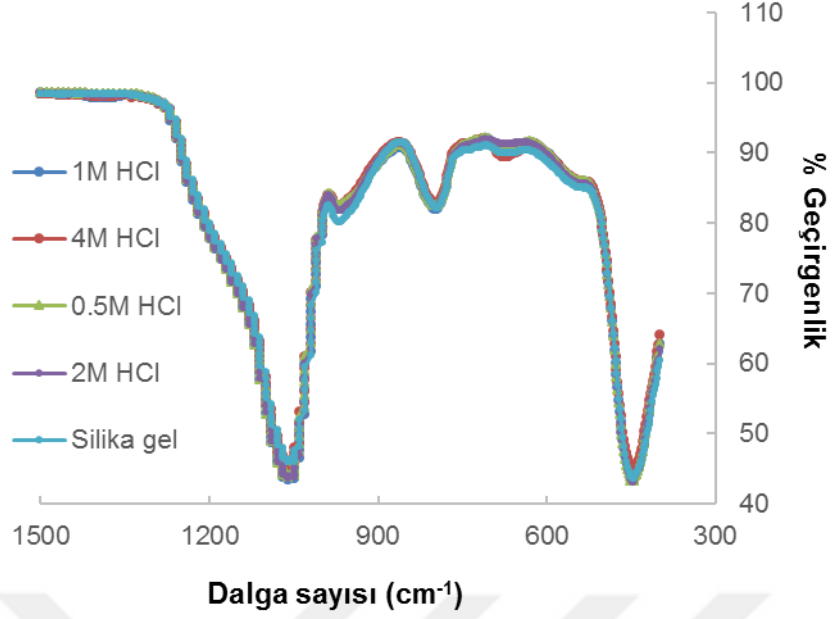
Silikajel 60 ve ZSM-5 adsorbanları yapılarında benzer Si-O-Si dizilimli kristal yapılara sahiptirler. Silika jel'in de asit ve baz katalizörü ile yapısında bulunan Si-O-Si bağlarının parçalanıp parçalanmadığını anlamak amacıyla ZSM-5'te olduğu gibi farklı konsantrasyonlarda (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ve 8,0 M) HCl ve KOH ile reaksiyonları incelenmiştir.

4.4.1 Silika Jel'in Asidik Ortamdaki Dealüminasyon Reaksiyonları

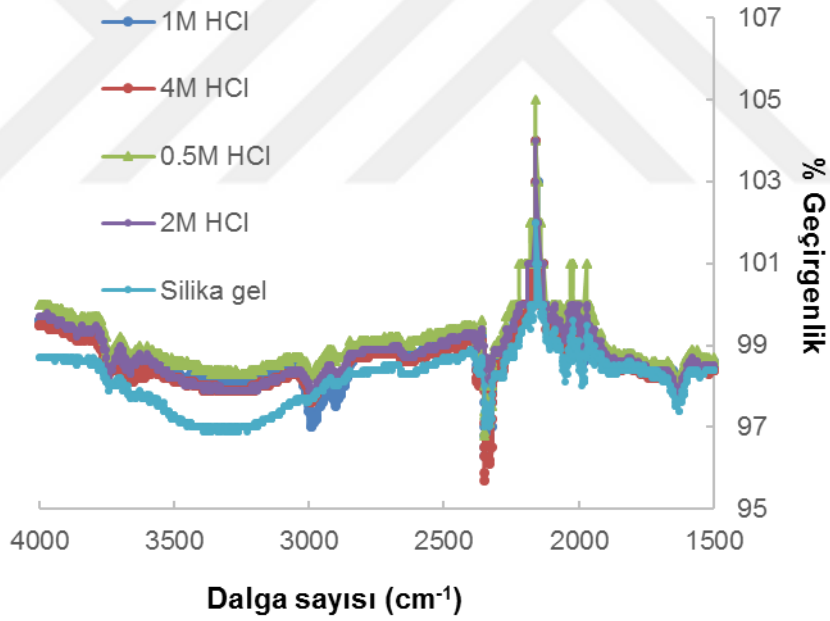
Bölüm 3.4.1'de anlatıldığı şekilde yapılan çalışmalar sonucunda silika jel kristal yapısının ihmal edilebilir düzeyde değiştiği tespit edilmiştir. Silika jel'in Si oranında değişim olmamasına rağmen yapısında oluşan serbest Si-OH gruplarının varlığı FT-NIR spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Asit ile reaksiyona giren silika jel'in ve silika jel'in kendisinin FT-IR ve FT-NIR spektrumları Şekil 4.29-Şekil 4.31'de gösterilmiştir.



Şekil 4.29 Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm⁻¹)



Şekil 4.30 Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu (400 – 1.500 cm^{-1})



Şekil 4.31 Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile oluşan reaksiyon ürünlerinin FT-IR spektrumu (1.500- 4.000 cm^{-1})

IR spektrumunda görüldüğü gibi 1.500 cm^{-1} – 400 cm^{-1} dalga sayısı aralıklarındaki bandlar Si-O-Si ve Si-OH için belirleyici pikler vermektedirler. Bu piklerden 1.200 – 950 cm^{-1} ve 500 – 400 cm^{-1} arasındaki pikler Si-O-Si, 750 - 700 cm^{-1} arasındaki pikler ise Si-OH grubu için karakteristik pik vermektedirler. Şekil 4.31'den de görüldüğü gibi silika jelin kendisinin asit katalizörü ile yapılan reaksiyonu sonucu

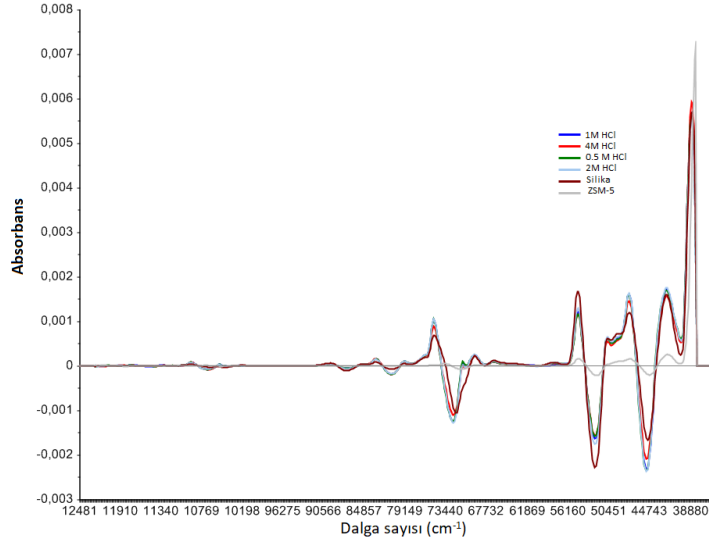
oluşan ürünlerinin FT-IR spektrumunda herhangi bir farklılık oluşmamıştır. Bu da asidik koşullarda dealüminasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Yine reaksiyonlar sonucunda Bölüm 3.4.3'te anlatıldığı şekilde hesaplanan kristalitenin de değişmediği gözlenmiştir (Tablo 4.15).

Tablo 4.15 Silika jel 60'ın farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyon ürünlerinin kristalite verimleri

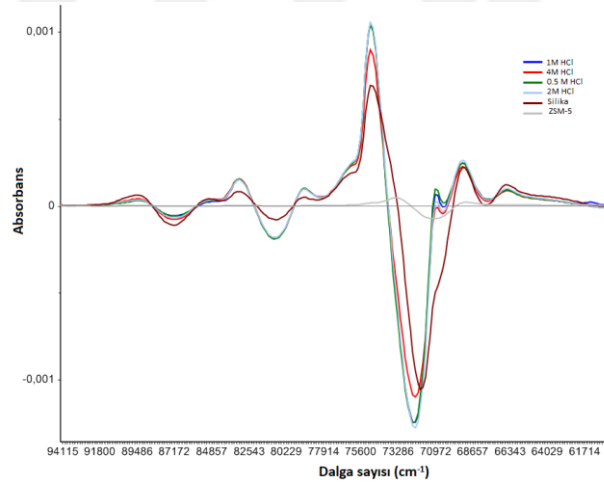
No	HCl Konsantrasyonu (M)	Kristalite (%)
1	0,1	98,2±1,2
2	0,5	97,5±1,2
3	1,0	95,3±1,1
4	2,0	93,6±1,1
5	4,0	92,7±1,1
6	8,0	89,6±1,1

Silika jel'in asidik ortamdaki reaksiyonları sonucu elde edilmiş ürünlerin yapılarının aydınlatılabilmesi için FT-NIR spektroskopisinden de faydalanılmıştır. Şekil 4.32 – Şekil 4.35'te FT-NIR spektrumları verilmiştir.

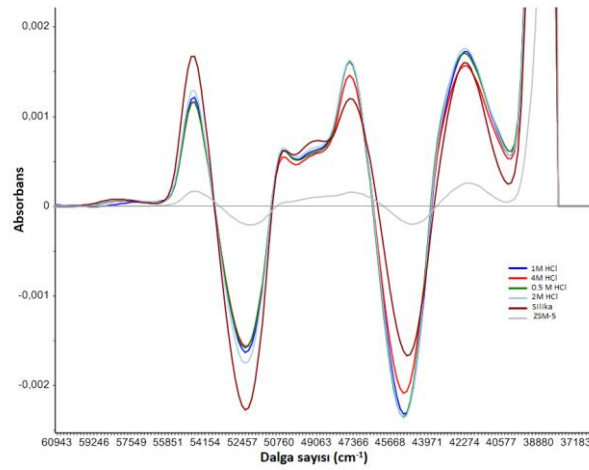
FT-IR spektrumlarında farklılık görülmediği halde FT-NIR spektrumlarındaki absorpsiyon pik şiddetlerinde farklılıklar olduğu görülmektedir. Temel olarak spektrumlar birbirlerine benzerlik gösterse de bazı dalga sayılarında farklılıkların olduğu tespit edilmiştir. Bu farklılıkları belirgin olarak görebilmek için tüm ölçümlerde Savitsky-Golay ikinci türev (2D-SG, 28 yumuşatma) alınmıştır. Yumuşatma (smoothing) ve 2. Türev spektrumda bulunan gürültüyü ve spektrumlar arasındaki kaymayı azaltmak ve arka plan efektlerini silmek amacıyla spektrumlara uygulanmıştır.



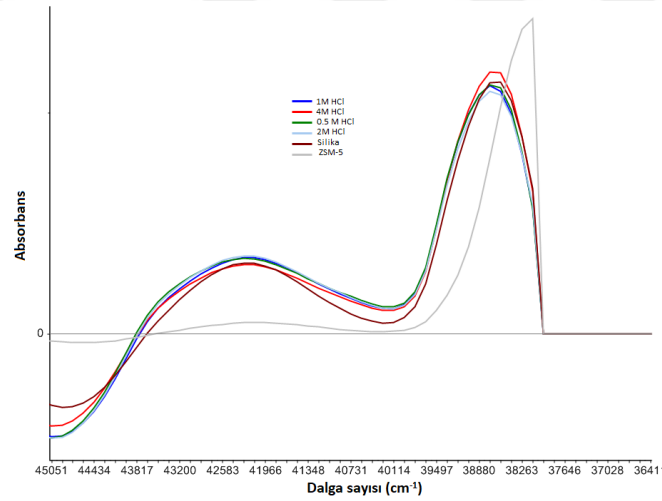
Şekil 4.32 Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu ($3.800 - 12.480 \text{ cm}^{-1}$)



Şekil 4.33 Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu ($6.171 - 9.411 \text{ cm}^{-1}$)



Şekil 4.34 Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (3.700 – 6.940 cm^{-1})



Şekil 4.35 Silika jel'in farklı konsantrasyonlardaki HCl ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (3.740 – 4.450 cm^{-1})

4.350 cm^{-1} – 4.750 cm^{-1} aralığındaki absorpsiyon pikleri silika jel'in yapısında bulunan serbest Si-OH fonksiyonel grubuna aittir. Silika jel'in kendisinde serbest Si-OH grupları mevcuttur. 4.350 cm^{-1} – 4.750 cm^{-1} aralığındaki piklerin şiddeti Si-OH grup sayısına bağlı olarak artış göstermektedir. Silika jel ile reaksiyona giren asidin konsantrasyonu arttıkça silika jel'e bağlı serbest Si-OH grubunun da arttığı, 4.350 cm^{-1} – 4.750 cm^{-1} ve 7.320 – 7.290 cm^{-1} aralığındaki spektrum band şiddetlerinin artışı ile doğrulanmaktadır.

Şekil 4.35'ten de görüleceği gibi 3.800 cm^{-1} dalga sayısında pik veren serbest silanol gruplarında en fazla artış gösteren reaksiyon HCl'in 4,0 M olduğu

reaksiyondur. Dolayısıyla silika jelin asit katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonları arasından 4,0 M HCl, 6 saat, 150 °C'lik reaksiyon sonucunda oluşan ürünün yapısı incelenmiştir.

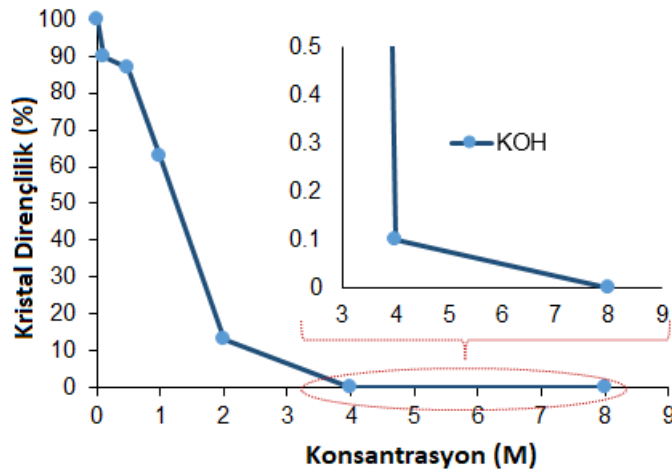
4.4.2 Silika Jel'in Bazik Ortamdaki Desilikasyon Reaksiyonları

Bölüm 3.4.2'de anlatıldığı gibi silika jel 60'ın KOH katalizörlüğünde reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. ZSM-5 zeoliti yüksek silisyum içeriğinden dolayı silika jel yapısına benzerlik göstermektedir. ZSM-5'in değişik konsantrasyonlardaki baz katalizörleriyle reaksiyonları sonucu elde edilen gözlenimler DSiZSM-5'nin kristal yapısının 8,0 M KOH ile tamamen parçalandığı Bölüm 4.4.1'de bahsedilmişti. Silika jel'in yapısının tamamen parçalanması ise 4,0 M KOH katalizörü ile gerçekleşmiştir. Silika jelin daha düşük konsantrasyonlarda parçalanmasının nedeni ise ZSM-5 yapısında bulunan T-O-T (Si-O-Al) bağ örgüsünün Silika jelin yapısında bulunan Si-O-Si bağ örgüsüne göre çok daha kararlı olmasıdır. Tablo 4.16'da silika jelin farklı KOH konsantrasyonlarında 110 °C'deki, 6 saatlik reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin kristal dirençlilik değerleri verilmiştir.

Tablo 4.16 Desilillenmiş silika jel ürünlerinin kristal dirençlilik sonuçları

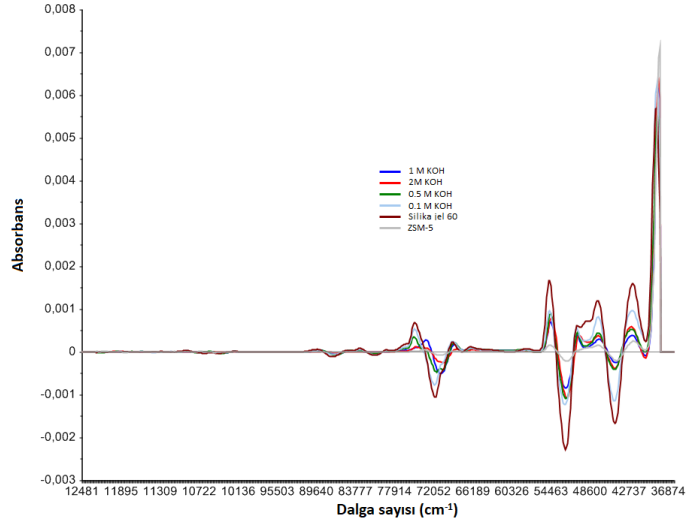
No	KOH Konsantrasyonu (M)	Kristal Dirençliliği (%)
1	0,1	90,2±1,1
2	0,5	87,5±1,0
3	1,0	63,7±0,8
4	2,0	13,1±0,2
5	4,0	<% 0,1

Şekil 4.36'da ise konsantrasyona bağlı olarak kristal dirençlilikteki değişim görsel olarak ifade edilmiştir.

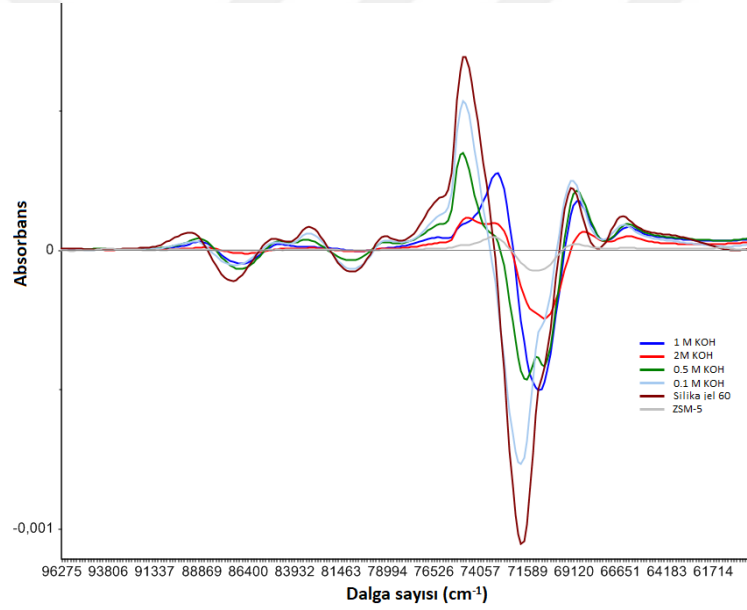


Şekil 4.36 Desilillenmiş silika jel ürünlerinin konsantrasyona bağlı kristal dirençliliğinin değişimi

Silika jel 60'ın desililleme reaksiyonlarında oluşan Si-OH grubunun vermiş olduğu absorpsiyon bazın derişimi ile ters orantılı olarak değişmektedir (Şekil 4.37- Şekil 4.39). Silika jel 60'ın kendisinin yapısında bulunan serbest Si-OH gruplarının bazik koşullarda desilillenmiş olan Silika jel 60 türevine göre (Sil-DS) göre NIR spektroskopisinde daha yüksek pikler verdiği gözlemlenmiştir. Silika jel 60'ın kristal yapısı incelendiğinde 1,0 M KOH ve daha yüksek konsantrasyonda baz kullanıldığında Sil-DS verimi çok düşmektedir. Bu nedenle yeni geliştirilecek olan bor türevli SİLBOR adsorbanının sentez reaksiyonlarında 1,0 M'dan daha derişik KOH çözeltisi ile elde edilen Sil-DS ürünlerinin kullanımı uygun bulunmamıştır. 0,1 M ve 0,5 M KOH çözeltileri ile elde edilen Sil-DS ürünlerinin yapısında hem serbest Si-OH grupları bulunmaktadır hem de kristal yapı dirençlilikleri yüksek olduğu için reaksiyon verimleri de yüksektir. Tüm bu çalışmalar sonucunda bu ürünler SİLBOR eldesi reaksiyonlarında başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere seçilmiştir.

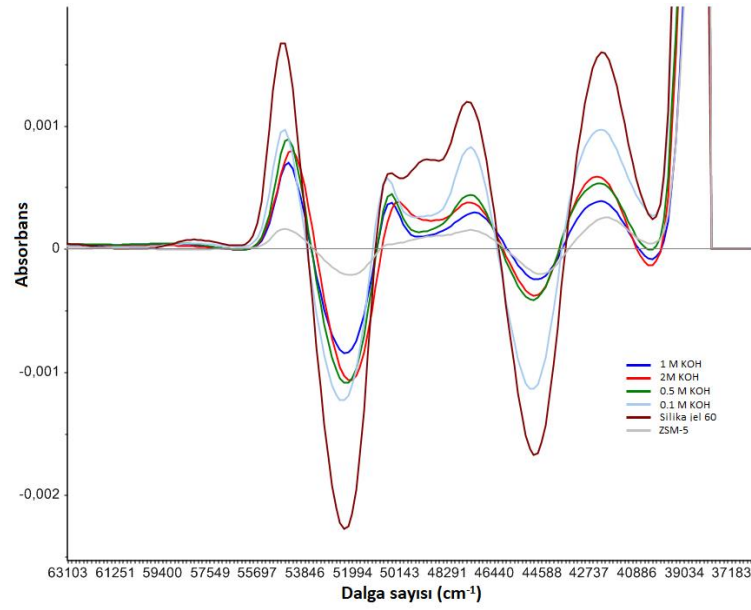


Şekil 4.37 Silika jel 60'ın farklı derişimlerde KOH ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (3.700 -12.480 cm^{-1})



Şekil 4.38 Silikajel 60 ve farklı derişimlerde KOH ile olan reaksiyon ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (6.200 -9.400 cm^{-1})

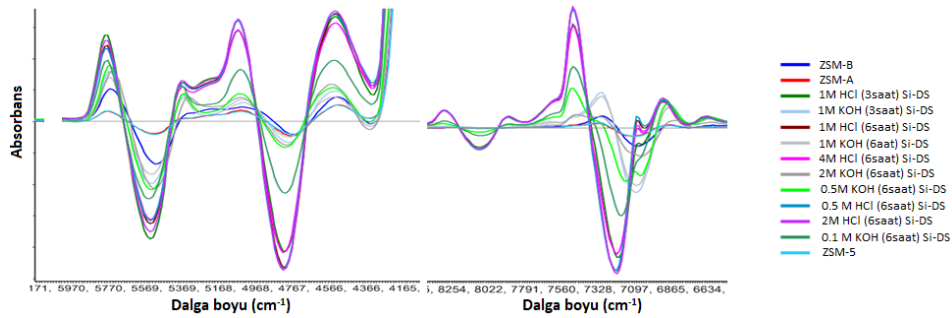
Şekil 4.37'deki 7.900 – 6.750 cm^{-1} aralığındaki piklerin bazın konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Tüm dalga sayısı aralıklarındaki spektrum band şekillerinde benzer değişimlerin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.39 Silikajel 60'ın farklı derişimlerde KOH ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (3.700 – 6.100 cm⁻¹)

Şekil 4.40'ta asit konsantrasyonunun artmasıyla 4.350 cm⁻¹ – 4.750 cm⁻¹ aralığındaki piklerde artış olduğu görülmektedir. Bazı koşullarda ise Silikajel 60 yapısında bulunan serbest Si-OH gruplarında azalmalar olduğu görülmüştür. 0,1 M KOH ile yapılan Sil-DS ürünündeki serbest Si-OH piki belirgin olmasına rağmen 0,5 M KOH ve daha derişik baz kullanıldığında serbest Si-OH grubunda önemli ölçüde azalmalar olduğu görülmüştür.

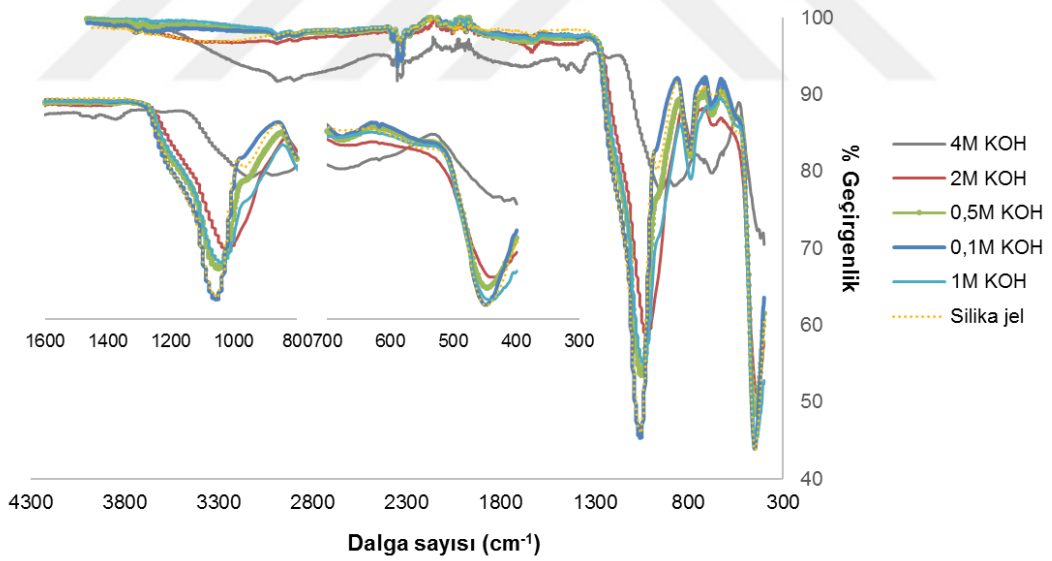
Hem asidik hem de bazı koşullarda elde edilen Sil-DS ürünlerinin FT-NIR spektrumları Şekil 4.40'ta gösterilmiştir. Asidik ürünler ile bazı ürünlerin spektrumlarında farklılıklar görülmüştür.



Şekil 4.40 Silikajel 60'ın farklı derişimlerde KOH ve HCl ile reaksiyon ürünlerinin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumlarının karşılaştırılması

8.700 – 6.100 cm^{-1} , 6.000 – 4.300 cm^{-1} dalga sayısı aralıkları Silika jel ve zeolitler için karakteristik piklerin elde edildiği bölgelerdir. Hem asidik hem de bazik katalizörler ile reaksiyona giren Silika jel 60'ın ve ZSM-5'in aynı dalga sayılarında pik verdikleri tespit edilmiştir. Bazik koşullarda desilikasyona uğrayan Silika jel 60'a (Sil-DS) ait piklerin şiddeti asidik koşullara göre daha düşüktür. Asidik koşullarda elde edilen Silika jel temelli ürünlerin absorpsiyon bandlarının Silika jel'in kendisine yakın olduğu belirlenmiştir. Aynı benzerlik zeolitlerde de gözlemlenmiştir.

Silika jel 60 ve ZSM-5'in FT-IR spektrumunda yer alan 1.500 – 400 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki 400-500 cm^{-1} 'deki (T-O-T bükülmesi) ve 700-850 cm^{-1} 'deki (simetrik T-O gerilmesi) piklerin önemli olduğu bilinmektedir [144]. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi desilikasyon arttıkça 1.060 cm^{-1} ve 449 cm^{-1} 'deki absorpsiyon piklerinin şiddetinde azalma meydana gelmiştir. 4,0 M KOH katalizörlüğünde elde edilen ürünün spektrumunda ise bu dalga sayısında absorpsiyon piki görülmemiştir. Bu da yapıda yer alan Si-O-Si bağlarının tamamen parçalandığını göstermektedir.

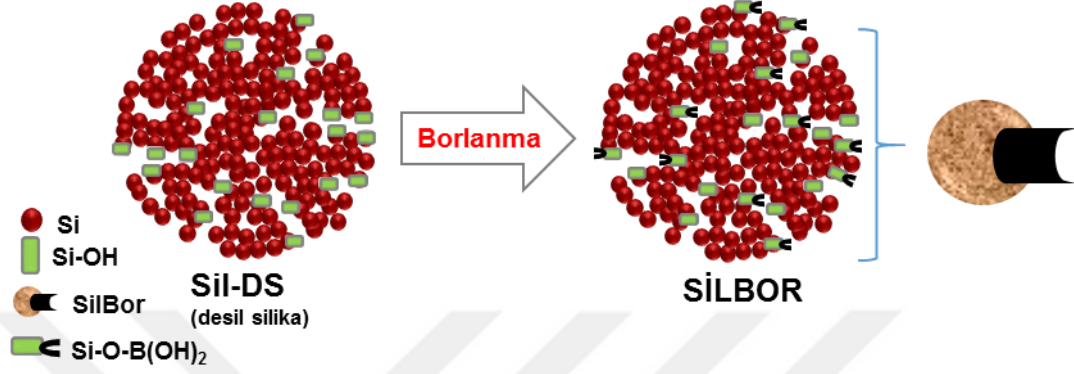


Şekil 4.41 Silika jel 60 ve Sil-DS'lere ait FT-IR spektrumu

4.4.3 SİLBOR Sentez Reaksiyonları ve Karakterizasyonları

Tez çalışması kapsamında silika jel türevli yeni dolgu maddelerinin geliştirilmesi amacıyla silika jel 60'ın kendisi ve desilikasyona uğramış Sil-DS ürünü ile borlama reaksiyonları Bölüm 3.4.4'te anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen

bor içerikli Sil-DS dolgu maddesine SİLBOR ismi verilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen dolgu maddelerinin yapısını tanımlayabilmek amacıyla SEM görüntüsü alınmış, BET ile yüzey alanı tayin edilmiş, ICP-MS ile ^{11}B izotopunda bor içeriği tespit edilmiş ve partikül boyutu ölçülmüştür. Şekil 4.42’de silika jel 60’ın borlama reaksiyonu temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.42 Sil-DS’nin borlanma reaksiyonunun görsel olarak ifadesi

Şekil 4.42’de gösterildiği gibi desilikasyon sonucu adsorbanların yapısında oluşan serbest Si-OH gruplarına borik asit bağlanarak bor türevli adsorbanlar elde edilmiştir. Bor türevli silika jel 60’da B-OH, Si-OH grupları ve Si-O-Si dizilimleri bulunmaktadır. Tablo 4.17’de Sil-DS’nin borlanma reaksiyon koşulları, reaksiyon sırasında çıkan su miktarı ve adsorbanların partikül boyutları verilmiştir. Tez çalışması kapsamında 12 adet silika jel temelli bor içerikli SİLBOR adsorbanı geliştirilmiştir.

Tablo 4.17 SİLBOR sentezi reaksiyonuna ait sonuçlar

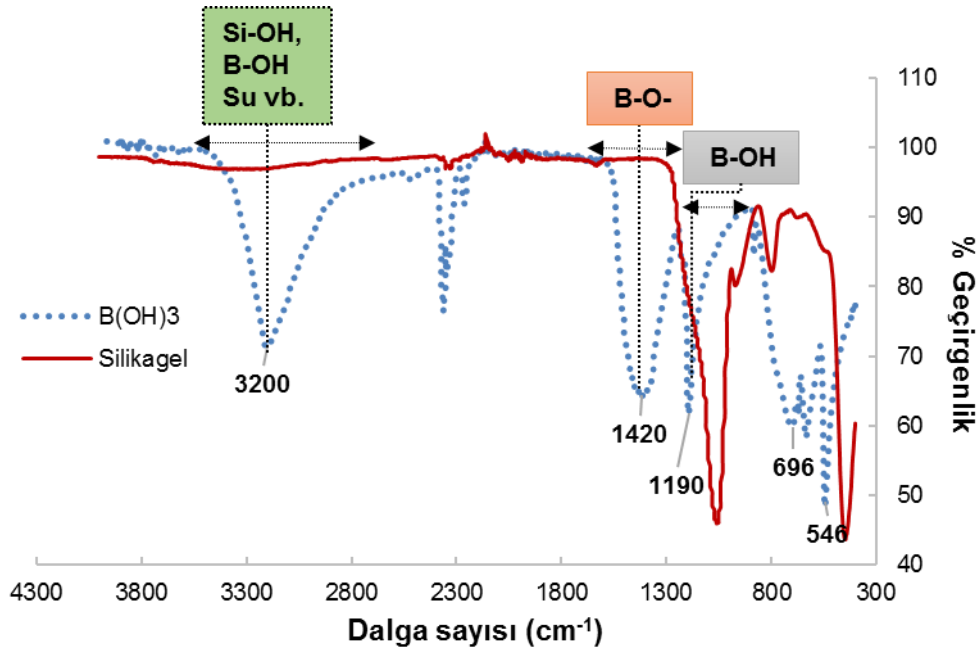
No	Başlangıç Maddeleri*	Oran (w/w)	Çözücü Cinsi	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Su çıkışı (mL)	Partikül boyutu (nm)
SB1	BA/145Sil-DS	1/2	Ksilen	180	1	2,0	2.556±51
SB2	BA/145Sil-DS	1/5	Ksilen	180	1	0,8	2.497±50
SB3	BA/149Sil-DS	1/1	Ksilen	180	1	3,8	2.694±54
SB4	BA/149Sil-DS	1/2	Ksilen	180	1	2,0	2.407±48
SB5	BA/149Sil-DS	1/5	Ksilen	180	1	0,8	2.659±53
SB6	BA/149Sil-DS	1/10	Ksilen	180	1	0,8	2.653±53

Tablo 4.17 SİLBOR sentezi reaksiyonuna ait sonuçlar (devamı)

SB7	BA/149Sil-DS	1/20	Ksilen	180	1	0,1	2.508±50
SB8	BA/152Sil-DS	1/1	Ksilen	180	1	3,6	2.468±49
SB9	BA/152Sil-DS	1/2	Ksilen	180	1	2,0	2.721±54
SB10	BA/152Sil-DS	1/5	Ksilen	180	1	0,6	2.468±49
SB11	BA/152Sil-DS	1/10	Ksilen	180	1	0,5	2.517±50
SB12	BA/152Sil-DS	1/20	Ksilen	180	1	0,1	2.697±54

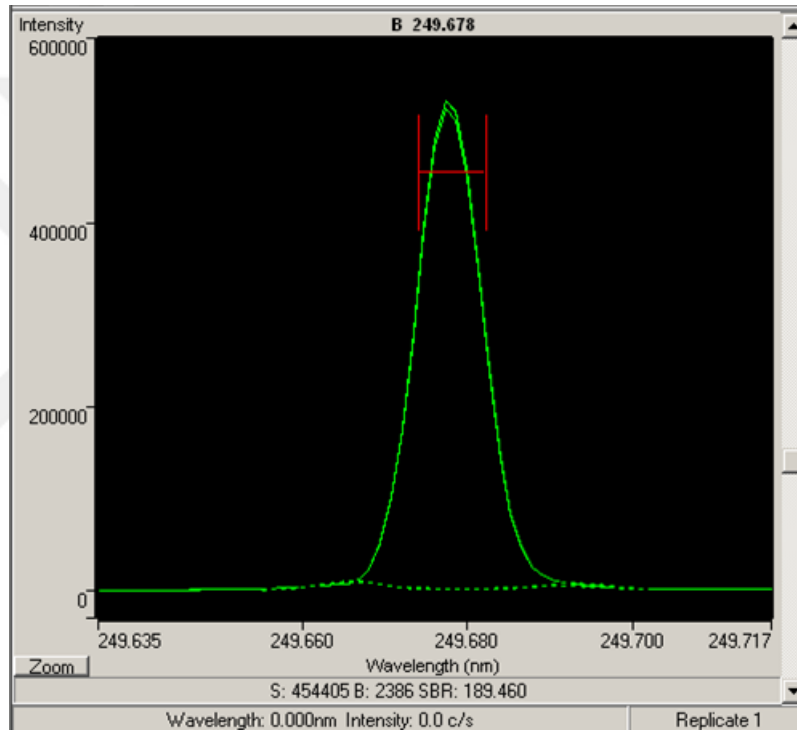
*BA: Borik Asit, 145Sil-DS: Silika jelin 1,0 M HCl katalizörlüğünde 150 °C 3 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde, 149Sil-DS: Silikanın 4,0 M HCl katalizörlüğünde 150 °C 6 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde, 152Sil-DS: Silikanın 0,5 M KOH katalizörlüğünde 110 °C 6 saatlik reaksiyonu ile elde edilen madde

Elde edilen SİLBOR'ların (SB1-12) borlanma oranlarını belirleyebilmek için FT-IR, FT-NIR, ICP-OES ve ICP-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.43'te verilen FT-IR spektrumunda yer alan 1420 cm^{-1} dalga sayısında yer alan pik asimetric trigonal bor bağına, $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (asimetric tetragonal B) ve 1.190 cm^{-1} 'deki (B-OH) absorbsiyon pikleri bora ait olan piklerdir [147]. Bu piklerin varlığı Sil-DS yapısının borlandığını göstermektedir.

**Şekil 4.43** SİLBOR'lara ait FT-IR spektrumu

Tez çalışması sırasında asidik ve bazik koşullarda desilikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen Sil-DS'li (149Sil-DS ve 152Sil-DS) borlu ürünler kromatografik dolgu maddesi olarak değerlendirilmiştir. Bu maddelerin bor içerikleri ICP-OES ve ICP-MS teknikleri ile belirlenmiştir. Aynı mol oranında bor kullanılarak sentezlenen ürünlerin bor içeriklerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Analizler sonucunda SB4 kodlu SİLBOR'un ICP-MS değeri 6,04 g/100g olarak tespit edilmiştir. Aynı örneğin 249,6 nm dalga boyundaki ICP-OES sonucu ise 6,03 g/100g olarak bulunmuştur (Şekil 4.44). Elde edilen ICP-OES ve ICP-MS sonuçları Tablo 4.18'de verilmiştir.



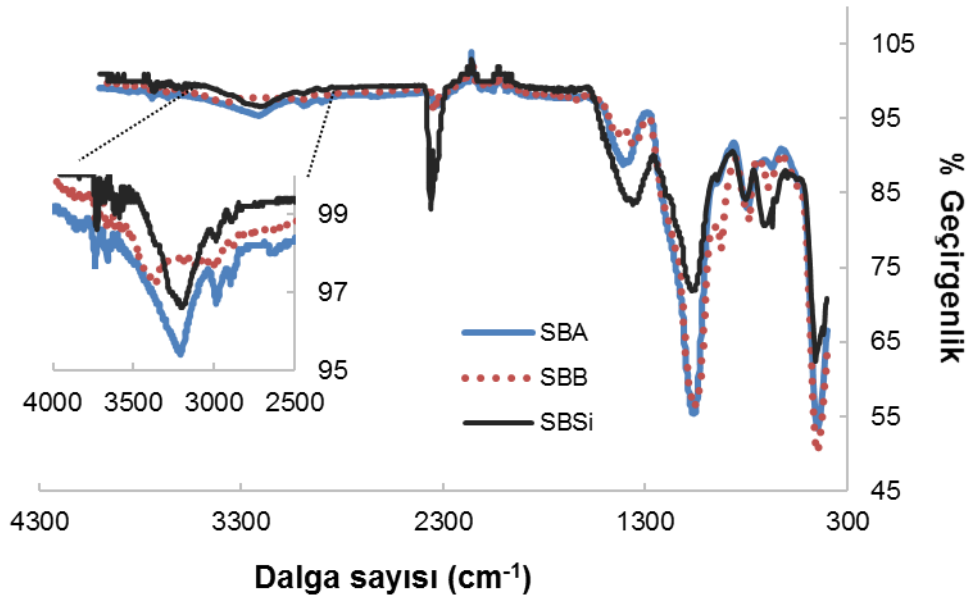
Şekil 4.44 SİLBOR ICP-OES spektrumu ve sonuçları

Tablo 4.18 Seçilmiş SİLBOR'ların bor içerikleri

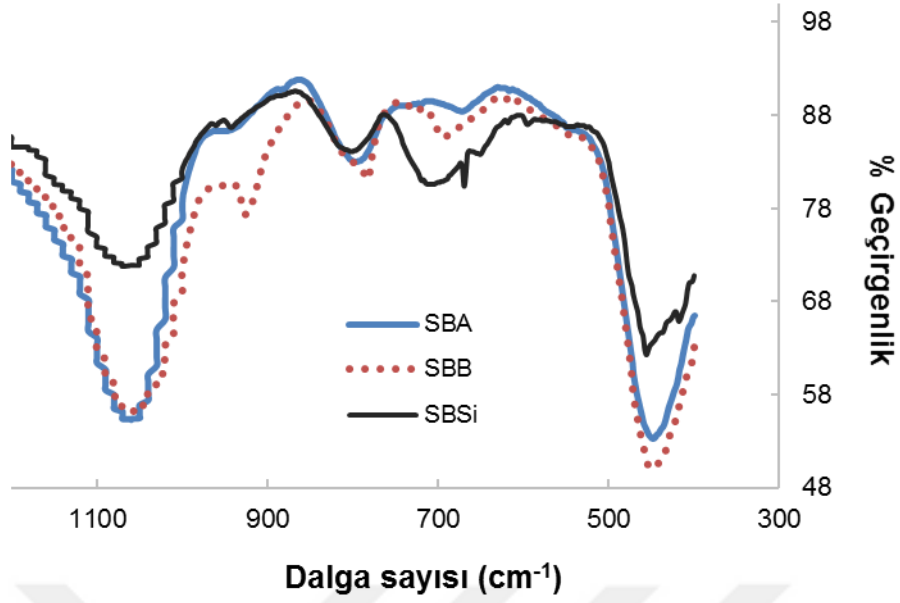
Adsorban	Bor İçeriği (g/100g)	
	ICP-OES	ICP-MS
SB4	6,03±0,12	6,05±0,12
SB9	6,18±0,12	6,24±0,12

Kromatografik çalışmalarda en çok kullanılan dolgu maddesi olan silika jel 60'ın türevleri tez çalışması kapsamında değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda Sil-DS ve onun bor türevi SİLBOR dolgu maddesi geliştirilmiştir. SİLBOR'un FT-IR

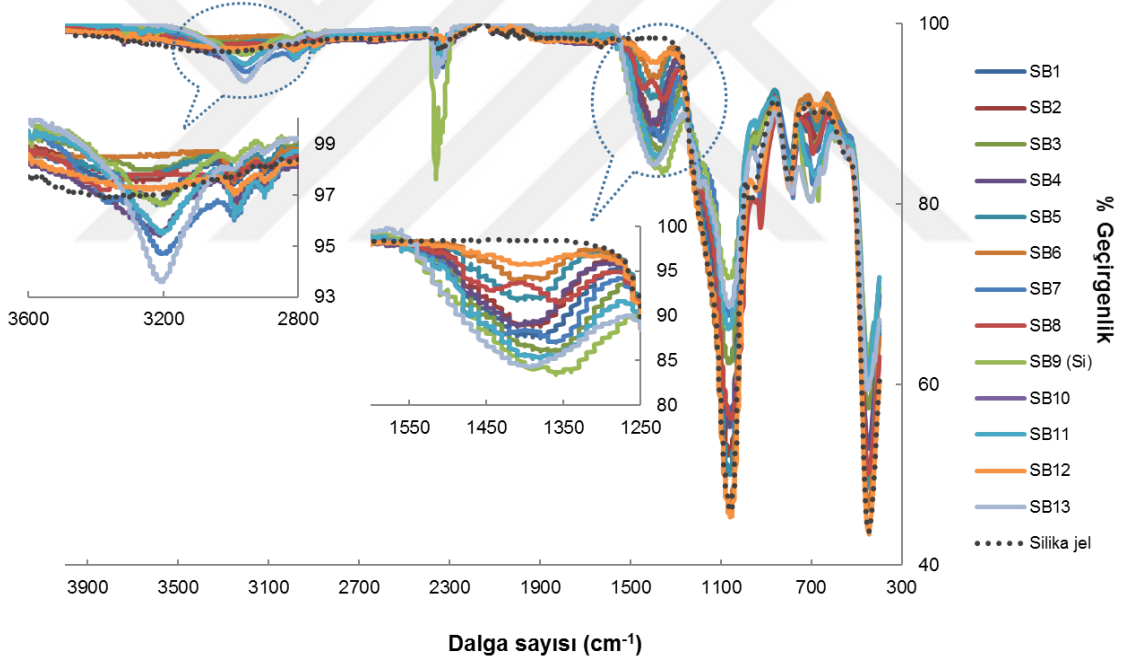
spektrumunda yer alan 1.380 cm^{-1} dalga sayısındaki Si-O-B bağlarına ait pik ve pik şiddetleri SİLBOR'lar için önemlidir. Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da bazik koşullarda elde edilen SB9 (SİLBOR-B), asidik koşullarda elde edilen SB4 (SİLBOR-A) ve Silika jel 60'ın kendisinin borlanması sonucu ile elde edilen SB'nin (SİLBOR) FT-IR spektrumları verilmiştir. Silika jel 60'ın yapısında alüminyum bulunmaması nedeniyle asidik ortamda belirgin reaksiyonlar gerçekleşmediği elde edilen sonuçlardan tespit edilmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda kristalite dirençliliğinde azalma olmasına rağmen diğer kristalik yapılarda kimyasal bağ dizilimlerinin değişmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle asidik koşullarda silika jel 60 ile SİLBOR-A eldesi çalışmaları yapılmamıştır. Bazik ortamda silika jel desilikasyona uğramış, bunun sonucunda kristal yapıda serbest Si-OH grupları sayısı artmıştır. Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da görüldüğü gibi aynı mol oranında borik asit kullanılarak elde edilmiş SİLBOR-A yapısındaki B-O pik şiddetinde artış olduğu, SİLBOR-B ve SİLBOR yapısında ise B-O pikinde artış olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.47'de bor türevli silika jel maddelerinin FT-IR spektrumu toplu olarak gösterilmiştir. Elde edilen spektrumlardaki pikler ve pik şiddetleri iddia edilen ürünlerin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.45 SB1, SİLBOR-B ve SİLBOR FT-IR spektrumu ($400 - 4.000\text{ cm}^{-1}$)

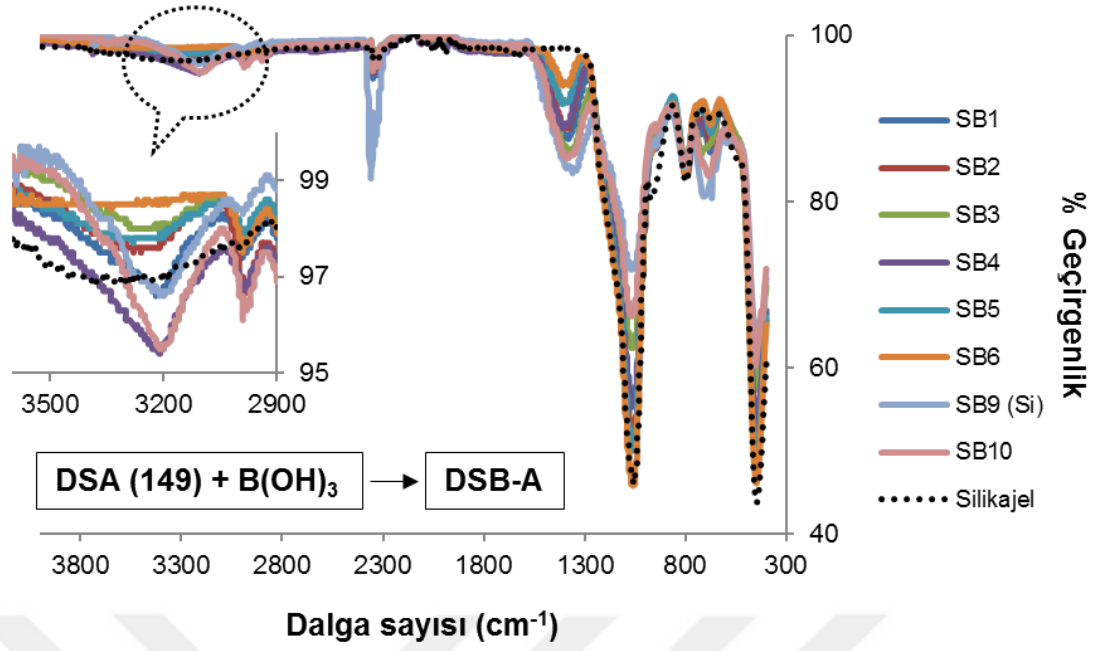


Şekil 4.46 SB1, SİLBOR-B ve SİLBOR FT-IR spektrumu (400 – 2.000 cm⁻¹)

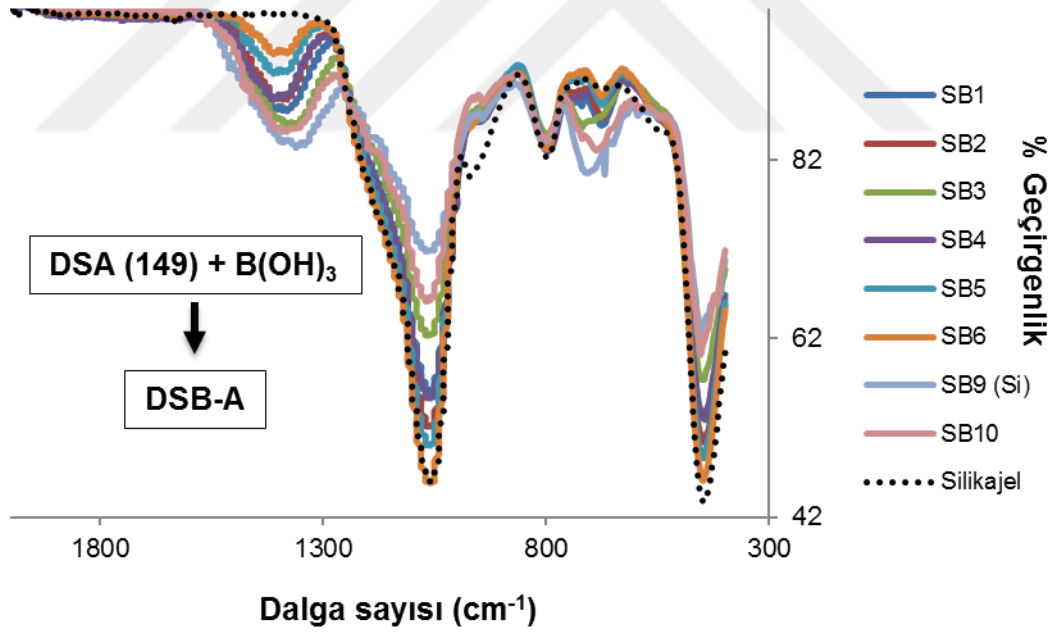


Şekil 4.47 Tüm SİLBOR'lara ait FT-IR spektrumu

4,0 M HCl ile silika jel 60'ın reaksiyonundan elde edilen 149 no'lu madde ile farklı mol oranlarında bor ile elde edilen bor türevli silika jel adsorbanlarının FT-IR spektrumları Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Reaksiyon koşulları Tablo 4.17'de belirtilmiştir.

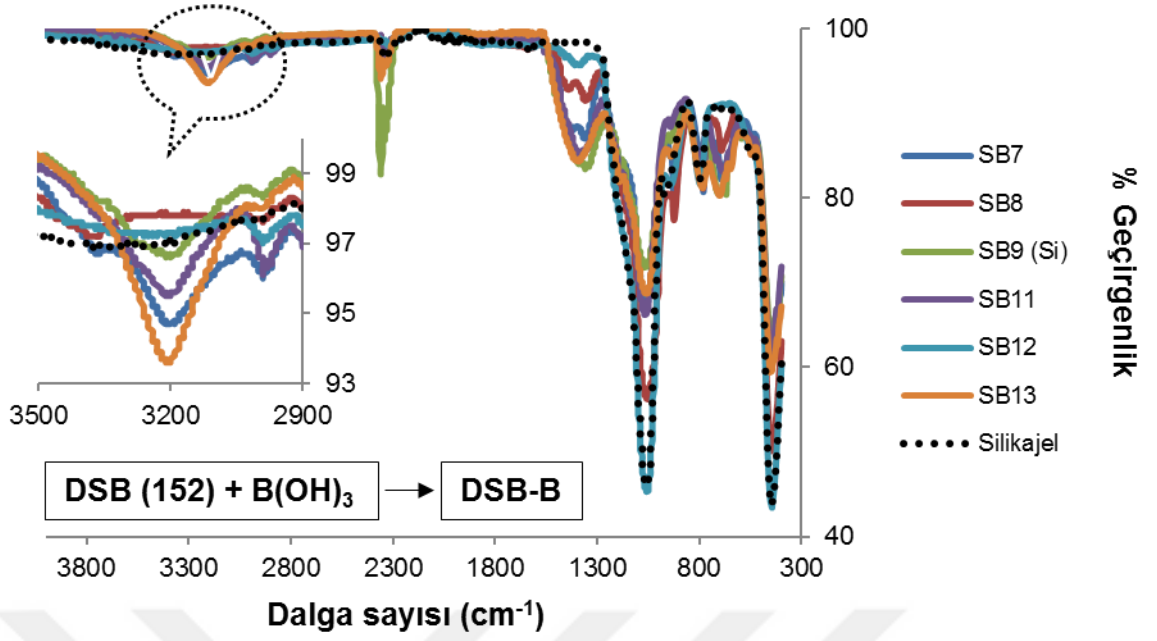


Şekil 4.48 Asidik SİLBOR-A'ların FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm⁻¹)

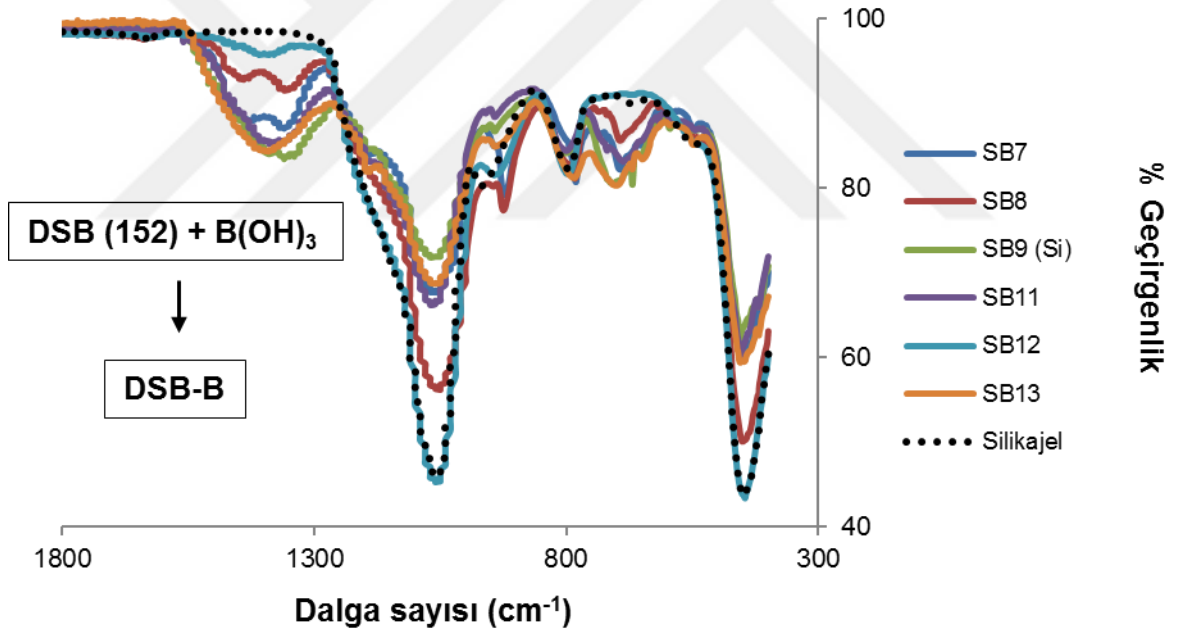


Şekil 4.49 Asidik SİLBOR-A'ların FT-IR spektrumu (300 – 1.800 cm⁻¹)

Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de ise 0,1 M KOH ile desilikasyona uğramış silika jel 60'ın farklı mol oranlarında borik asit ile reaksiyonu sonucu elde edilen ürünlerin (SİLBOR-B) FT-IR spektrumları verilmiştir.

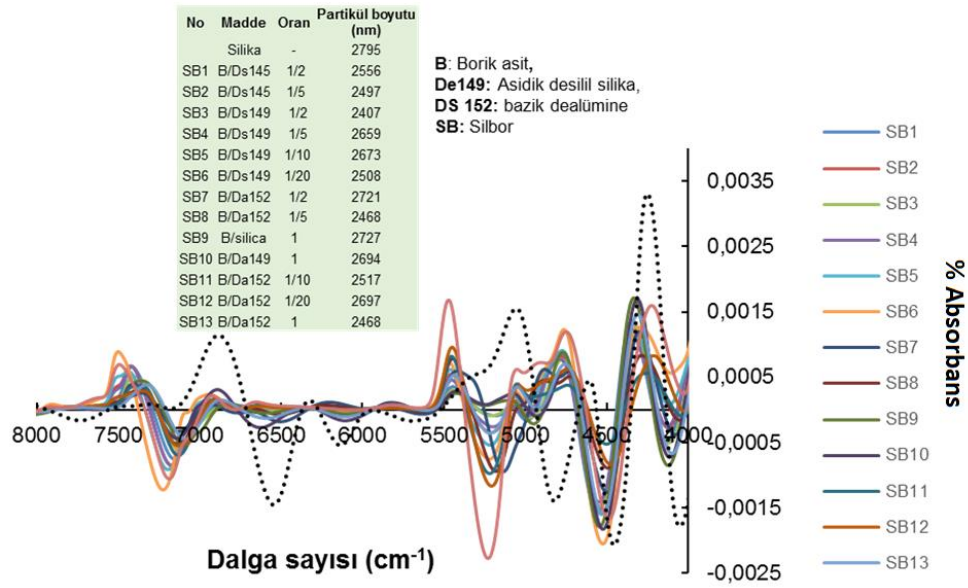


Şekil 4.50 Bazik SİL BOR-B'lerin FT-IR spektrumu (400 – 4.000 cm⁻¹)

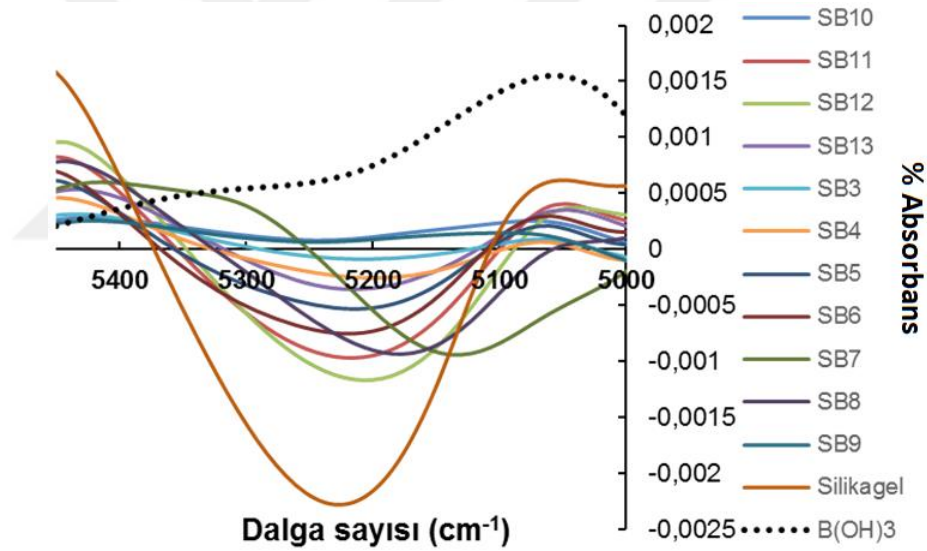


Şekil 4.51 Bazik SİL BOR-B'lerin FT-IR spektrumu (300 – 1.500 cm⁻¹)

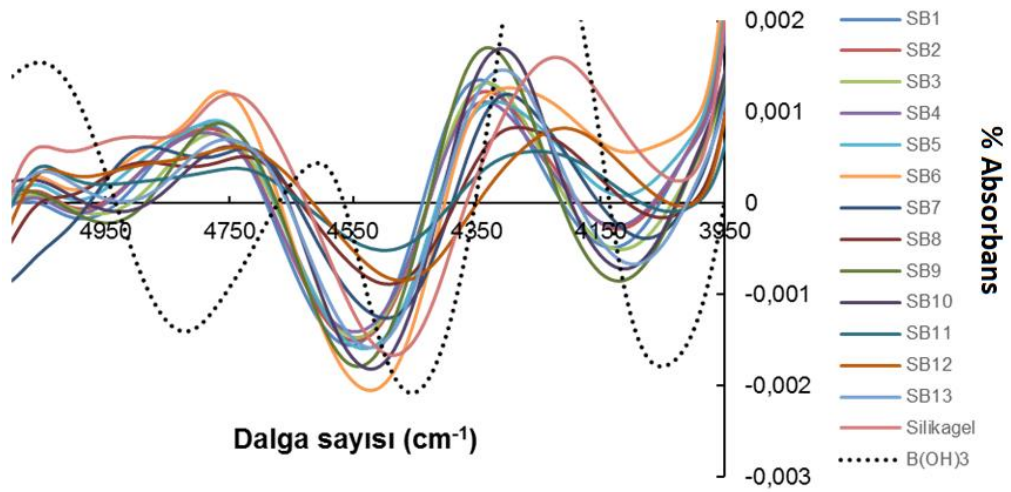
Şekil 4.52- Şekil 4.53'te verilen 13 adet SİL BOR numunesine ait FT-NIR spektrumları incelendiğinde 5.400 – 5.505 cm⁻¹ dalga sayısındaki Si-OH gruplarına ait piklerin borlama reaksiyonunda kullanılan borik asidin konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı görülmüştür. Şekil 4.54'te ise 4.400 – 4.080 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında ise borik asidin konsantrasyonuna bağlı olarak B-OH grubuna ait pikin şiddetinde artış görülmüştür.



Şekil 4.52 SİLBOR-A ve SİLBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (4.000-12.000 cm^{-1})

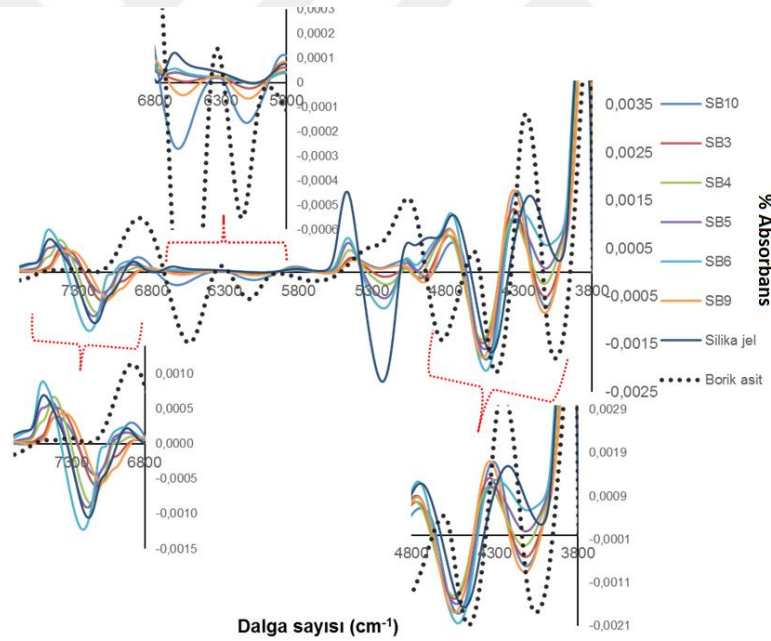


Şekil 4.53 SİLBOR-A ve SİLBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (5.000-6.000 cm^{-1})

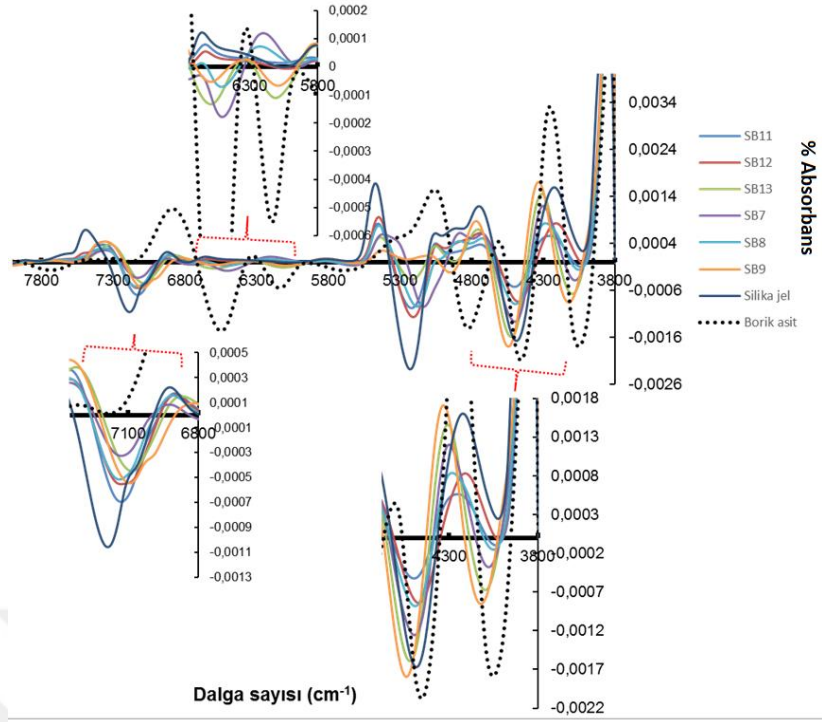


Şekil 4.54 SILBOR-A ve SILBOR-B'lerin 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu (4.000-5.200 cm^{-1})

Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da SILBOR-A ve SILBOR-B FT-NIR spektrumları ayrı olarak verilmiştir.

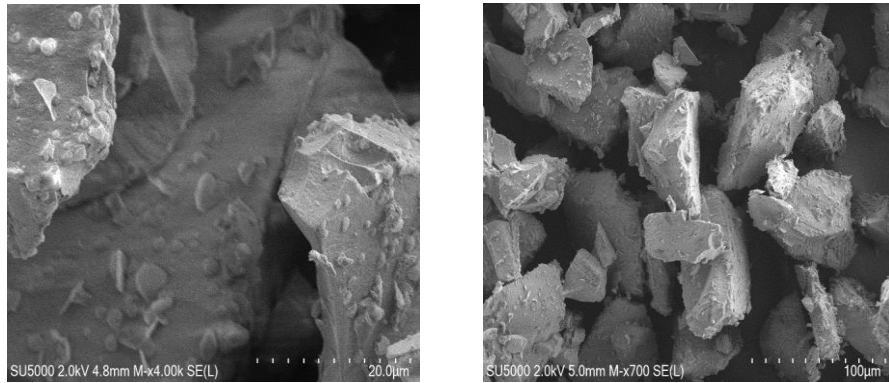


Şekil 4.55 SILBOR-A'ya ait 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu

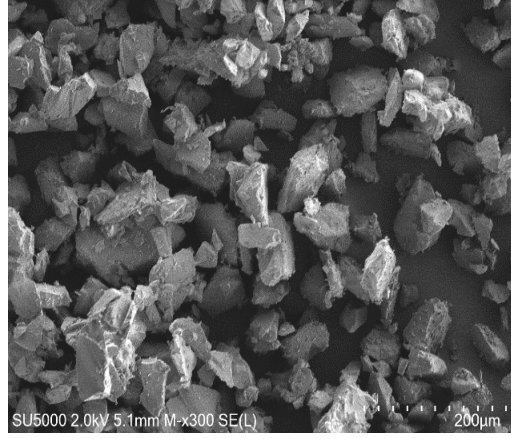


Şekil 4.56 SILBOR-B'ye ait 2. türev (Savitzky-Golay, 28 yumuşatma) FT-NIR spektrumu

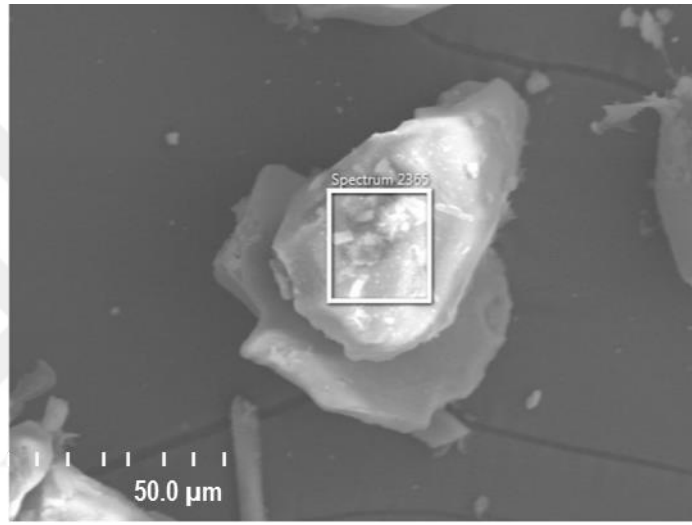
Bor türevli SILBOR-A ve SILBOR-B'nin morfolojisini aydınlatabilmek için SEM görüntüleme çalışmaları yapılmıştır. 2 kV değerinde potansiyel uygulanarak 20, 100 ve 200 μm boyutlarda yapılan taramalar sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.57 - Şekil 4.59'da gösterilmiştir. SEM görüntüleri Silikage jel 60'ın morfolojinin asidik ve bazik koşullardaki reaksiyonlar sonucu elde edilen modifiye silika jellerin (SILBOR A ve SILBOR B) morfolojisinde değişiklik olmadığını göstermektedir. Silikajel 60'ın 60 -200 μm aralığındaki dağılım ve düzensiz morfolojinin SILBOR A ve SILBOR B'de de mevcut olduğu SEM görüntüsünde görülmektedir.



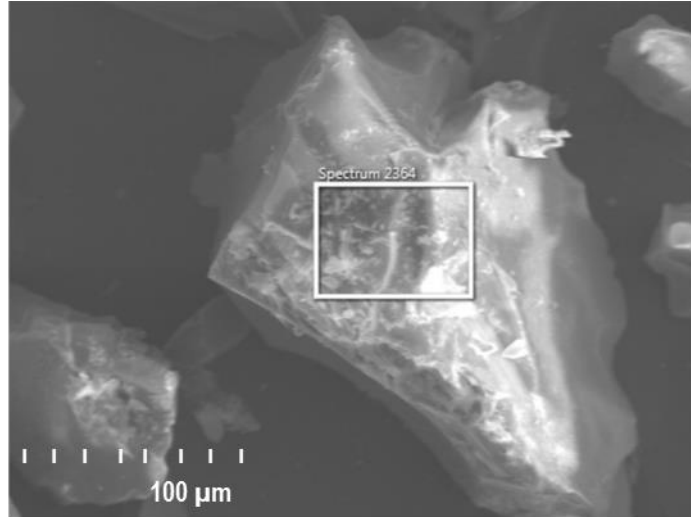
Şekil 4.57 SILBOR-A'ya ait SEM görüntüleri



Şekil 4.57 SİLBOR-A'ya ait SEM görüntüleri (devamı)



Şekil 4.58 SİLBOR-B'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 4.59 SİLBOR'a ait SEM görüntüsü

SİLBOR, SİLBOR-A ve SİLBOR-B'nin yüzey alanı ve partikül boyutları Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4.19 SİLBOR ve türevlerinin yüzey alanı ve partikül boyutları

Adsorban	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Partikül boyutu (nm)	Gözenek Genişliği (nm)
SİLBOR	134	2.727±54	8,78
SİLBOR-A	267	2.400±48	5,48
SİLBOR-B	39	2.721±54	17,28

Silika jel 60'ın doğrudan borik asitle reaksiyonu sonucu elde edilen SİLBOR'un yüzey alanı 134 m²/g iken 4,0 M HCl ile silika jel 60'ın desilikasyona uğramış halinin borik asitle reaksiyonu sonucu oluşan SİLBOR-A'nın yüzey alanı 267 m²/g'a yükselmiştir. SİLBOR-A'nın partikül boyutunun 2.400 nm'ye düşmüş olsa bile yüzey alanının artmış olması kolon dolgu maddesi olarak kullanımında avantaj sağlayacağı düşünülmektedir. Silika jel 60'ın 0,5 M KOH ile desilikasyona uğramış halinin borik asitle reaksiyonu sonucu oluşan SİLBOR-B'nin yüzey alanının ise SİLBOR'a göre oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda kolon dolgu maddesi olarak SİLBOR-A'nın seçilmesinin daha uygun olacağına karar verilmiştir.

4.5 ZSM-5, DAZSM-5 ve DSiZSM-5 ile Yapılan SPE Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında AyEDOD içerisindeki α - tokoferol ve β -sitosterolün yüksek geri kazanımla ayrı ayrı elde edilebilmeleri amacıyla SPE çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; optimum koşulların belirlenmesi için cevap yüzey metodolojisinden faydalanılmıştır. Ancak öncesinde elüsyon çözeltisi hacmi, akış hızı, kullanılacak adsorban miktarı, kolona yüklenen AyEDOD örneği miktarı ve elüsyon çözeltisinin hacminin belirlenebilmesi için aşağıdaki gibi ön çalışmalar yapılmıştır. Ön çalışmalar sonucunda elde edilen veriler vasıtasıyla Box-Behnken deneysel tasarımındaki çalışma noktaları belirlenmiş ve SPE ile α -tokoferol ve β -sitosterolün ayrımı için optimum çalışma koşulları tespit edilmiştir.

4.5.1 Elüsyon Çözeltileri Cinsi Çalışmaları

Elüsyon çözeltisine karar verebilmek için ilk denemelerde 6 mL hacimli boş SPE kartuşuna ZSM-5'in kendisi farklı miktarlarda Bölüm 3.5'te tarif edildiği şekilde doldurulmuştur. SPE prosedürünün ilk aşaması olan şartlandırma basamağından itibaren farklı elüsyon çözeltileri denemeleri yapılmıştır. Tablo 4.20'de yer alan farklı polaritedeki çözeltiler ile denemeler yapılmıştır. Denemeler sırasında çözücülerin polarite indeks değerinin [148] artmasına bağlı olarak zeolit temelli adsorbanın çözünüp kartuşun fritinden geçerek, kartuşu terk ettiği görülmüştür.

Tablo 4.20 SPE çalışmalarında kullanılan elüsyon çözeltileri

No	Çözücü	Polarite İndeksi	Kartuşta Tutunması
1	Hekzan	0,1	+
2	Kloroform	2,7	+
3	Dietileter	2,8	+
4	Diklorometan	3,1	+
5	2-propanol	3,9	-
6	Tetrahidrofuran	4,0	-
7	Etil Asetat	4,4	-
8	Aseton	5,1	-
9	Asetonitril	5,8	-
10	Metanol	5,1	-
11	Su	10,2	-

Bu denemeler sonucunda ZSM-5 ve türevi adsorbanlar ile yapılacak SPE çalışmalarında polarite indeksi değeri düşük çözücülerin kullanılması gerekliliği tespit edilmiştir. AyEDOD numunesi yağ temelli olduğu ve düşük polaritedeki çözücülerdeki çözünürlüğünün yüksek olması sebebiyle zeolit temelli adsorbanlar ile SPE çalışmaları son derece uyumlu olması önemli bir avantajdır. SPE çalışmasında kullanılmak üzere Hekzan:Dietileter'in (H:DEE) ve Hekzan:Diklorometan'ın (H:DCM) farklı bileşimlerindeki iki farklı elüsyon sistemi seçilmiştir.

İlk çalışmada H:DEE'nin Tablo 4.21'de detayları verilen SPE'nin şartlandırma basamağından itibaren giderek artan polaritedeki karışımları ile denemeler yapılmıştır. Deneme 1,0 g DSiZSM-5 adsorbanı ile 1,0 mL/dk akış hızında 0,5 mL AyEDOD numunesi kolona yüklenerek gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında 12

ayrı elüsyonda numune toplanmış ve azot uçurucu altında kuruluğa kadar uçurulduktan sonra her birinin içeriğinde yer alan α - tokoferol ve β -sitosterol geri kazanım miktarları (%GK) belirlenmiştir.

Tablo 4.21 Farklı elüsyon çözeltileri ile SPE çalışmaları

No	Elüsyon Çözeltisi	Elüsyon Hacmi (mL)	α -tokoferol % GK	β -sitosterol % GK
E1	Hekzan	10	TED*	TED*
E2	Hekzan	10	8,7 $\pm$ 0,9	TED
E3	Hekzan: Dietileter (20:1)	10	30,4 $\pm$ 3,0	TED
E4	Hekzan:Detileter (20:1)	6	45,6 $\pm$ 4,6	7,1 $\pm$ 0,7
E5	Hekzan:Detileter (10:1)	10	TED	26,2 $\pm$ 2,6
E6	Hekzan:Detileter (5:1)	6	TED	35,6 $\pm$ 3,6
E7	Hekzan:Detileter (2:1)	10	TED	1,2 $\pm$ 0,1
E8	Hekzan:Detileter (1:1)	10	TED	0,1 $\pm$ 0,01
E9	Hekzan:Detileter (1:2)	10	TED	TED
E10	Hekzan:Detileter (1:5)	10	TED	TED
E11	Hekzan:Detileter (1:10)	10	TED	TED
E12	Dietileter	10	TED	TED
Toplam Geri Kazanım			84,7	70,2

*TED: Tespit Edilemeyen Düzey

H:DEE çözelti karışımının hareketli faz olarak kullanıldığı denemeler sonucunda α - tokoferolün toplam geri kazanımının %84,7, β -sitosterolün geri kazanımının ise %70,2 olduğu görülmüştür. Çalışmada giderek artan polaritede çözücüler karışımı kullanılmış önce α -tokoferol sonra β -sitosterol toplanmaya başlamıştır. Ancak Hekzan:Detileter (20:1) hareketli fazında her iki bileşen de birlikte gelerek ayrımı sağlanamamıştır.

Tez çalışmasında ikinci elüsyon sistemi olarak H:DCM çözelti karışımları ile SPE denemeleri yapılmıştır. Çalışma sırasında üç farklı polaritedeki elüsyon çözeltileri ile elüentler toplanmıştır. Çalışmalarda kullanılan üç elüsyon çözeltisinin bileşimleri sırasıyla E1; H:DCM (50:1), E2; H:DCM (10:1) ve E3; H:DCM (1:1) şeklindedir. Kullanılan elüsyon çözeltilerinin cinsinin sabit tutulduğu ancak DSiZSM-5 adsorbantı miktarının, elüsyon çözeltisi hacminin, kolona yüklenen AyEDOD örneği miktarının ve hareketli faz akış hızının değiştirilerek bu değişkenlerin analitlerin geri kazanımları ve ayrımı üzerine olan etkisini

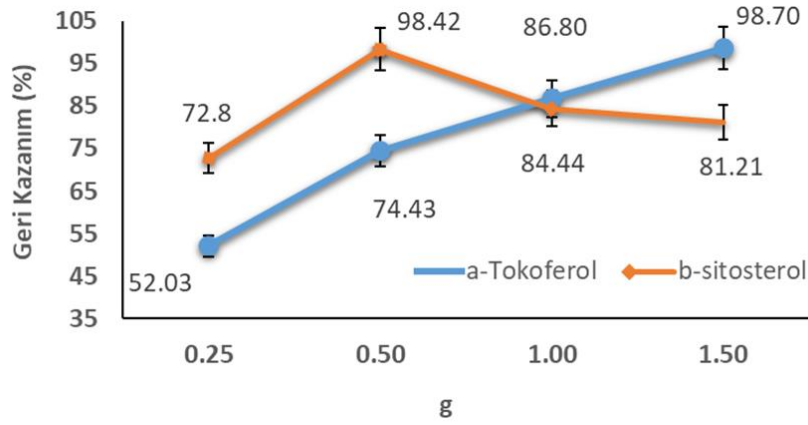
araştırmak amacıyla 16 ayrı deneme yapılmıştır. Tablo 4.22’de yapılan denemelere ait koşullar özetlenmiştir.

Tablo 4.22 DSiZSM-5 ile yapılan SPE çalışma koşullarına ait sonuçlar

No	Adsorban Miktarı (g)	Elüsyon Hacmi (mL)	Yüklenen Madde Miktarı (mL)	Akış Hızı (mL/dk)	α -tokoferol % Geri Kazanımı	β -sitosterol % Geri Kazanımı	Ayırım
1	1,00	30,0	0,50	0,80	104,99 $\pm$ 5,25	87,67 $\pm$ 4,38	Var
2	1,00	30,0	0,50	1,00	86,80 $\pm$ 4,34	84,44 $\pm$ 4,22	Var
3	1,00	30,0	0,50	1,20	79,15 $\pm$ 3,96	84,99 $\pm$ 4,25	Yok
4	1,00	30,0	0,25	1,00	92,77 $\pm$ 4,64	96,31 $\pm$ 4,82	Var
5	1,00	30,0	1,00	1,00	80,75 $\pm$ 4,04	88,63 $\pm$ 4,43	Var
6	1,00	20,0	0,50	1,00	81,02 $\pm$ 4,05	94,46 $\pm$ 4,72	Yok
7	1,00	40,0	0,50	1,00	91,65 $\pm$ 4,58	95,30 $\pm$ 4,76	Var
8	0,50	30,0	0,50	1,00	74,43 $\pm$ 3,72	98,42 $\pm$ 4,92	Yok
9	1,50	30,0	0,50	1,80	57,31 $\pm$ 2,86	71,73 $\pm$ 3,59	Yok
10	1,50	30,0	0,50	1,00	98,70 $\pm$ 4,94	81,21 $\pm$ 4,06	Yok
11	1,00	30,0	0,50	0,50	92,68 $\pm$ 4,63	101,83 $\pm$ 5,09	Yok
12	1,00	10,0	0,50	1,00	87,05 $\pm$ 4,35	0,00	Yok
13	1,00	50,0	0,50	1,00	84,04 $\pm$ 4,20	97,01 $\pm$ 4,85	Yok
14	1,00	30,0	0,10	1,00	96,78 $\pm$ 4,84	92,59 $\pm$ 4,63	Var
15	1,00	30,0	0,75	1,00	79,88 $\pm$ 3,99	86,00 $\pm$ 4,30	Var
16	0,25	30,0	0,25	1,00	52,03 $\pm$ 2,60	72,80 $\pm$ 3,64	Yok

4.5.2 Adsorban Miktarı Çalışmaları

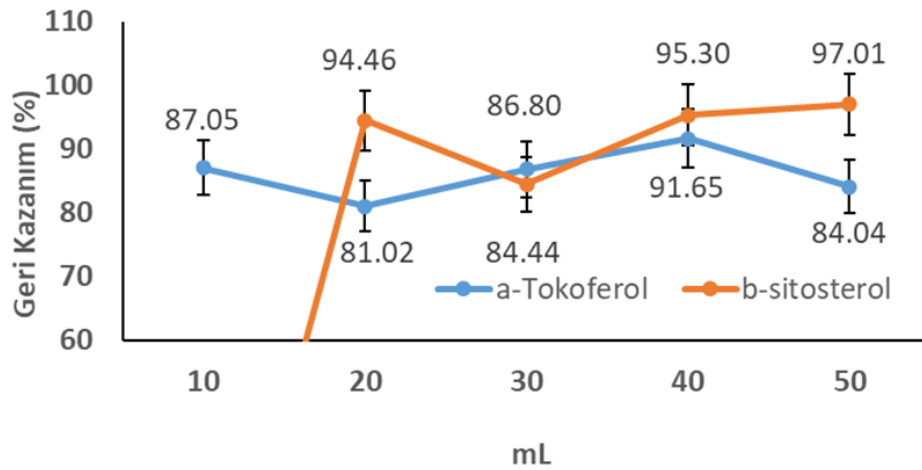
Tablo 4.22’de özeti verilen çalışmalar sonucunda DSiZSM-5 adsorbanı kullanılarak yapılan SPE çalışmalarından α -tokoferolün geri kazanımlarının adsorban miktarının artmasıyla arttığı β -sitosterolün geri kazanımının ise 0,50 g’a kadar artıp sonra azaldığı görülmüştür. 0,25 g DSiZSM-5 adsorbanının her iki bileşiğin de geri kazanımları için yetersiz olduğu ve ayırımlarını da sağlayamadığı görülmüştür (Şekil 4.60). Bu sonuçlar doğrultusunda deneysel tasarım çalışması için 0,5, 1,0 ve 1,5 g’lık adsorban miktarları ile çalışılması uygun görülmüştür.



Şekil 4.60 Adsorban miktarının geri kazanımlar üzerine etkisi

4.5.3 Elüsyon Çözeltilisi Hacmi Çalışmaları

DSiZSM-5 adsorbanının kullanıldığı elüsyon çözeltisi hacmi belirleme ön çalışmaları sonucunda Şekil 4.61'deki gibi bir grafik elde edilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere 10,0 mL'lik elüsyon çözeltisi hacmi her iki analitin de yeterli geri kazanımda elde edilmesini sağlayamamıştır. 50,0 mL elüsyon çözeltisi hacmi kullanıldığında ise α -tokoferol ve β -sitosterolün ayrımı sağlanamamaktadır. Bu yüzden deneysel tasarım çalışması için 20,0, 30,0 ve 40,0 mL hacimler seçilmiştir.

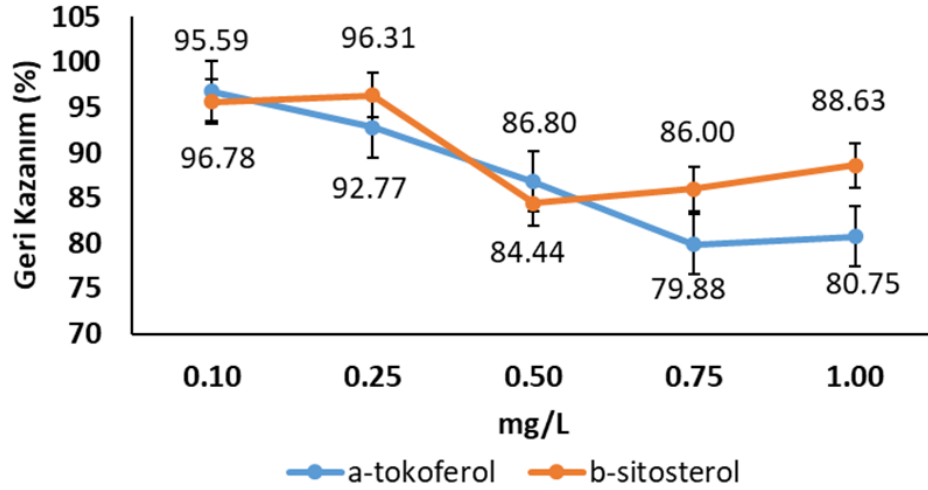


Şekil 4.61 Elüsyon çözeltisi hacminin geri kazanımlar üzerine etkisi

4.5.4 Kolona Yüklenen Örnek Miktarı Çalışmaları

SPE kartuşuna yüklenebilecek en fazla AyEDOD örneği miktarını bulabilmek için de denemeler yapılmıştır. Bu amaçla adsorban miktarı 1,0 g, hareketli faz akış hızı 1,0 mL/dk, elüsyon çözeltisi hacmi 30,0 mL olacak şekilde kolona yüklenen örnek

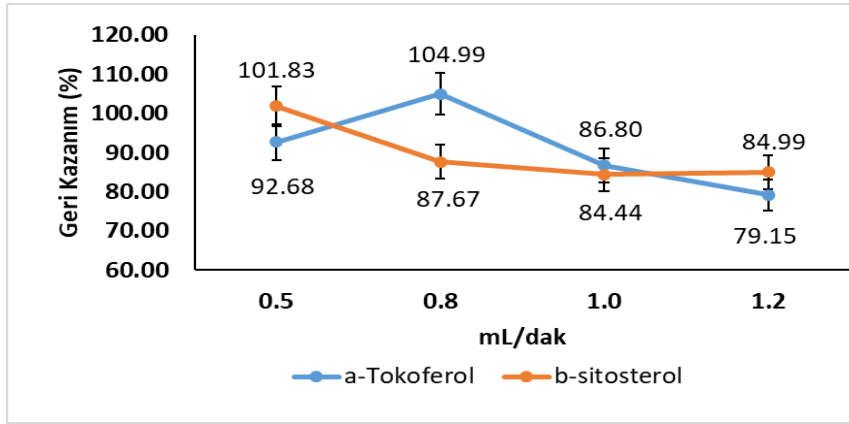
miktarı giderek arttırılmıştır. Şekil 4.62’den görüleceği gibi kolona yüklenen AyEDOD örneği miktarının artması ile α -tokoferol ve β -sitosterolün geri kazanımlarında azalmalar olsa da kabul edilebilir seviyelerdedir. Kolona yüklenecek örnek miktarının fazla olması pilot veya endüstriyel ölçekli çalışmalar için de maliyetin düşürülmesi anlamında avantaj sağlayacağından deneysel tasarım çalışması için 0,50, 0,75 ve 1,00 mL hacimler seçilmiştir (Şekil 4.62).



Şekil 4.62 Kolona yüklenen örnek miktarının geri kazanımlar üzerine etkisi

4.5.5 Akış Hızı Çalışmaları

SPE çalışmasına etki edip optimize edilmesi gereken bir diğer değişken ise hareketli fazın akış hızıdır. Deneysel tasarım çalışmasında kullanılmak üzere belirlenecek üç farklı akış hızı için 1,0 g adsorban, 30,0 mL elüsyon çözeltisi hacmi ve 0,5 mL örnek kolona yüklenerek çalışmalar yürütülmüş ve sonuçta akış hızının artmasıyla geri kazanımların azaldığı ancak yine de yüksek düzeyde oldukları görülmüştür (Şekil 4.63).



Şekil 4.63 Hareketli faz akış hızının geri kazanımlar üzerine etkisi

4.5.6 DSİZSM-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı İle Optimizasyonu

DSİZSM-5 SPE çalışmalarının optimizasyonu için çoklu yanıt optimizasyonu ve maksimum istenilebilirlik fonksiyonu için Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Adsorban olarak Bölüm 4.4.1’de bahsedildiği şekilde 2,0 M KOH, 6 saat, 110 °C reaksiyon koşullarında ZSM-5 türevi zeolit sentezlenmiştir. 27 deneme içeren BBD tasarımı daha az sayıda deney yapılması nedeniyle seçilmiştir.

Bölüm 3.5.2’de anlatıldığı şekilde deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1) 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen örnek miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL) (D)’dir. α -tokoferol ve β -sitosterolün eşzamanlı SPE işlemi sonucu elde edilen % geri kazanımları (Y1 ve Y2) cevap olarak kullanılmıştır (Tablo 4.23).

Tablo 4.23 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri

Sıra	Akış Hızı (A)	Adsorban Miktarı (B)	Yüklenen Örnek Hacmi (C)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (D)	% Geri Kazanım (α -tokoferol) Y1	% Geri Kazanım (β -sitosterol) Y2
1	-1	-1	0	0	0	0
2	1	-1	0	0	0	0
3	-1	1	0	0	86,92 $\pm$ 4,35	87,29 $\pm$ 4,36
4	1	1	0	0	87,26 $\pm$ 4,36	86,20 $\pm$ 4,31
5	0	0	-1	-1	84,69 $\pm$ 4,23	89,29 $\pm$ 4,46
6	0	0	1	-1	71,92 $\pm$ 3,60	79,41 $\pm$ 3,97

Tablo 4.23 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri (devamı)

Sıra	Akış Hızı (A)	Adsorban Miktarı (B)	Yüklenen Örnek Hacmi (C)	Elüsyon Çözeltilisi Hacmi (D)	% Geri Kazanım (α -tokoferol) Y1	% Geri Kazanım (β -sitosterol) Y2
7	0	0	-1	1	99,28 $\pm$ 4,96	102,03 $\pm$ 5,10
8	0	0	1	1	81,31 $\pm$ 4,06	101,88 $\pm$ 5,09
9	-1	0	0	-1	84,11 $\pm$ 4,20	83,00 $\pm$ 4,15
10	1	0	0	-1	82,74 $\pm$ 4,14	81,00 $\pm$ 4,05
11	-1	0	0	1	99,08 $\pm$ 4,95	107,10 $\pm$ 5,36
12	1	0	0	1	99,48 $\pm$ 5,24	105,05 $\pm$ 5,28
13	0	-1	-1	0	0,00	0
14	0	1	-1	0	90,16 $\pm$ 4,51	89,03 $\pm$ 4,45
15	0	-1	1	0	0	0
16	0	1	1	0	79,00 $\pm$ 3,95	86,05 $\pm$ 4,30
17	-1	0	-1	0	93,48 $\pm$ 4,67	87,00 $\pm$ 4,35
18	1	0	-1	0	92,88 $\pm$ 4,64	88,10 $\pm$ 4,40
19	-1	0	1	0	75,34 $\pm$ 3,77	90,10 $\pm$ 4,50
20	1	0	1	0	0	0
21	0	-1	0	-1	0	0
22	0	1	0	-1	0	0
23	0	-1	0	1	0	0
24	0	1	0	1	91,65 $\pm$ 4,58	95,30 $\pm$ 4,76
25	0	0	0	0	86,80 $\pm$ 4,34	84,44 $\pm$ 4,22
26	0	0	0	0	86,59 $\pm$ 4,33	82,54 $\pm$ 4,13
27	0	0	0	0	88,91 $\pm$ 4,44	83,13 $\pm$ 4,16

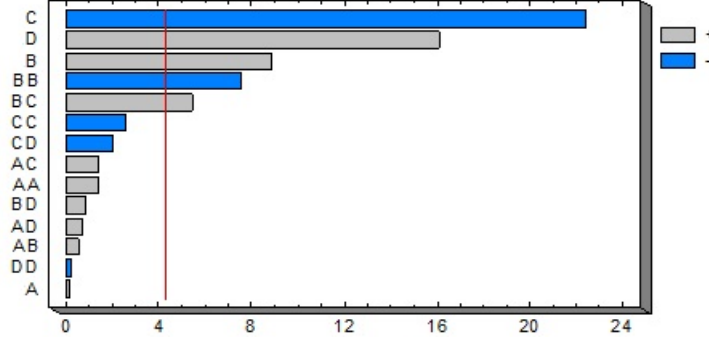
İncelenen değişkenlerin tek tek ve birbirleri ile etkileşimine ait etki değerlerini hesaplamak amacı ile α -tokoferol için uygulanan deneysel tasarım ile elde edilen geri kazanım değerlerine (Y1) regresyon analizi yapılmıştır. Oluşturulan modelin güvenilirliği varyans analizi (ANOVA) ile kontrol edilmiş, ANOVA testi sonuçları Tablo 4.24'te verilmiştir.

Tablo 4.24 α -tokoferol için bulunan ANOVA sonuçları ve elde edilen regresyon katsayısı değerleri

Değişim Kaynağı	S.D.*	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F değeri	P değeri	Regresyon katsayıları
A:A	1	0,046875	0,046875	0,03	0,8815	0,06
B:B	1	130,416	130,416	79,21	0,0124	3,29
C:C	1	829,006	829,006	503,52	0,0020	-8,31
D:D	1	427,333	427,333	259,55	0,0038	5,97
AA	1	3,0	3,0	1,82	0,3095	0,75
AB	1	0,4761	0,4761	0,29	0,6446	0,34
AC	1	3,2761	3,2761	1,99	0,2938	0,91
AD	1	0,783225	0,783225	0,48	0,5616	0,44
BB	1	93,9121	93,9121	57,04	0,0171	-4,20
BC	1	49,1401	49,1401	29,85	0,0319	3,5
BD	1	1,2321	1,2321	0,75	0,4782	0,55
CC	1	11,1169	11,1169	6,75	0,1217	-1,44
CD	1	6,76	6,76	4,11	0,1800	1,3
DD	1	0,0800333	0,0800333	0,05	0,8460	0,12
Hata	2	3,29287	1,64643			
Toplam	26	1836,48				

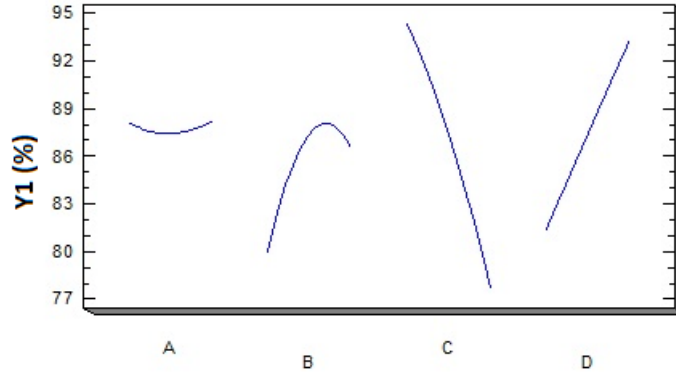
S.D*. Serbestlik derecesi.

F tablo değeri; $^{0,05}F_{14, 12} = 2,64$ olarak bulunmuştur. Bu F değerinden büyük olan ve p değeri = 0,05'ten küçük olan parametreler ekstraksiyon işleminde etkili olarak kabul edilirler. Bu bağlamda, adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek hacmi (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) katı faz ekstraksiyonunda, seçilen seviyelerinde istatistiksel olarak etkili değişkenler olarak belirlenmiştir. Ayrıca B ve C değişkenleri arasındaki etkileşimler de %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır. Akış hızının kendisi, elde edilen geri kazanımlar üzerinde etkili değildir. Adsorban miktarının ikinci dereceden etkisinin (BB) sonuçlar üzerinde anlamlı etkisi vardır. Bu sonuçlar Şekil 4.64'te verilen Pareto grafiğinden de görülmektedir.



Şekil 4.64 α -tokoferolün geri kazanımına ait Pareto grafiği

Ana değişkenlerin çalışılan seviyelerinin α -tokoferolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi Şekil 4.65'te daha ayrıntılı olarak verilmiştir. Şekil 4.65'e göre de SPE'de adsorban miktarı (B), elüsyon çözeltisi hacmi (D) ve adsorban miktarı ile kolona yüklenen örnek hacminin etkileşiminin (BC) artırılması ile kolona yüklenen örnek hacminin (C) ve adsorban miktarının ikinci dereceden etkisinin (BB) azalması α -tokoferolün ortalama geri kazanım değerlerini artırmaktadır.



Şekil 4.65 Ana değişkenlerin α -tokoferolün ortalama geri kazanımlar üzerine etkileri

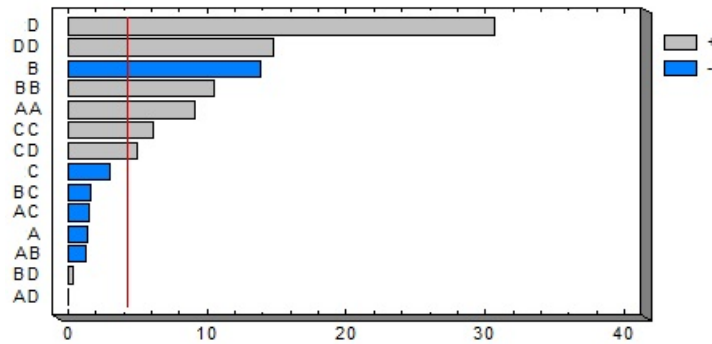
Eşzamanlı SPE işleminden elde edilen β -sitosterolün en yüksek geri kazanımını sağlayacak SPE koşullarının optimizasyonu için benzer şekilde çalışılmış ve Tablo 4.23'teki sonuçlar (Y2) elde edilmiştir. Her bir değişkenin tek tek ve birbirleri ile etkileşimine ait etki değerleri hesaplanmış ve sonuçların doğruluğunu test etmek için ANOVA testi yapılmıştır. ANOVA sonuçları Tablo 4.25'te, bu sonuçlar doğrultusunda elde edilen Pareto grafiği Şekil 4.66'da verilmiştir.

Tablo 4.25 β -sitosterol ANOVA testi sonuçları

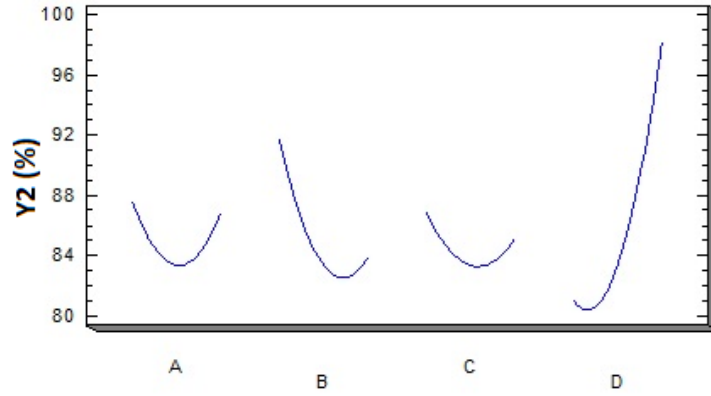
Değişim Kaynağı	S.D.*	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F değeri	P değeri	Regresyon katsayıları
A:A	1	1,84867	1,84867	1,95	0,2969	-0,39
B:B	1	181,974	181,974	192,42	0,0052	-3,89
C:C	1	8,31668	8,31668	8,79	0,0974	-0,83
D:D	1	889,069	889,069	940,12	0,0011	8,60
AA	1	78,8994	78,8994	83,43	0,0118	3,84
AB	1	1,52523	1,52523	1,61	0,3319	-0,60
AC	1	2,25	2,25	2,38	0,2629	-0,75
AD	1	0,0	0,0	0,00	1,0000	0
BB	1	104,135	104,135	110,11	0,0090	4,42
BC	1	2,4025	2,4025	2,54	0,2520	-0,77
BD	1	0,1764	0,1764	0,19	0,7079	0,21
CC	1	35,8111	35,8111	37,87	0,0254	2,59
CD	1	23,6682	23,6682	25,03	0,0377	2,43
DD	1	205,592	205,592	217,40	0,0046	6,21
Hata	2	1,8914	0,9457			
Toplam	26	1538,41				

*SD: Serbestlik Derecesi

F ve p değerlerinden eşzamanlı SPE sonucu elde edilen β -sitosterolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin α -tokoferol geri kazanımında olduğu gibi adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek hacmi (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) olduğu, çalışılan seviyelere bağlı olarak akış hızının (A) ise etkisiz olduğu görülmüştür. Etkili değişken parametreleri Şekil 4.66'da verilen Pareto grafiğinden de görülmektedir.

**Şekil 4.66** β -sitosterolün geri kazanımına ait Pareto grafiği

Ana değişkenlerin çalışılan seviyelerinin β -sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi şekil 4.67’de daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

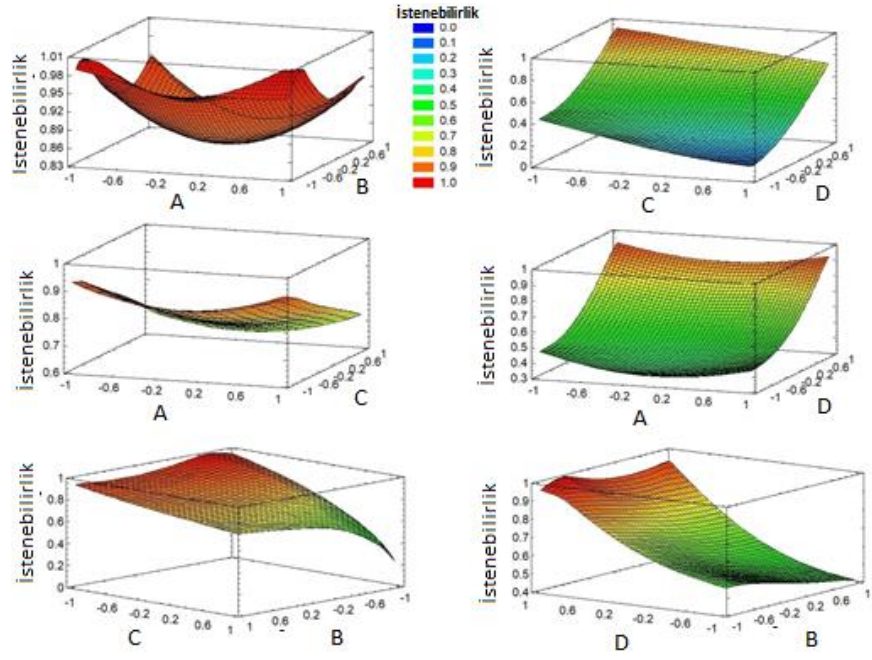


şekil 4.67 Ana değişkenlerin β -sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi

α -tokoferol ve β -sitosterol geri kazanım sonuçlarına bakıldığında iki hedef analit için de en yüksek geri kazanım değerlerinin, en yüksek elüsyon çözeltisi hacmi (D) ile elde edilebileceği grlebilir. α -tokoferol ve β -sitosterol için en yüksek geri kazanım değerlerine karşılık gelen optimum şartlar için tüm cevapları aynı anda optimize etmekte kullanılan Derringer istenebilirlik fonksiyonu (DF) kullanılmıştır. Bu foksiyon tek tek her bir deneye ait DF değerlerinin geometrik ortalaması alınarak hesaplanmaktadır. 0’dan (istenmeyen) 1’e kadar (tüm cevapların istenen düzeyde olduğu) değişen değerler alabilmektedir. Bütün cevapların eşzamanlı optimizasyonu için, iki cevabın da maksimum değerde olması hedeflenen amaçtır. Daha önce tekli cevaplara göre tanımlanan koşullardan istatistiksel program yardımıyla çoklu cevap optimizasyonu için DF değerleri hesaplanmış (Tablo 4.26) ve karşılık gelen cevap yüzey grafikleri çizilmiştir (şekil 4.68).

Tablo 4.26 BBD'den elde edilmiş DF sonuçları

Sıra	Y1	Y2	Tahmin edilen	Gözlemlenen
			DF	DF
1	78,27	97,80	0,45541	0,41753
2	77,23	99,18	0,448384	0,400448
3	86,92	87,29	0,444362	0,41029
4	87,26	86,20	0,405695	0,386428
5	84,69	89,29	0,398571	0,423888
6	71,92	79,41	0,0558968	0,0219345
7	99,28	102,03	0,848896	0,906918
8	81,31	101,88	0,578487	0,548529
9	84,11	83,00	0,301462	0,258627
10	82,74	81,00	0,272273	0,173058
11	99,08	107,00	0,820348	1,0
12	99,48	105,00	0,824369	0,963624
13	98,18	94,36	0,614561	0,72973
14	90,16	89,03	0,468162	0,495097
15	73,00	94,43	0,0	0,198399
16	79,00	86,00	0,263828	0,267261
17	93,48	87,00	0,598535	0,478944
18	92,88	88,00	0,595955	0,501172
19	75,34	90,00	0,302674	0,246765
20	78,36	88,00	0,307542	0,290671
21	72,24	90,00	0,213502	0,131901
22	82,58	84,84	0,160985	0,293699
23	79,09	99,62	0,703795	0,461276
24	91,65	95,30	0,746538	0,655233
25	86,80	84,44	0,302653	0,331108
26	86,59	82,54	0,302653	0,265318
27	88,91	83,13	0,302653	0,30716



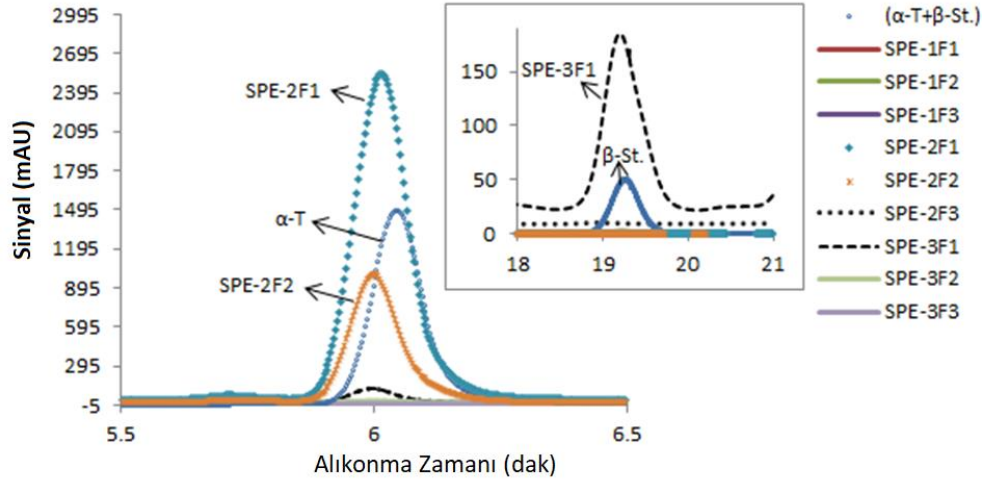
Şekil 4.68 DF değerinin maksimumda tutulduğu cevap yüzey grafikleri

DF değerleri ile çizilen üç boyutlu grafikler de adsorban miktarının (B) yükselmesi ile elde edilen geri kazanım değerlerinin aynı anda artacağını desteklemiştir. Yüksek geri kazanım değerleri elde etmek için kolona yüklenen örnek hacminin (C) ise düşük tutulması gerektiği bir kez daha görülmüştür.

Tablo 4.27’de DSiZSM-5 zeolitinin kullanılmasıyla yapılan, α -tokoferol ve β -sitosterolün eşzamanlı katı faz ekstraksiyonunda uygulanması gereken optimum koşulların değerleri verilmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen SPE uygulaması sonucunda Şekil 4.69’daki gibi bir kromatogram elde edilmiştir.

Tablo 4.27 DSiZSM-5 için DF’ye dayalı çoklu cevap optimizasyonu sonucu çıkan optimum koşullar

Değişken	Düşük Seviye	Yüksek Seviye	Optimum değer (kodlu)	Optimum değer (gerçek)
A	-1,0	1,0	0,90096	1,2
B	-1,0	1,0	-0,699667	0,65
C	-1,0	1,0	-0,999144	0,25
D	-1,0	1,0	0,990729	40



Şekil 4.69 Optimum koşullarda çalışılan SPE'ye ait kromatogram

4.6 ZG-5 ve DMBZG-5 ile Yapılan SPE Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında AyEDOD içerisindeki α -tokoferol ve β -sitosterolün yüksek geri kazanımla ayrı ayrı elde edilebilmeleri amacıyla DMBZG-5 adsorbanı ile de SPE çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla; DSiZSM-5'de olduğu gibi optimum koşulların belirlenmesi için cevap yüzey metodolojisinden faydalanılmıştır. Ancak öncesinde elüsyon çözeltisi, akış hızı, kullanılacak adsorban miktarı, kolona yüklenen AyEDOD örneği miktarı ve elüsyon çözeltisinin hacminin belirlenebilmesi için aşağıdaki gibi ön çalışmalar yapılmıştır. Ön çalışmalar sonucunda elde edilen veriler vasıtasıyla Box-Behnken deneysel tasarımındaki çalışma seviyeleri belirlenmiş ve SPE ile α -tokoferol ve β -sitosterolün eşzamanlı ayrımı için optimum çalışma koşulları tespit edilmiştir.

4.6.1 Elüsyon Çözeltisi Cinsi Çalışmaları

Elüsyon çözeltisine karar verebilmek için ilk denemelerde 12 mL hacimli boş SPE kartuşuna ZG-5'in kendisi Bölüm 3.5'te tarif edildiği şekilde doldurulmuştur. SPE prosedürünün ilk aşaması olan şartlandırma basamağından itibaren farklı elüsyon çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Tablo 4.20'de yer alan farklı polaritedeki çözeltiler ile denemeler yapılmıştır. ZSM-5'te olduğu gibi ZG-5'te de denemeler sırasında çözücülerin polarite indeks değerinin [148] artmasına bağlı olarak adsorbanın çözünüp kartuşun fritinden geçerek, kartuşu terk ettiği görülmüştür.

Al atomu bakımından zengin Faujasit X tipi zeolit olan ZG-5 ve türevi adsorbanlar ile yapılacak SPE çalışmalarında da yüksek Si içerikli ZSM-5'te olduğu gibi polar indeks değeri düşük çözücülerin kullanılması gerekliliği tespit edilmiştir. SPE çalışmasında kullanılmak üzere Hekzan:Dietileter (H:DEE), Hekzan:Diklorometan (H:DCM) ve Hekzan:Etilasetat'ın (H:EA) farklı bileşimlerindeki üç farklı elüsyon sistemi ile denemeler yapılmıştır.

Tablo 4.28'de detayları verilen SPE'nin şartlandırma basamağından itibaren giderek artan polaritedeki karışımları ile denemeler yapılmıştır. Denemeler DMBZG-5 adsorbanı ile 1,0 mL/dk akış hızında, 0,25 mL AyEDOD örneği kolona yüklenerek gerçekleştirilmiştir. Çalışma sırasında üç ayrı elüsyonda elüentler toplanmış ve azot uçurucu altında kuruluğa kadar uçurulduktan sonra her birinin içeriğinde yer alan α - tokoferol ve β -sitosterol geri kazanım miktarları (% GK) belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.28'de özetlenmiştir.

Tablo 4.28 Elüsyon çözeltisi cinsi ön çalışmaları

No	Elüsyon Çözeltisi	Adsorban Miktarı (g)	α -tokoferol Toplam % GK	β -sitosterol Toplam % GK	Ayırım
1	H:EA (20:1)	1,0	92,67 $\pm$ 4,63	94,37 $\pm$ 4,72	Yok
	H:EA (10:1)				
	H:EA (1:1)				
2	H:DEE (30:1)	1,0	74,56 $\pm$ 3,73	67,23 $\pm$ 3,36	Yok
	H:DEE (10:1)				
	H:DEE (1:1)				
3	H:DCM (50:1)	1,0	85,44 $\pm$ 4,27	82,99 $\pm$ 4,15	Yok
	H:DCM (10:1)				
	H:DCM (1:1)				
4	H:DCM (50:1)	2,0	97,67 $\pm$ 4,88	99,19 $\pm$ 4,96	Var
	H:DCM (10:1)				
	H:DCM (1:1)				
5	Hekzan	1,0	99,96 $\pm$ 5,00	89,33 $\pm$ 4,47	Var
	H:DCM (50:1)				
	H:DCM (10:1)				

DMBZG-5 ile yapılacak SPE çalışmalarındaki elüsyon çözelti sistemine karar verebilmek için Tablo 4.28'deki koşullarda çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; H:EA çözeltisi karışımı ile analitlere ait geri kazanım değerleri yüksek olmasına rağmen ayırım sağlanamamış ve her iki analit de ilk elüsyon çözeltisinde birlikte toplanmışlardır. Buradan uygulanan çözelti sisteminin polaritesinin α -tokoferol ve β -sitosterolün ayrılması için uygun olmadığı

anlaşılmıştır. H:DEE çözelti karışımının kullanıldığı diğer denemede hem ayrımın sağlanamadığı hem de geri kazanımların düşük olduğu görülmüştür. Bu da polaritenin yeteri kadar yüksek olmadığını göstermiştir. H:DCM ile yapılan çalışmalar sonucunda ise; hem ayrımın sağlanması hem de yüksek geri kazanım elde edilmesinden dolayı 4 nolu çalışmaya ait elüsyon çözeltisi sisteminin uygun olduğu görülmüştür.

DMBZG-5 SPE çalışmalarında kullanılacak elüsyon çözeltisine karar verildikten sonra Tablo 4.29'da detayları verilen koşullarda denemeler yapılarak deneysel tasarım çalışmalarında kullanılacak adsorban miktarı, akış hızı, kolona yüklenecek örnek miktarı ve elüsyon çözeltisi hacmine karar verilmiştir.

Tablo 4.29 DMBZG-5 SPE çalışmaları sonuçları

No	Akış hızı (mL/dak)	Adsorban miktarı (g)	Yüklenen madde miktarı (mL)	Elüsyon hacmi (mL)	α -tokoferol % GK	β -sitosterol % GK	Ayırım
1	1,0	1,5	0,75	30,0	89,76 $\pm$ 4,49	82,81 $\pm$ 4,14	Yok
2	1,2	1,5	0,50	30,0	93,93 $\pm$ 4,70	94,59 $\pm$ 4,73	Yok
3	1,2	1,0	0,75	30,0	93,95 $\pm$ 4,70	97,19 $\pm$ 4,86	Yok
4	1,0	1,5	0,50	40,0	96,35 $\pm$ 4,82	102,84 $\pm$ 5,14	Yok
5	1,2	1,0	0,50	20,0	97,76 $\pm$ 4,89	101,19 $\pm$ 5,06	Yok
6	1,0	1,5	0,25	30,0	96,30 $\pm$ 4,82	101,21 $\pm$ 5,06	Var
7	1,0	1,5	0,50	20,0	99,19 $\pm$ 4,96	100,59 $\pm$ 5,03	Yok
8	1,0	0,5	0,25	30,0	97,48 $\pm$ 4,87	89,19 $\pm$ 4,46	Yok
9	1,2	1,0	0,25	30,0	102,41 $\pm$ 5,12	100,15 $\pm$ 5,01	Yok
10	1,2	1,0	0,50	40,0	101,15 $\pm$ 5,06	100,51 $\pm$ 5,02	Yok
11	1,0	0,5	0,50	40,0	86,52 $\pm$ 4,33	97,21 $\pm$ 4,86	Yok
12	1,0	0,5	0,50	20,0	98,31 $\pm$ 4,92	97,91 $\pm$ 4,90	Yok
13	1,0	0,5	0,75	30,0	94,49 $\pm$ 4,72	94,22 $\pm$ 4,71	Yok
14	1,0	2,0	0,25	30,0	97,67 $\pm$ 4,88	99,19 $\pm$ 4,96	Var
15	1,0	1,0	0,25	30,0	85,44 $\pm$ 4,27	82,99 $\pm$ 4,15	Yok

4.6.2 Adsorban Miktarı Çalışmaları

Adsorban miktarına karar verebilmek için 0,5 ve 1,0 g DMBZG-5 adsorbanı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarda ayırımın sağlanamadığı görülmüştür. Bu da DMBZG-5 adsorbanı ile yapılacak SPE çalışmalarında daha fazla miktarda adsorban kullanılması gerektiğini göstermiştir. 1,5 ve 2,0 g adsorban ile yapılan SPE’lerde yüksek geri kazanım ile ayırımın sağlandığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda deneysel tasarımda kullanılmak üzere DMBZG-5 adsorbanlı SPE optimizasyon çalışmaları için 1,0, 1,5 ve 2,0 g adsorbanın kullanılması uygun bulunmuştur (Tablo 4.29).

4.6.3 Elüsyon Çözeltisi Hacmi Çalışmaları

Elüsyon çözeltisi hacmine karar verebilmek için gerçekleştirilen çalışmalarda 20,0, 30,0 ve 40,0 mL çözeltiler ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.28’de yer alan çalışmalar sonucunda 20,0 mL’lik elüsyon çözeltisi hacminin ayırımı sağlayamadığı tespit edilmiştir. Elüsyon çözeltisi hacminin 30,0 ve 40,0 mL olduğu çalışmalarda kolona yüklenen AyEDOD örneği miktarı 0,25 mL seçildiğinde ayırımın gerçekleştiği görülmüştür. Bunun sonucunda deneysel tasarımda kullanılmak üzere DMBZG-5 adsorbanlı SPE optimizasyon çalışmaları için 30,0, 40,0 ve 50,0 mL’lik elüsyon çözeltisi hacimleri seçilmiştir.

4.6.4 Kolona Yüklenen Örnek Miktarı Çalışmaları

DMBZG-5 adsorbanlı SPE çalışmalarında kolona yüklenecek AyEDOD örneği miktarının optimize edilmesi amacıyla üç farklı hacimde (0,25, 0,50 ve 0,75 mL) numune ile denemeler yapılmıştır (Tablo 4.28). Denemeler sonucunda ayırımın sadece 0,25 mL AyEDOD örneği yüklendiğinde gerçekleştiği görülmüştür. Ayırımı sağlanacak α -tokoferol ve β -sitosterolün en yüksek miktarda adsorban ile en düşük miktarda örnek yüklenmesi ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu da DSiZSM-5 adsorbanına göre DMBZG-5 adsorbanının ayırma kapasitesinin daha düşük olduğunu göstermektedir. DMBZG-5 adsorbanlı SPE koşullarının optimizasyonu için deneysel tasarımda kullanılmak üzere 0,250, 0,425 ve 0,600 mL’lik AyEDOD örneği hacimleri seçilmiştir.

4.6.5 Akış Hızı Çalışmaları

DMBZG-5 adsorbanlı SPE çalışmalarında hareketli fazın akış hızının optimize edilmesi amacıyla iki farklı akış hızında (1,0 ve 1,2 mL/dk) denemeler gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.28). Çalışmalar sonucunda akış hızının ayırmadan daha fazla geri kazanımlar üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Akış hızının artmasıyla geri kazanımların da arttığı tespit edilmiştir. Bu yüzden deneysel tasarım çalışmalarında kullanılmak üzere 1,0, 1,5 ve 2,0 mL/dk'lık akış hızları seçilmiştir.

4.6.6 DMBZG-5 SPE Koşulları Üzerine Etkili Değişkenlerin Box-Behnken Deneysel Tasarımı ile Optimizasyonu

DMBZG-5 SPE çalışmalarının optimizasyonu için çoklu yanıt optimizasyonu ve maksimum istenilebilirlik fonksiyonu için Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır. Adsorban olarak Bölüm 4.4.3'te bahsedildiği şekilde 1,17 M KOH, 3 saat, 80 °C reaksiyon koşullarında zeolit sentezlenmiştir. 27 deneme içeren BBD tasarımı daha az sayıda deney yapılması nedeniyle seçilmiştir.

Bölüm 3.5.3'te anlatıldığı şekilde deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen örnek miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL) (D)'dir. α - tokoferol ve β -sitosterolün eşzamanlı SPE işlemi sonucu elde edilen % geri kazanımları (Y1 ve Y2) cevap olarak kullanılmıştır (Tablo 4.30).

Tablo 4.30 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri

Sıra	Akış Hızı (A)	Adsorban Miktarı (B)	Yüklenen Örnek Hacmi (C)	Elüsyon Çözeltisi Hacmi (D)	% Geri Kazanım (α -tokoferol) Y1	% Geri Kazanım (β -sitosterol) Y2
1	-1	-1	0	0	0	0
2	1	-1	0	0	0	0
3	-1	1	0	0	94,20±	96,02±
4	1	1	0	0	94,90±	96,80±
5	0	0	-1	-1	0	0
6	0	0	1	-1	0	0

Tablo 4.30 Box –Behnken deneysel tasarımı ile elde edilen ortalama geri kazanım değerleri (devamı)

Sıra	Akış Hızı (A)	Adsorban Miktarı (B)	Yüklenen Örnek Hacmi (C)	Elüsyon Çözeltilisi Hacmi (D)	% Geri Kazanım (α -tokoferol) Y1	% Geri Kazanım (β -sitosterol) Y2
7	0	0	-1	1	99,33±	101,43±
8	0	0	1	1	0	0
9	-1	0	0	-1	0	0
10	1	0	0	-1	0	0
11	-1	0	0	1	96,95±4,71	97,80±4,89
12	1	0	0	1	97,70±4,88	98,10±4,90
13	0	-1	-1	0	0	0
14	0	1	-1	0	96,00±4,80	98,34±4,92
15	0	-1	1	0	0	0
16	0	1	1	0	0	0
17	-1	0	-1	0	98,00±4,90	100,11±5,00
18	1	0	-1	0	98,07±4,90	99,40±4,97
19	-1	0	1	0	0	0
20	1	0	1	0	0	0
21	0	-1	0	-1	0	0
22	0	1	0	-1	0	0
23	0	-1	0	1	0	0
24	0	1	0	1	97,01±4,85	97,50±4,88
25	0	0	0	0	0	0
26	0	0	0	0	0	0
27	0	0	0	0	0	0

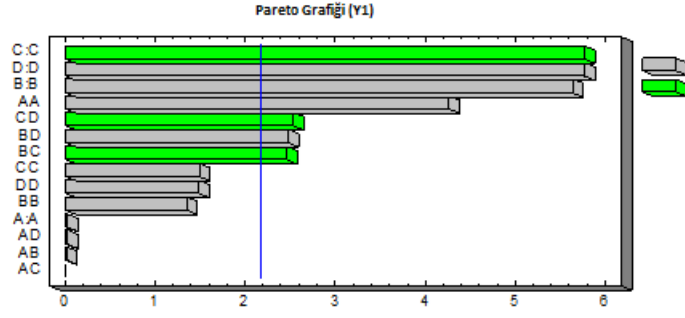
İncelenen değişkenlerin tek tek ve birbirleri ile etkileşimine ait etki değerlerini hesaplamak amacı ile α -tokoferol için uygulanan deneysel tasarım ile elde edilen geri kazanım değerlerine (Y1) regresyon analizi yapıldı. Oluşturulan modelin güvenilirliği varyans analizi (ANOVA) ile kontrol edilmiştir (Tablo 4.31).

Tablo 4.31 α -tokoferol için bulunan ANOVA sonuçları ve elde edilen regresyon katsayısı değerleri

Değişim Kaynağı	S.D.*	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F değeri	P değeri	Regresyon katsayıları
A:A	1	0,192533	0,192533	0,00	0,9825	0,127
B:B	1	12167,3	12167,3	31,76	0,0001	31,842
C:C	1	12766,2	12766,2	33,32	0,0001	-32,617
D:D	1	12739,4	12739,4	33,25	0,0001	32,582
AA	1	6964,9	6964,9	18,18	0,0011	36,137
AB	1	0,1225	0,1225	0,00	0,9860	0,175
AC	1	0,001225	0,001225	0,00	0,9986	-0,0175
AD	1	0,140625	0,140625	0,00	0,9850	0,187
BB	1	696,011	696,011	1,82	0,2026	11,424
BC	1	2304,0	2304,0	6,01	0,0305	-24,0
BD	1	2352,74	2352,74	6,14	0,0291	24,252
CC	1	844,705	844,705	2,20	0,1634	12,585
CD	1	2466,61	2466,61	6,44	0,0261	-24,832
DD	1	837,839	837,839	2,19	0,1650	12,534
Hata	12	4597,91	383,159			
Toplam	26	56366,7				
R ²	0,9184	R ² ayarlı	0,8232			

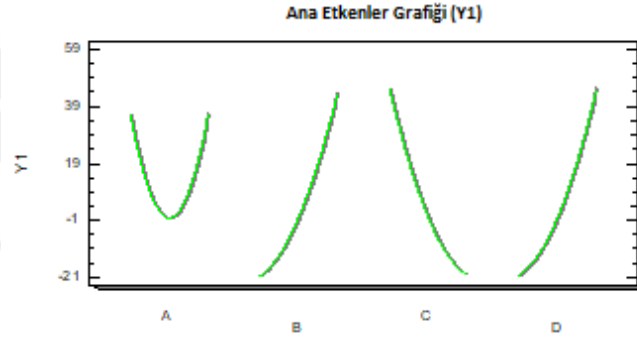
S.D*. Serbestlik derecesi.

F tablo değeri; $0,05F_{14, 12} = 2,64$ olarak bulunmuştur. Bu F değerinden büyük olan ve p değeri = 0,05'ten küçük olan parametreler ekstrasyon işleminde etkili olarak kabul edilirler. Bu bağlamda, adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek hacmi (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) katı faz ekstraksiyonunda, seçilen seviyelerinde istatistiksel olarak etkili değişkenlerdir. Ayrıca B ve C, B ve D ile C ve D değişkenleri arasındaki etkileşimler de %95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır. Akış hızının kendisi, elde edilen geri kazanımlar üzerinde etkili değilken, bu değişkenin ikinci dereceden etkisinin (AA) sonuçlar üzerinde anlamlı etkisi vardır. Bu sonuçlar Şekil 4.70'te verilen Pareto grafiğinden de görülmektedir.



Şekil 4.70 α -tokoferolün geri kazanımına ait Pareto grafiği

Ana değişkenlerin çalışılan seviyelerinin α -tokoferolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi Şekil 4.79'da daha ayrıntılı olarak verilmiştir. Şekil 4.71'e göre de SPE'de adsorban miktarı (B) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D)'nin artırılması ile kolona yüklenen örnek miktarının (C) azalması α -tokoferolün ortalama geri kazanım değerlerini arttırmaktadır.



Şekil 4.71 Ana değişkenlerin α -tokoferolün ortalama geri kazanımlar üzerine etkileri

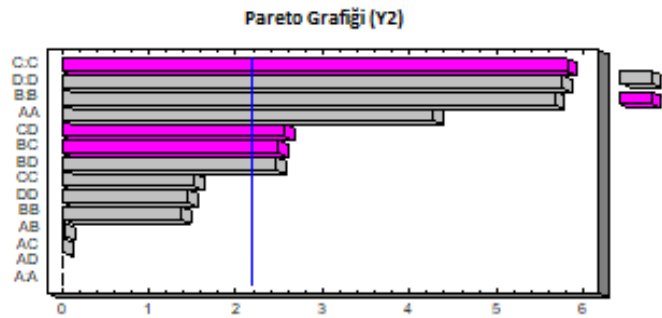
Eşzamanlı SPE işleminden elde edilen β -sitosterolün en yüksek geri kazanımını sağlayacak SPE koşullarının optimizasyonu için benzer şekilde çalışılmış ve Tablo 4.29'daki sonuçlar (Y2) elde edilmiştir. Her bir değişkenin tek tek ve birbirleri ile etkileşimine ait etki değerleri hesaplanmış ve sonuçların doğruluğunu test etmek için ANOVA testi yapılmıştır. ANOVA sonuçları Tablo 4.32'de verilmiştir.

Tablo 4.32 β -sitosterole ait ANOVA sonuçları ve regresyon katsayısı değerleri

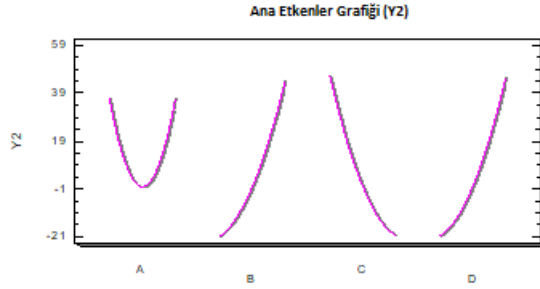
Değişim Kaynağı	S.D.*	Kareler Toplamı	Kareler Ortalaması	F değeri	P değeri	Regresyon katsayıları
A:A	1	0,0114083	0,0114083	0,00	0,9958	0,031
B:B	1	12588,0	12588,0	32,08	0,0001	32,388
C:C	1	13285,4	13285,4	33,85	0,0001	-33,273
D:D	1	12990,9	12990,9	33,10	0,0001	32,902
AA	1	7157,18	7157,18	18,24	0,0011	36,633
AB	1	0,1521	0,1521	0,00	0,9846	0,195
AC	1	0,126025	0,126025	0,00	0,9860	0,177
AD	1	0,0225	0,0225	0,00	0,9941	0,075
BB	1	728,417	728,417	1,86	0,1981	11,687
BC	1	2417,69	2417,69	6,16	0,0288	-24,585
BD	1	2376,56	2376,56	6,06	0,0300	24,375
CC	1	903,299	903,299	2,30	0,1551	13,014
CD	1	2572,01	2572,01	6,55	0,0250	-25,357
DD	1	827,732	827,732	2,11	0,1721	12,458
Hata	12	4709,28	392,44			
Toplam	26	58104,8				
R ²	0,9189	R ² ayarlı	0,8244			

S.D*. Serbestlik derecesi

F ve p değerlerinden eşzamanlı SPE sonucu elde edilen β -sitosterolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin α -tokoferol geri kazanımında olduğu gibi adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek miktarı (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) olduğu, çalışılan seviyelere bağlı olarak akış hızının (A) ise etkisiz olduğu görülmüştür. Etkili değişken parametreleri Şekil 4.72’de verilen Pareto grafiğinden de görülmektedir.

**Şekil 4.72** β -sitosterolün geri kazanımına ait Pareto grafiği

Ana değişkenlerin çalışılan seviyelerinin β -sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi şekil 4.73'te daha ayrıntılı olarak verilmiştir.



şekil 4.73 Ana değişkenlerin β -sitosterolün ortalama geri kazanımları üzerine etkisi

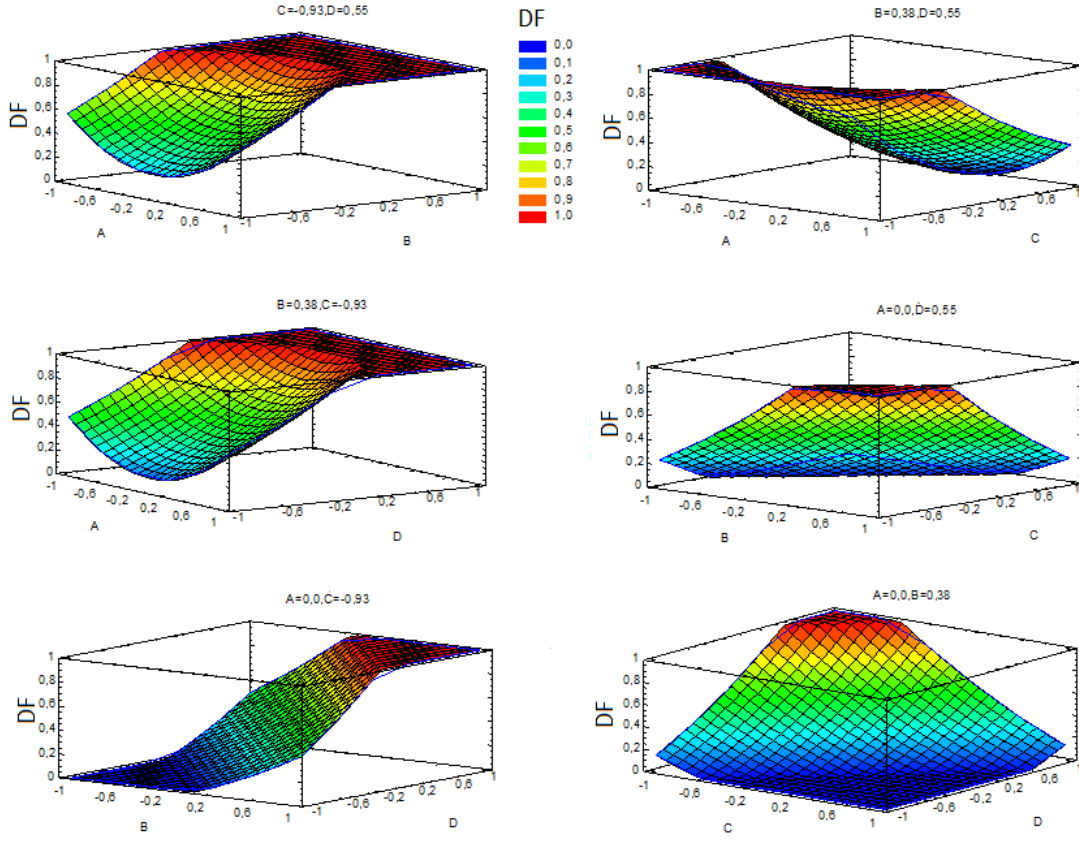
α -tokoferol ve β -sitosterol geri kazanım sonuçlarına bakıldığında iki hedef analit için de en yüksek geri kazanım değerlerinin, en yüksek adsorban miktarı (B) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) ile en düşük kolona yüklenen örnek miktarı ile elde edilebileceği öngörülebilir. α -tokoferol ve β -sitosterol için en yüksek geri kazanım değerlerine karşılık gelen optimum şartlar için tüm cevapları aynı anda optimize etmekte kullanılan Derringer istenebilirlik fonksiyonu (DF) kullanılmıştır. Bu fonsiyon tek tek her bir deneye ait DF değerlerinin geometrik ortalaması alınarak hesaplanmaktadır. 0'dan (istenmeyen) 1'e kadar (tüm cevapların istenen düzeyde olduğu) değişen değerler alabilir. Bütün cevapların eşzamanlı optimizasyonu için, iki cevabın da maksimum değerde olması hedeflenen amaçtır. Daha önce tekli cevaplara göre tanımlanan şoşullardan istatistiksel program yardımıyla çoklu cevap optimizasyonu için DF değerleri hesaplanmış (Tablo 4.33) ve karşılık gelen cevap yüzey grafikleri çizilmiştir (şekil 4.74).

Tablo 4.33 BBD'den elde edilmiş DF sonuçları

Sıra	Y1	Y2	Tahmin Edilen	Gözlemlenen
			DF	DF
1	0,0	0,0	0,159312	0,0
2	0,0	0,0	0,157195	0,0
3	94,2	96,02	0,797931	0,951104
4	94,9	96,8	0,803213	0,958501
5	0,0	0,0	0,003944	0,0

Tablo 4.33 BBD'den elde edilmiş DF sonuçları (devamı)

Sıra	Y1	Y2	Tahmin Edilen	Gözlemlenen
			DF	DF
6	0,0	0,0	0,0	0,0
7	99,33	101,43	1,0	1,0
8	0,0	0,0	0,0	0,0
9	0,0	0,0	0,161918	0,0
10	0,0	0,0	0,160867	0,0
11	96,95	97,8	0,814162	0,973789
12	97,7	98,1	0,818372	0,979047
13	0,0	0,0	0,00885239	0,0
14	96,0	98,34	1,0	0,971678
15	0,0	0,0	0,0	0,0
16	0,0	0,0	0,0	0,0
17	98,0	100,11	0,821298	0,990543
18	98,07	99,4	0,821301	0,987377
19	0,0	0,0	0,160816	0,0
20	0,0	0,0	0,163983	0,0
21	0,0	0,0	0,0	0,0
22	0,0	0,0	0,0	0,0
23	0,0	0,0	0,00355361	0,0
24	97,01	97,5	1,0	0,972596
25	0,0	0,0	0,0	0,0
26	0,0	0,0	0,0	0,0
27	0,0	0,0	0,0	0,0



Şekil 4.74 DF değerinin maksimumda tutulduğu cevap yüzey grafikleri

DF değerleri ile çizilen üç boyutlu grafikler de adsorban miktarı (B) ve elüsyon çözeltisi hacminin (D) yükselmesi ile elde edilen geri kazanım değerlerinin aynı anda artacağını desteklemiştir. Yüksek geri kazanım değerleri elde etmek için kolona yüklenen örnek miktarının (C) ise düşük tutulması gerektiği bir kez daha görülmüştür. Tablo 4.34'te DMBZG-5 zeolitinin kullanılmasıyla yapılan, α -tokoferol ve β -sitosterolün eşzamanlı katı faz ekstraksiyonunda uygulanması gereken optimum koşulların değerleri verilmiştir.

Tablo 4.34 DMBZG-5 için DF'ye dayalı çoklu cevap optimizasyonu sonucu çıkan optimum koşullar

Değişken	Düşük Seviye	Yüksek Seviye	Optimum değer (kodlu)	Optimum değer (gerçek)
A	-1,0	1,0	0,0	0,8
B	-1,0	1,0	0,38	1,2
C	-1,0	1,0	-0,93	0,25
D	-1,0	1,0	0,55	45

4.7 HPLC-UV Metodu ile α -tokoferol ve β -sitosterolün Birlikte Tayini

Ayçiçek yağı deodorize atığı içerisinde bulunan başlıca fitosterol olan β -sitosterolün ve tokoferollerden ise; α -tokoferolün tek bir metotta birlikte analiz edilmesi önemlidir. Ancak bu bileşiklerin polaritelerinin ve çözünürlüklerinin birbirlerinden farklı olması birlikte analizlerini zorlaştırmaktadır. AyDOD içeriğinde büyük miktarlarda serbest yağ asitleri ve serbest sterol ve sterol esterlerini içermektedir. Bu yüzden enstrümental analiz öncesinde AyDOD numunesi Bölüm 3.2.4.1’de belirtildiği şekilde esterleştirilmiştir. Literatürde de bu bileşiklerin analiz edilmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır [55], [30], [149], [150]. Son yıllarda birlikte analiz edilmelerine yönelik çalışmalar da yapılmıştır [151]. Bu tez çalışması ile HPLC-UV metodu kullanılarak α -tokoferol ve β -sitosterol hızlı, kesin ve yüksek geri kazanımla birlikte tayin edilmek istenmiştir.

Ters faz kromatografisi (TF-HPLC) genellikle yüksek tekrarlanabilirlikle kısa sürede dengeye gelmesi ve alıkonma zamanının daha kısa olması sebebiyle normal faz kromatografisine (NF-HPLC) göre daha fazla tercih edilmektedir [152]. Literatürde de TF-HPLC ile sterol ve tokoferollerin analizine yönelik metotlar mevcuttur. Ancak bu tez çalışmasında silika temelli kolon dolgu maddesi ile NP-HPLC metodunun geliştirilmesi ileride yapılacak olan kendi sentezlediğimiz silika türevi kolon dolgu maddesinin kullanıldığı çalışmalarda faydalı olacaktır. UV dedektörü de HPLC sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir dedektör olduğu için tez çalışmasında tercih edilmiştir.

Bu amaçla HPLC koşullarının optimize edilmesi için Bölüm 3.6’da bahsedildiği şekilde denemeler yapılmıştır. Kromatografik ayırım ve en hassas metodu geliştirebilmek amacıyla; hareketli faz bileşimi ve akış hızı, enjeksiyon hacmi ve dalga boyu denemeleri yapılmıştır.

4.7.1 Dalga Boyu ($\lambda_{\max}$) Seçimi Ön Çalışmaları

Literatürde de var olan çalışmalarda α -tokoferol ve β -sitosterolün maksimum adsorbsiyon yapacağı dalga boyları ($\lambda_{\max}$) sırasıyla 290 nm ve 210 nm’dir [151]. Ancak; tez çalışmasında tek bir dalga boyunda UV dedektörü ile iki bileşiğin aynı

anda tayinini gerçekleştirmek istediğimiz için üç ayrı dalga boyunda denemeler yapılmıştır. Tüm bu denemelerde sabit faz olarak Luna Silika (250 mm X 4,6 mm, 5 µm) NP-HPLC kolonu kullanılmıştır.

295 nm’de, 0,8 mL/dk akış hızı, 25 µL enjeksiyon hacmi, 50 mg/L derişiminde standartlar ve Hekzan/IPA (97/3, v/v) hareketli fazı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada β-sitosterol’e ait pik görülememiştir. Bu yüzden bu dalga boyunda çalışılması mümkün değildir.

210 nm’de, 0,8 mL/dk akış hızı, 25 µL enjeksiyon hacmi, 50 mg/L derişiminde standartlar ve %3,5 THF içeren Heptan hareketli fazı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada α-tokoferol ve β-sitosterolün her ikisi de görülebilmiş ancak kromatogramda hareketli fazdan kaynaklı negatif pikler görülmüştür. Hareketli fazda kullanılan THF de ışığı adsorplamakta ve bu dalga boyunda uyumsuzluk yaratmaktadır. Normalde THF’in $\lambda_{\max}$ değeri 220 nm’dir ve kullanılan hareketli fazın içerisinde bulunan çözücülerin $\lambda_{\max}$ değerlerinin çalışılacak dalga boyundan daha büyük olması önerilmemektedir. Bu nedenle 210 nm’de THF içeren hareketli fazın kullanımı uygun değildir.

254 nm’de 0,8 mL/dk akış hızı, 25 µL enjeksiyon hacmi, 50 mg/L derişiminde standartlar ve %3,5 THF içeren Heptan hareketli fazı kullanılarak gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise piklerin alanları 210 nm’dekine göre çok daha küçük çıkmıştır.

4.7.2 Hareketli Fazın Cinsi ve Bileşiminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları

İstenilen bileşiklerin her ikisinin de aynı anda ancak 210 nm’de analizlerinin gerçekleştirilebileceği tespit edildikten sonra bu dalga boyuna uyumlu hareketli fazın seçilmesine yönelik çalışmalar yürütülmüştür. Tüm çalışmalarda Luna Silika (250 mm X 4,6 mm, 5 µm) NP-HPLC kolonu, 0,8 mL/dk akış hızı ve 25 µL enjeksiyon hacmi kullanılmıştır. Bu amaçla Bölüm 3.6.2’de de bahsedilen aşağıdaki 4 farklı hareketli faz ile çalışmalar yapılmıştır.

A: %3,5 THF içeren Heptan

B: Hekzan/IPA (97/3, v/v)

C: %3 IPA (v/v) içeren Heptan

D: Hekzan/IPA (99/1, v/v)

Bölüm 4.7.1’de bahsedilen olumsuzluktan dolayı **A** hareketli fazının uygun olmadığı tespit edilmiştir. Tez çalışmasında ikinci hareketli faz olarak **B** kullanılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen kromatograma göre α -tokoferol ve β -sitosterolün birbirlerine oldukça yakın geldikleri görülmüştür. (Alıkonma zamanları sırasıyla; 5,8 ve 6,2 dakikadır). Bir sonraki çalışma **C** hareketli fazının kullanıldığı çalışmadır. Bu çalışmada da B hareketli fazına benzer şekilde analite ait piklerin birbirlerine yakın geldikleri dolayısıyla rezolüsyonlarının iyi olmadığı görülmüştür. Son olarak **D** hareketli fazının kullanıldığı çalışmalarda rezolüsyonun gayet iyi olduğu α -tokoferol ve β -sitosterol’e ait alıkonma zamanlarının sırasıyla 6,3 ve 19,8 dakikalar olduğu tespit edilmiştir.

Tüm hareketli faz denemeleri sonucunda uygun hareketli faz bileşiminin **D** (Hekzan/IPA (99/1, v/v)) olduğu sonucuna varılmıştır.

4.7.3 Hareketli Fazın Akış Hızının Belirlenmesi Ön Çalışmaları

Seçilen dalga boyu (210 nm) ve hareketli faz (Hekzan/IPA (99/1, v/v)) ile en kısa sürede ve en iyi rezolüsyonda analizin gerçekleştirilmesi amacıyla farklı akış hızlarında denemeler yapılmıştır. Bu amaçla 0,5, 0,8 ve 1 mL/dk ile çalışmalar sürdürülmüştür. Hareketli faz akış hızı denemelerine ait α -tokoferol ve β -sitosterolün alıkonma zamanlarını içeren Tablo 4.35 aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.35 Akış hızı denemelerine ait alıkonma zamanları

Analit	0,5 mL/dk	0,8 mL/dk	1,0 mL/dk
α -tokoferol	9,1	7,3	6,3
β -sitosterol	22,1	20,2	19,8

Yapılan çalışmalar sonucunda 1,0 mL/dk akış hızının ideal ayrımı sağlaması ve daha kısa analiz süresine sahip olması dolayısıyla tercih edilmiştir.

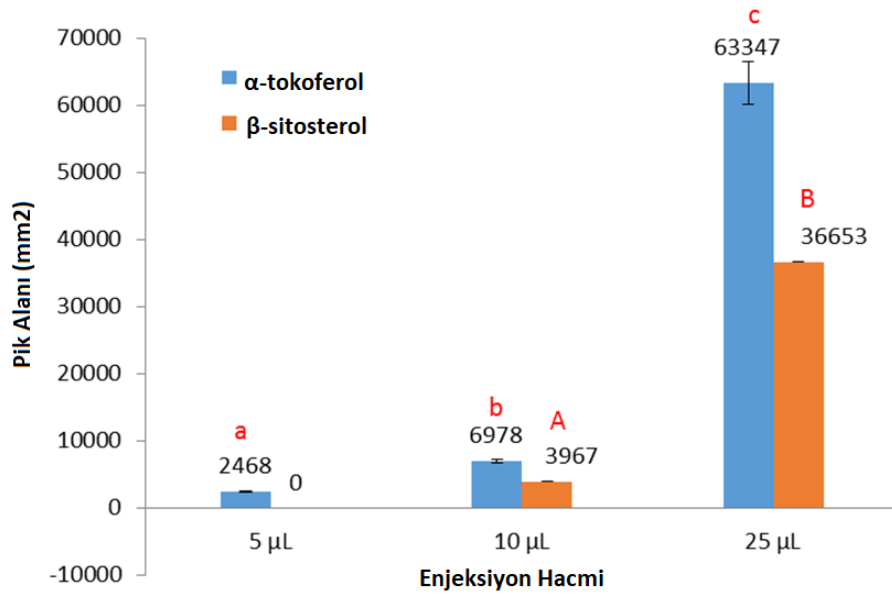
4.7.4 Numune Enjeksiyon Hacminin Belirlenmesi Ön Çalışmaları

Çalışmalarda daha düşük konsantrasyon seviyelerinde doğru çalışma yapabilmek için farklı enjeksiyon hacimlerinde numuneler sisteme enjekte edilmiştir. Bu amaçla 5, 10 ve 25 μ L hacimli numune enjeksiyon hacmi denemeleri yapılmıştır.

Denemeler sonucunda 50,0 mg/L konsantrasyonundaki standartlara ait elde edilen kromatogramlardaki pik alanı değerleri Tablo 4.36’da verilmiştir. Şekil 4.75’te her bir enjeksiyona ait ortalama değerler ve ilgili standart sapmalar (n=3) gösterilmiştir. Farklı harflerle gösterilmiş olan sapmaların birbirlerinden önemli ölçüde farklı olduğu tespit edilmiştir ($p<0.05$).

Tablo 4.36 Farklı enjeksiyon hacimlerine karşılık gelen pik alanları

Analit	5 µL	10 µL	25 µL
α -tokoferol	2.468	6.978	63.347
β -sitosterol	-	3.967	36.653



Şekil 4.75 Farklı enjeksiyon hacimlerine ait α -tokoferol ve β -sitosterol pik alanları

Şekil 4.75’ten de görüleceği gibi 5 µL’lik enjeksiyon hacmi ile β -sitosterol’e ait pik gözlemlenememiştir. 10 µL ve 25 µL’lik enjeksiyon hacmi ile yapılan çalışmalarda da en iyi pik alanı 25 µL’lik enjeksiyon hacmi ile alındığı için metod ön çalışmalarında enjeksiyon hacmi olarak 25 µL seçilmiştir.

α -tokoferol ve β -sitosterolün birlikte tayin edilmesi için geliştirilen HPLC-UV metoduna yönelik yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda Tablo 4.37’deki koşullar bulunmuştur.

Tablo 4.37 Optimum HPLC koşulları

Kolon	Luna Silika (250 mm X 4,6 mm, 5 µm)
Dalga boyu ($\lambda_{\max}$)	210 nm
Hareketli Faz	Hekzan/IPA (99/1, v/v)
Akış Hızı	1,0 mL/dk
Enjeksiyon Hacmi	25 µL

4.7.5 Analitik Yöntemin Geçerli Kılınması

Geliştirilen HPLC-UV metodunun geçerli kılınması için metot validasyon çalışmaları yapılmıştır. Metot validasyonu, metodun ilgili performans kriterlerine uygunluğunun tespit edilmesi için her bir metot parametresinin belirlenip incelendiği bir geçerlilik çalışmasıdır [153]. Bölüm 3.6.5'te verilen deneysel kurulum basamaklarındaki gibi hazırlanan örnekler ile validasyon çalışmaları yapılmıştır.

α -tokoferol ve β -sitosterolün birlikte analizi için geliştirilen HPLC-UV analitik yönteminin geçerli kılınması için Bölüm 3.6.5'te anlatıldığı şekilde doğrusallık, gözlenebilme ve tayin limitleri (GL, TL), gün içi ve günler arası tekrarlanabilirlik (Bağıl Standart Sapma, %BSS) parametreleri çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.38'de verilmiştir.

Tablo 4.38 Metot validasyon çalışmasına ait sonuçlar

Sonuçlar	α -tokoferol	β -sitosterol
Alıkonma zamanı t_R (dakika)	6.3	19.8
Vialdeki konsantrasyon (mg L ⁻¹)	5-100	5-100
Örnekteki konsantrasyon (mg kg ⁻¹)	200-4000	125-2500
Doğrusal Eşitlik	$y = 72.35x + 29.83$	$y = 7.97x + 1.44$
Tayin Determinasyon Katsayısı (R^2)	0.9993	0.9995
GL ^a (mg L ⁻¹)	1.39	1.19
TL ^b (mg L ⁻¹)	4.62	3.96
BSS ^c (% , n=3) gün içi	0.91	0.79
BSS (% , n=3) günler arası	2.14	2.12

^aGözlenebilme Limiti (Limit of Detection), ^bTayin Limiti (Limit of Quantification), ^cBağıl Standart Sapma (Relative Standard Deviation)

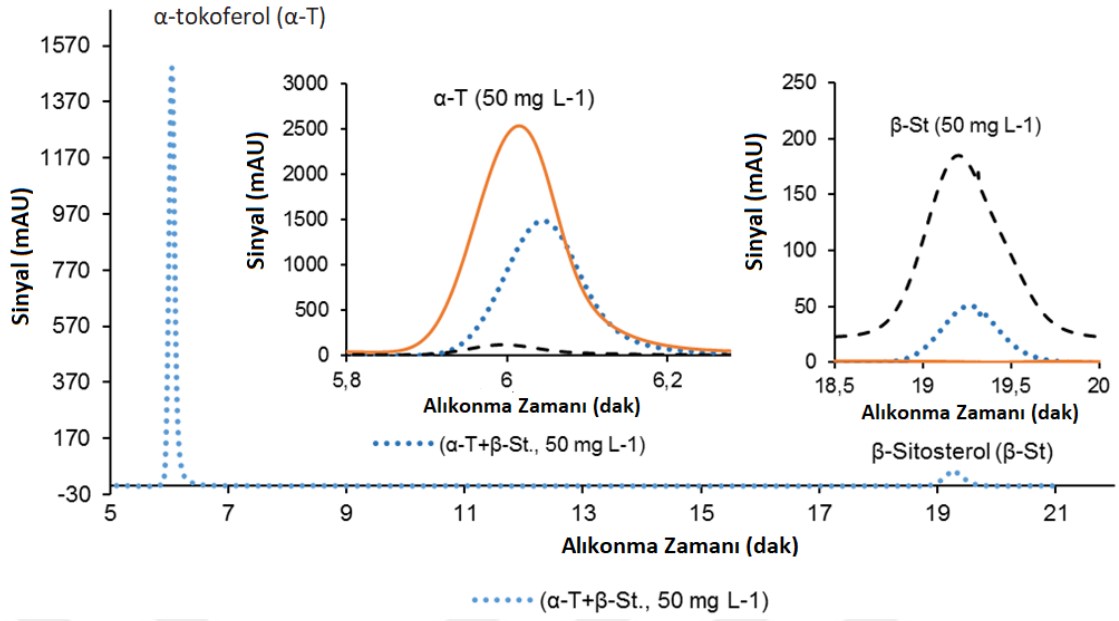
Metot validasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen doğruluk çalışmalarına ait sonuçlar Tablo 4.39'daki gibi elde edilmiştir.

Tablo 4.39 Farklı konsantrasyonlarda standart ilave edilmiş AyEDOD örneğinin geri kazanım sonuçları

Analit	İlave edilmiş standartların konsantrasyonları		Geri Kazanım ± SSD ^a (%, n=6)
	Vialdeki konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Örnekteki konsantrasyon (mg kg ⁻¹)	
α-tokoferol	5	200	97±3
	50	2000	102±3
	100	4000	99±3
β-sitosterol	5	125	96±3
	50	1250	97±2
	100	2500	99±3

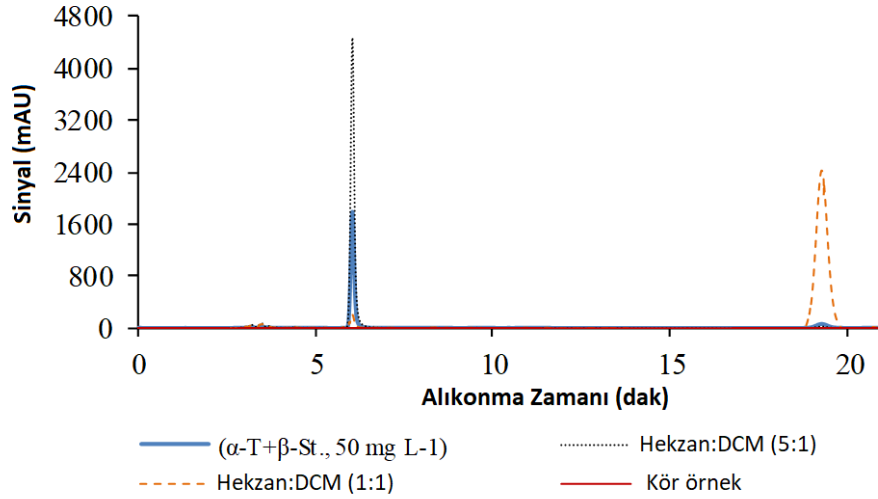
^aSSD: Standart Sapma Değeri

Şekil 4.76'da da görüldüğü gibi hareketli faz olarak hekzan/2-propanol (99/1, v/v) kullanıldığında α-tokoferol and β-sitosterolün alıkonma zamanları sırasıyla 6,3 ve 19,8 dakikadır. Her bir bileşik iyi bir rezolüsyon ile spesifik ve iyi bir Gaussian piki vermiştir. Şekil 4.40'ta 210 nm'deki 50 mg/L α-tokoferol standardına (α-T, turuncu düz çizgi), 50 mg/L β-sitosterol standardına (β-St., noktalı siyah çizgi) ve 50 mg/L α-tokoferol + β-sitosterol standardının karışımına (mavi noktalı çizgi) ait HPLC-UV kromatogramı gösterilmiştir.



Şekil 4.76 HPLC-UV kromatogramı

AyEDOD örneğinin DSiZSM-5 adsorbantı ile SPE kartuşundan geçirilmesi sırasında toplanan Hekzan:DCM (1:1) (turuncu düz çizgi) ve Hekzan:DCM (5:1) (siyah kesikli çizgi) elüsyonlarının içermiş olduğu α-tokoferol ve β-sitosterolün miktarlarının tespitinde kullanılan yeni geliştirilmiş HPLC-UV metoduna ait kromatogram Şekil 4.77’de verilmiştir. Kromatogramda yer alan 50 mg/L α-tokoferol (α-T) ve β-sitosterol (β-St.) standardı mavi düz çizgiyle, kör örnek ise kırmızı kesikli çizgiyle temsil edilmiştir.



Şekil 4.77 DSiZSM-5 adsorbanı ile yapılan SPE'ye ait farklı el syonların HPLC-UV kromatogramları

4.8 Sonuçlar ve Tartışma

Bu tez çalışmasında Ayçiçek ya ı deodorize atı ı (AyDOD) içerisinde bulunan değerli bileşenlerden sterol (β -sitosterol) ve tokoferolün (α -tokoferol) geri kazanılması için zeolit temelli adsorbanların sentezlenmesi ve katı faz ekstraksiyon çalışmaları ile yüksek geri kazanımla birbirlerinden ayrılarak elde edilmeleri amaçlanmıştır. Bu amaçla Ayçiçek ya ı deodorize atı ı kromatografik saflaştırma işlemlerine tabi tutulmadan önce içerisinde bulunan diğer bileşenlerin uzaklaştırılması amacıyla  n saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur.  n saflaştırma işlemleri kapsamında asit ve baz katalizörlüğünde esterle tirme reaksiyonu, ekstraksiyon ve kristallendirme işlemleri uygulanarak AyDOD örneğinden serbest yağ asidi esterleri ve belli bir oranda steroller elde edilmiştir. Esterle tirme reaksiyonu koşullarının optimizasyonu çalışmalarında asit ve baz olmak üzere iki ayrı katalizör (H_2SO_4 ve KOH), farklı reaksiyon süreleri (30, 45, 60 ve 120 dakika) ve sıcaklık (60 ve 120 $^\circ C$) kullanılmış, reaksiyonlar sonucunda elde edilen AyEDOD  rneklerinin sterol ve tokoferol miktarları tespit edilmiştir. Tüm çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre; s re ve sıcaklık parametrelerindeki değişikliklerin sterol ve tokoferollerin miktarları üzerinde önemli farklılıklar yaratmadığı tespit edilmiş, aynı zamanda ya  asitlerinin, metil ester formuna dönüşüm oranlarının 1 saat ve 60 $^\circ C$ 'deki reaksiyonda yeterli olması, 120 dakika ve 120 $^\circ C$ 'deki reaksiyonun ise maliyeti arttıracak olması sebebiyle sterol eldesi

çalışmalarında optimum reaksiyon koşulu olarak her iki katalizör için de 1 saat ve 60 °C'deki reaksiyon seçilmiştir. Tokoferol eldesi çalışmaları için ise H₂SO₄ katalizörü 60 °C ve 1 saat ideal koşullar olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak süre ve sıcaklık gibi parametreler de göz önüne alındığında hem sterol hem de tokoferolün en yüksek oranda alınacağı optimum koşul olarak %1,5 oranında H₂SO₄ katalizörü, 60 °C ve 1 saat belirlenmiştir. Optimum koşullarda elde edilen AyEDOD örneği içerisinde kalan sterol, tokoferol ve skualen gibi bileşikler Bölüm 3.2.4.1'de anlatıldığı şekilde elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda çöken kristaller ile %98 saflıkta β -sitosterol, süzüntü kısmı ile de yüksek oranda sterol ve tokoferol elde edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında optimum ön saflaştırma işlemlerine tabi tutularak elde edilmiş AyEDOD süzüntü örneğinin içerisinde bulunan β -sitosterol ve α -tokoferolün birbirlerinden ayrılmaları için katı faz ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmak üzere yeni adsorbanlar sentezlenmiştir. Bu amaçla Si/Al oranları farklı iki ayrı zeolit ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda yüksek silika içerikli (Si/Al oranı; 938) ZSM-5 zeoliti ve düşük silika içerikli (Si/Al oranı; 1,25) Faujasit X tipi ZG-5 zeoliti kullanılmıştır. ZSM-5 zeolitinin farklı asit katalizörleri (HCl, HNO₃ ve H₂SO₄), asidin farklı konsantrasyonları (1,0, 2,5, 4,0 ve 8,0 M), farklı sıcaklık (80 ve 150 °C), sürelerde (1, 6, 12 ve 24 saat) dealüminasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiş reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin (DAZSM-5) Si/Al oranları FT-IR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Si/Al oranında yeterli değişimin (Si/Al oranı; 784,4) gözlemlendiği ürünün 2,5 M HCl, 6 saat, 80 °C'lik reaksiyon ile elde edildiği belirlenmiş, fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. ZSM-5'in KOH katalizörü ile gerçekleştirilen desilikasyon reaksiyonu optimizasyon çalışmaları ile bazı farklı konsantrasyonlarında (0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 ve 8,0 M), sürelerde (3, 6 ve 24 saat) ve 110 °C'de denemeler yapılmıştır. Denemeler sonucunda zeolit yapısının bozunmadan kaldığı (DSiZSM-5) ve Si/Al oranını en fazla değiştiren (Si/Al oranı; 520) reaksiyon koşulları olarak 2,0 M KOH, 6 saat ve 110 °C belirlenmiştir. Yapılan dealüminasyon ve desilikasyon reaksiyonları sonucunda başlangıç maddesi ZSM-5'in desilikasyon reaksiyonlarının başarılı olduğu ve Si/Al oranlarının ZSM-5 yapısının çoğunluğunun bozunduğu 4,0 M KOH konsantrasyonuna kadar önemli

ölçüde azaldığı görülmüştür. 0,5, 1,0, 2,0 M KOH için iskelet yapı içerisindeki silisyum içeriğinin neredeyse doğrusal bir şekilde azaldığı gözlenmiştir.

AyEDOD örneği üç adsorbana da (ZSM-5'in kendisi, DAZSM-5 ve DSiZSM-5) uygulanarak β -sitosterol ve α - tokoferolün geri kazanılması amacıyla SPE çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ZSM-5 ve DAZSM-5'in adsorban olarak kullanıldığı SPE çalışmalarında α - tokoferol ve β -sitosterolün ilk elüsyon çözücüsü içerisinde birlikte geldiği ve ayrımın sağlanamadığı görülmüştür. DSiZSM-5 adsorbanı kullanılarak yapılan SPE çalışmalarındaki değişkenleri optimize edebilmek amacıyla Box-Behnken deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Optimum SPE koşullarını belirleyebilmek için sadece bir bağımsız değişkenin değiştirilip diğer değişkenlerin sabit tutulduğu klasik yöntem yerine, tüm değişkenlerin hem optimum değerlerini belirleyebilen hem de bu değişkenler arasındaki etkileşimleri saptayabilen deneysel tasarım yöntemi kullanılması tercih edilmiştir. Bu yöntem ile AyEDOD içerisinde bulunan α - tokoferol ve β -sitosterolün hem birbirlerinden ayrılmalarını hem de ikisinin de maksimum geri kazanımda elde edilmelerini sağlayabilecek değişkenler ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. Ön çalışmalar sonucunda seviyeleri belirlenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen madde miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL) (D)'dir. İncelenen bağımsız değişkenlerden; α - tokoferolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek miktarı (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) olduğu görülmüştür. Ayrıca adsorban miktarının ikinci dereceden etkisinin (BB) ortalama geri kazanımlar üzerinde rol oynadığı tespit edilmiştir. β -sitosterolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin ise adsorban miktarı (B) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) olduğu görülmüştür. Ayrıca tüm ana değişkenlerin ikinci dereceden etkisinin ortalama geri kazanımlar üzerinde rol oynadığı gözlenmiştir. Bunların yanı sıra; akış hızı ile kolona yüklenen örnek miktarının etkileşiminin (AC) ve kolona yüklenen örnek miktarıyla elüsyon çözeltisi hacminin birbiriyle etkileşiminin (CD) de etkili olduğu tespit edilmiştir. Ancak α - tokoferol ve β -sitosterol için en yüksek geri kazanım değerlerine karşılık gelen optimum adsorban miktarının (B) belirlenmesinde

sadece bu veriler göz önüne alınarak hesaplama yapmak mümkün değildir. Bu yüzden tüm cevapları aynı anda optimize etmek için Derringer istenebilirlik değeri kullanılmıştır. Tek tek bütün cevapların eşzamanlı optimizasyonu için, iki cevabın da maksimum değerlerinin istenildiği düşünülmüştür. İki değişkenin birbirleri arasındaki ilişkisi incelenirken diğer değişkenler maksimum istenebilirlik değeri olan 1'e sabitlenmiş ve tüm bu hesaplar neticesinde maksimum istenebilirlik değeri olan 1 değeri A değişkeninin 0,8 mL/dk, B değişkeninin 1,0 g, C değişkeninin 0,250 mL ve D değişkeninin 40,0 mL olduğu koşullarda elde edilmiştir.

X tipi zeolit olan ZG-5'in asit katalizörü ile yapılan demetalleme (DMAZG-5) ve baz katalizörü ile yapılan demetalleme reaksiyonları (DMBZG-5) ön çalışmaları sonucunda demetalleme reaksiyonlarında genel olarak hangi asit kullanılırsa kullanılsın 1,0 M konsantrasyondaki asit ile T-O-T yapısındaki 440 cm^{-1} dalgaboyundaki pik kısa dalgaboyuna kaymış ve Si/Al değerleri hesaplanamamıştır. Yapılan ön çalışmalar sonrasında KOH katalizörü ile demetalleme reaksiyonlarının optimum koşullarının belirlenebilmesi için deneysel tasarım yönteminden faydalanılmıştır. Bu yöntem ile Si/Al oranının farklılaşmasına yol açabilecek değişkenler ve bu değişkenlerin birbirleri ile olan etkileşimleri incelenmiştir. Bu amaçla deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 3 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; KOH konsantrasyonu (M) (A), reaksiyon süresi (Saat) (B) ve reaksiyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$) (C)'dir. Deneysel tasarım ile belirlenen koşullardaki denemeler sonucunda X tipi zeolit Si/Al oranı üzerinde en etkili değişkenin KOH katalizörü konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisi olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca KOH katalizörü konsantrasyonunun da Si/Al oranı üzerinde en etkili olduğu gözlenmiştir. Buna göre ideal koşul olarak KOH konsantrasyonunun (A) 1,0 M, reaksiyon süresinin (B) 3 saat, reaksiyon sıcaklığının (C) ise $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu koşullar seçilmiştir. DMBZG-5 adsorbanlı SPE çalışmalarına etki eden değişkenlerin optimizasyonu için çoklu yanıt optimizasyonu ve maksimum istenebilirlik fonksiyonu ile birlikte Box-Behnken tasarımı gerçekleştirilmiştir. Deneysel tasarım yöntemlerinden 3 seviyeli (-1, 0, +1), 4 değişkenli Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılmıştır. İncelenen değişkenler; akış hızı (mL/dk) (A), adsorban miktarı (g) (B), kolona yüklenen örnek miktarı (mL) (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (mL)

(D)'dir. α -tokoferolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin; adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek miktarı (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) katı faz ekstraksiyonunda, seçilen seviyelerinde istatistiksel olarak etkili değişkenlerdir. Ayrıca B ve C, B ve D ile C ve D değişkenleri arasındaki etkileşimler de % 95 güven aralığında istatistiksel olarak anlamlıdır. Akış hızının kendisi, elde edilen geri kazanımlar üzerinde etkili değilken, bu değişkenin ikinci dereceden etkisinin (AA) sonuçlar üzerinde anlamlı etkisi vardır. F ve p değerlerinden eşzamanlı SPE sonucu elde edilen β -sitosterolün geri kazanımında en etkili değişkenlerin α -tokoferol geri kazanımında olduğu gibi adsorban miktarı (B), kolona yüklenen örnek miktarı (C) ve elüsyon çözeltisi hacmi (D) olduğu, çalışılan seviyelere bağlı olarak akış hızının (A) ise etkisiz olduğu görülmüştür.

AyEDOD çözeltisi içerisindeki α -tokoferol ve β -sitosterolün yüksek geri kazanım ile birbirlerinden ayrılmalari amacıyla yapılan DSiZSM-5 ve DMBZG-5 adsorbanlarının kullanıldığı SPE çalışmaları performansları karşılaştırıldığında her iki adsorban ile de yüksek geri kazanımlarda ayrımın sağlanabildiği görülmüştür. Ancak yapılan çoklu cevap optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ışığında DMBZG-5 adsorbanı ile yüksek geri kazanımla α -tokoferol ve β -sitosterol elde edilse de iki bileşiğin birbirinden ayrılabilmesi için kullanılması gereken optimum adsorban miktarı daha fazladır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda DSiZSM-5 adsorbanının optimum değeri 0,65 g iken, DMBZG-5 adsorbanı miktarı 1,2 g'dır. Bu da DSiZSM-5 adsorbanının ayırma kapasitesinin DMBZG-5 adsorbanına göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bunun da DMBZG-5 adsorbanında mezopor yapıların oluşmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Sonuç olarak; elde edilen zeolit temelli ürünler ile yapılan SPE çalışmalarında yüksek geri kazanım değerleri ile hedef bileşikler birbirlerinden ayrılabilmiştir. Geliştirilmiş olan bu yeni adsorbanlar piyasada var olan silika temelli alternatif adsorbanlara rakip olabilecek ayırma kapasitesine sahip olduğu gibi onlara göre en az 3 kat daha ucuz maliyette olmaları da bu adsorbanların avantajıdır.

Tez çalışması kapsamında HPLC kolonlarında kullanılmak üzere Silika jel 60 türevi yeni bir adsorban sentezlenmiştir. Bu amaçla Silika jel 60'ın asit ve baz katalizörlüğünde desilikasyon reaksiyonları asit katalizörü olarak HCl, baz

katalizör olarak KOH varlığında gerçekleştirilmiştir. Asit katalizörlü reaksiyonlar sonucunda elde edilen Desilillenmiş silikajel (Sil-DS)'nin FT-NIR spektroskopisi ile yapısı incelenmiş 3.800 cm^{-1} dalga sayısında pik veren serbest silanol gruplarında en fazla artış gösteren reaksiyonun HCl'in 4,0 M olduğu reaksiyon olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla silika jelin asidik katalizör ile gerçekleştirilen reaksiyonları arasından 4,0 M HCl, 6 saat, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lik reaksiyon sonucunda oluşan ürünün yapısı incelenmiştir. Ancak silika jelin asit katalizörü ile yapılan reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin FT-IR spektrumunda herhangi bir farklılık oluşmamıştır. Bu da asidik koşullarda desilikasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Yine reaksiyonlar sonucunda oluşan ürünün kristalitenin de değişmediği gözlenmiştir. Silika jel 60'ın KOH katalizörlüğünde de desilikasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. ZSM-5 zeoliti yüksek silisyum içeriğinden dolayı silika jel yapısına benzerlik göstermektedir. ZSM-5'in baz katalizörlüğündeki reaksiyonları sonucu elde edilen DSiZSM-5'nin kristal yapısının tamamen bozunması 8,0 M KOH katalizörlüğündeki reaksiyonlarla gerçekleşmiştir. Silika jel'in yapısının tamamen parçalanması ise 4,0 M KOH katalizörü ile gerçekleşmiştir. Çünkü bazik koşullarda ZSM-5 yapısında bulunan T-O-T (Si-O-Al) yapısı Silika jelin yapısında bulunan Si-O-Si yapısına göre çok daha karardır. Silika jel 60'ın kristal yapısı incelendiğinde 1,0 M KOH ve daha yüksek konsantrasyonda baz kullanıldığında Sil-DS veriminin çok fazla düştüğü (%13 ve 0,1) görülmüştür. Bu nedenle yeni geliştirilecek olan bor türevli SİLBOR adsorbansının reaksiyonlarında 1,0 M'dan daha derişik KOH çözeltisi ile elde edilen Sil-DS ürünlerinin kullanımı uygun bulunmamıştır. 0,10 M ve 0,50 M KOH çözeltileri ile elde edilen Sil-DS ürünlerinin yapısında hem serbest Si-OH grupları bulunmaktadır, hem de kristal yapı dirençlilikleri yüksek olduğu için reaksiyon verimleri de yüksektir. Tüm bu çalışmalar sonucunda bu ürünler SİLBOR eldesi reaksiyonlarında başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere seçilmiştir. Tez çalışması kapsamında silika jel türevli yeni dolgu maddelerinin geliştirilmesi amacıyla silika jel 60'ın kendisi ve desilikasyona uğramış Sil-DS ürünleri ile borlama reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonucunda optimum reaksiyon koşulları olarak borik asidin Sil-DS'lere oranı ağırlıkça $\frac{1}{2}$ olduğu $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 1 saatlik reaksiyonlar olarak belirlenmiştir. Borlama reaksiyonları silika jel'in desilikasyonu sonucu adsorbanların yapısında oluşan

serbest Si-OH gruplarına borik asit bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışması kapsamında toplamda 12 adet silika jel temelli bor içerikli SİLBOR adsorbanı geliştirilmiştir.

Tez çalışması sırasında asidik ve bazik koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu elde edilen Sil-DS'li (149Sil-DS ve 152Sil-DS) borlu ürünler kromatografik dolgu maddesi olarak değerlendirilmiştir. Analizler sonucunda SB4 kodlu SİLBOR'un ICP-MS değeri 6,04 g/100g olarak tespit edilmiştir. Aynı örneğin 249,6 nm dalga boyundaki ICP-OES sonucu ise 6,03 g/100g olarak bulunmuştur. Aynı mol oranında bor kullanılarak sentezlenen ürünlerin bor içeriklerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir.

Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen bir başka işlem ise SPE çalışmaları sonucunda elde edilen elüatlar içerisinde yer alan β -sitosterol ve α - tokoferol miktarını aynı anda tespit edebilecek güvenilir, hassas ve hızlı bir analitik yöntemin geliştirilmesiydi. Bu amaçla; HPLC-UV sistemi kullanılarak metot optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu amaçla maksimum adsorbsiyon gösteren dalga boyu (λ_{max}), hareketli fazın akış hızı (mL/dk) ve cinsi, numune enjeksiyon hacmi (μ L) değerleri optimize edilmiştir. Çalışmalar sonucunda optimum metot koşulları olarak λ_{max} ; 210 nm, hareketli faz; Hekzan/IPA (99/1, v/v), hareketli faz akış hızı; 1,0 mL/dk ve numune enjeksiyon hacmi; 25 μ L olarak belirlenmiştir. Geliştirilen analitik metodun geçerli kılınması için yapılan metot validasyon çalışmaları kapsamında doğrusalılık, gözlenebilme ve tayin limitleri (GL, TL), tekrarlanabilirlik ve geri kazanım parametreleri çalışılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına göre; α -tokoferol ve β -sitosterol için sırasıyla 0,9993 ve 0,9995 R^2 değeri elde edilirken, GL değerleri sırasıyla 1,39 ve 1,19 mg/L, TL değerleri ise 4,62 ve 3,96 mg/L olarak tespit edilmiştir. 6'şar tekrarlı yapılan geri kazanım ve tekrarlanabilirlik çalışmaları ile α -tokoferol ve β -sitosterol için sırasıyla %99,20 ve %97,32 geri kazanım, %0,91 ve %0,79 %BSS değerleri elde edilmiş ve geliştirilen analitik metodun güvenilirliği geçerli kılınmıştır.

- [1] A. Baiano, "Recovery of biomolecules from food wastes--a review," (in eng), *Molecules*, vol. 19, no. 9, pp. 14821-42, 2014, doi: 10.3390/molecules190914821.
- [2] S. Gharib-Bibalan, "High Value-added Products Recovery from Sugar Processing By-products and Residuals by Green Technologies: Opportunities, Challenges, and Prospects," (in English), *Food Engineering Reviews*, Review vol. 10, no. 2, pp. 95-111, 2018, doi: 10.1007/s12393-018-9174-1.
- [3] C. Galanakis, "Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications," (in English), *Trends in Food Science & Technology*, Review vol. 26, no. 2, pp. 68-87, 2012, doi: 10.1016/j.tifs.2012.03.003.
- [4] S. Tang, H. Zhang, and H. Lee, "Advances in Sample Extraction," (in English), *Analytical Chemistry*, Review vol. 88, no. 1, pp. 228-249, 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04040.
- [5] N. Reyes-Garces *et al.*, "Advances in Solid Phase Microextraction and Perspective on Future Directions," (in English), *Analytical Chemistry*, Review vol. 90, no. 1, pp. 302-360, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.7b04502.
- [6] M. Rezaee, Y. Yamini, and M. Faraji, "Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method," (in English), *Journal of Chromatography a*, Review vol. 1217, no. 16, pp. 2342-2357, 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2009.11.088.
- [7] G. P. Mashile and P. N. Nomngongo, "Recent Application of Solid Phase Based Techniques for Extraction and Preconcentration of Cyanotoxins in Environmental Matrices," (in eng), *Crit Rev Anal Chem*, vol. 47, no. 2, pp. 119-126, 2017, doi: 10.1080/10408347.2016.1225255.
- [8] M. Hennion, "Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography," (in English), *Journal of Chromatography a*, Review vol. 856, no. 1-2, pp. 3-54, 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00832-8.
- [9] C. Arthur and J. Pawliszyn, "Solid-Phase Microextraction With Thermal-Desorption Using Fused-Silica Optical Fibers," (in English), *Analytical Chemistry*, Letter vol. 62, no. 19, pp. 2145-2148, 1990, doi: 10.1021/ac00218a019.
- [10] E. Baltussen, P. Sandra, F. David, and C. Cramers, "Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles," (in English), *Journal of Microcolumn Separations*, Article|Proceedings Paper vol. 11, no. 10, pp. 737-747, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1520-667X(1999)11:10<737::AID-MCS7>3.0.CO;2-4.
- [11] I. Bruheim, X. Liu, and J. Pawliszyn, "Thin-film microextraction," (in English), *Analytical Chemistry*, Article vol. 75, no. 4, pp. 1002-1010, 2003, doi: 10.1021/ac026162q.
- [12] M. Safarikova and I. Safarik, "Magnetic solid-phase extraction," (in English), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Article|Proceedings Paper vol. 194, no. 1-3, pp. 108-112, 1999, doi: 10.1016/S0304-8853(98)00566-6.

- [13] S. Tang and H. Lee, "Application of Dissolvable Layered Double Hydroxides As Sorbent in Dispersive Solid-Phase Extraction and Extraction by Co-Precipitation for the Determination of Aromatic Acid Anions," (in English), *Analytical Chemistry*, Article vol. 85, no. 15, pp. 7426-7433, 2013, doi: 10.1021/ac4013573.
- [14] J. Groen, J. Moulijn, and J. Perez-Ramirez, "Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites," (in English), *Journal of Materials Chemistry*, Article vol. 16, no. 22, pp. 2121-2131, 2006, doi: 10.1039/b517510k.
- [15] D. Schneider, D. Mehlhorn, P. Zeigermann, J. Karger, and R. Valiullin, "Transport properties of hierarchical micro-mesoporous materials," *Chem. Soc. Rev*, vol. 45, pp. 3439-3467, 2016.
- [16] J. Wu, R. Ma, L. Hao, C. Wang, Q. Wu, and Z. Wang, "Triphenylamine-based hypercrosslinked organic polymer as adsorbent for the extraction of phenylurea herbicides," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 1520, pp. 48-57, 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.09.012.
- [17] H. Hu *et al.*, "Two novel zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water samples," (in English), *Analyst*, Article vol. 139, no. 22, pp. 5818-5826, 2014, doi: 10.1039/c4an01410c.
- [18] Y. Jia *et al.*, "Metal-Organic Framework@Microporous Organic Network as Adsorbent for Solid-Phase Microextraction," *Anal. Chem*, vol. 88, pp. 9364-9367, 2016.
- [19] Q. Liu, J. Shi, L. Zeng, T. Wang, Y. Cai, and G. Jiang, "Evaluation of graphene as an advantageous adsorbent for solid-phase extraction with chlorophenols as model analytes," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 1218, no. 2, pp. 197-204, 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2010.11.022.
- [20] E. Turiel and A. Martín-Esteban, "Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review," *Analytica Chimica Acta*, vol. 668, pp. 87-99, 2010.
- [21] B. H. Fumes, M. R. Silva, F. N. Andrade, and F. M. L. Carlos Eduardo Domingues Nazario, "Recent advances and future trends in new materials for sample preparation," 2015.
- [22] F. Tang, Q. Yu, B. Yuan, and Y. Feng, "Hydrophilic materials in sample pretreatment," (in English), *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, Article vol. 86, pp. 172-184, 2017, doi: 10.1016/j.trac.2016.10.007.
- [23] F. Maya, C. Cabello, M. Ghani, G. Palomino, and V. Cerda, "Emerging materials for sample preparation," (in English), *Journal of Separation Science*, Review vol. 41, no. 1, pp. 262-287, 2018, doi: 10.1002/jssc.201700836.
- [24] J. Plotka-Wasyłka, N. Szczepanska, M. de la Guardia, and J. Namiesnik, "Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media," (in English), *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, Review vol. 77, pp. 23-43, 2016, doi: 10.1016/j.trac.2015.10.010.
- [25] D. C. Montgomery, 6th, Ed. *Design and Analysis of Experiments*. John Wiley & Sons, 2005.
- [26] G. Derringer and R. Suich, "Simultaneous-Optimization Of Several Response Variables," (in English), *Journal of Quality Technology*, Article vol. 12, no. 4, pp. 214-219, 1980.
- [27] L. Candioti, M. De Zan, M. Camara, and H. Goicoechea, "Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical

- methods development," (in English), *Talanta*, Review vol. 124, pp. 123-138, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.034.
- [28] R. T. Ras, J. M. Geleijnse, and E. A. Trautwein, "LDL-cholesterol-lowering effect of plant sterols and stanols across different dose ranges: a meta-analysis of randomised controlled studies," (in eng), *Br J Nutr*, vol. 112, no. 2, pp. 214-219, 2014, doi: 10.1017/S0007114514000750.
- [29] H. Ahsan, A. Ahad, J. Iqbal, and W. A. Siddiqui, "Pharmacological potential of tocotrienols: a review," (in eng), *Nutr Metab (Lond)*, vol. 11, no. 1, p. 52, 2014, doi: 10.1186/1743-7075-11-52.
- [30] M. Lechner, B. Reiter, and E. Lorbeer, "Determination of tocopherols and sterols in vegetable oils by solid-phase extraction and subsequent capillary gas chromatographic analysis," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 857, no. 1-2, pp. 231-238, 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00751-7.
- [31] M. Li, P. J. Pham, C. U. Pittman Jr, and T. Li, "Selective Solid-Phase Extraction of α -Tocopherol by Functionalized Ionic Liquid-modified Mesoporous SBA-15 Adsorbent," *Analytical Sciences*, vol. 24, pp. 1245-1250, 2008.
- [32] E. M. Alghamdi, M. J. Whitcombe, S. A. Piletsky, and E. V. Piletska, "Solid phase extraction of α -tocopherol and other physiologically active components from sunflower oil using rationally designed polymers," *Anal. Methods*, vol. 10, pp. 314-321, 2018.
- [33] B. Y. S. Derneği, "Bitkisel Yağlar."
- [34] M. Tosun, "Bitkisel Sivi Yağlar Sektör Araştırması," Ed: Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., 2003.
- [35] A. B. Öztürk, "Bitkisel Yağ İmalatı Sektörü," 2016.
- [36] The Mother Earth News, Vol.1 No. 10.
- [37] E. Galili, D. Stanley, J. Sharvit, and M. Weinstein-Evron, "Evidence for earliest olive-oil production in submerged settlements off the Carmel coast, Israel," (in English), *Journal of Archaeological Science*, Article vol. 24, no. 12, pp. 1141-1150, 1997, doi: 10.1006/jasc.1997.0193.
- [38] C. Peri, *The Extra-Virgin Olive Oil Handbook*. John Wiley & Sons, Ltd., 2014.
- [39] USDA, "World Agricultural Production," 2018.
- [40] USDA, "Oilseeds: World Markets and Trade World Production, Markets, and Trade Reports," 2018.
- [41] T. C. G. V. T. Bakanlığı and K. G. Müdürlüğü, "2017 Yılı Ayçiçeği Raporu," 2018.
- [42] B. Y. S. Derneği, "World vegetable oil production," 2016.
- [43] B. Onat, H. Arioğlu, L. Güllüoğlu, C. Kurt, and H. Bakal, "Dünya ve Türkiye'de Yağlı Tohum ve Ham Yağ Üretimine Bir Bakış," *KSU J. Nat. Sci.*, vol. 20, pp. 149-153, 2017, doi: 10.18016/ksudobil.349197.
- [44] FAO, "World Food and Agriculture," 2015.
- [45] Y. Fahri, Ö. Onur, G. A. Saygın, and S. A. Ermek, "Bitkisel Yağ Rafinasyon Artiklarının Değerlendirilmesi," *Gıda*, vol. 38, no. 6, pp. 367-374, 2013, doi: 10.5505/gida.2013.36855.
- [46] A. F. R. S. Teixeira, "Valorisation of Vegetable Oil Deodorizer Distillate by Enzymatic Reaction and Membrane Processing," Doctorate, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Portugal, 2013.

- [47] A. Gotor and L. Rhazi, "Effects of refining process on sunflower oil minor components: a review," (in English), *Ocl-Oilseeds and Fats Crops and Lipids*, Article vol. 23, no. 2, 2016, Art no. UNSP D207, doi: 10.1051/ocl/2016007.
- [48] R. D. O'Brien, W. E. Farr, and P. J. Wan, *Introduction to Fats and Oils Technology*. AOCS Press, 2000.
- [49] S. A. Elif, "Bitkisel Yağ Rafinasyonunda Elde Edilen Atıktan Tokoferollerin Geri Kazanılması," Yüksek Lisans, Kimya, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2000.
- [50] T. Verleyen, R. Verhe, L. Garcia, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, and W. De Greyt, "Gas chromatographic characterization of vegetable oil deodorization distillate," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 921, no. 2, pp. 277-285, 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00881-0.
- [51] S. Ghosh and D. Bhattacharyya, "Isolation of tocopherol and sterol concentrate from sunflower oil deodorizer distillate," (in English), *Journal of the American Oil Chemists Society*, Article vol. 73, no. 10, pp. 1271-1274, 1996, doi: 10.1007/BF02525456.
- [52] J. Quilez, P. Garcia-Lorda, and J. Salas-Salvado, "Potential uses and benefits of phytosterols in diet: present situation and future directions," (in English), *Clinical Nutrition*, Review vol. 22, no. 4, pp. 343-351, 2003, doi: 10.1016/S0261-5614(03)00060-8.
- [53] S. AbuMweis, C. Marinangeli, J. Frohlich, and P. Jones, "Implementing Phytosterols Into Medical Practice as a Cholesterol- Lowering Strategy: Overview of Efficacy, Effectiveness, and Safety," (in English), *Canadian Journal of Cardiology*, Review vol. 30, no. 10, pp. 1225-1232, 2014, doi: 10.1016/j.cjca.2014.04.022.
- [54] T. Murat, "Fitosterollerin İnsan Beslenmesindeki Yeri ve Sağlığa Etkileri," in *Türkiye 10. Gıda Kongresi*, Erzurum, 2008.
- [55] T. Verleyen, M. Forcades, R. Verhe, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, and W. De Greyt, "Analysis of free and esterified sterols in vegetable oils," (in English), *Journal of the American Oil Chemists Society*, Article vol. 79, no. 2, pp. 117-122, 2002, doi: 10.1007/s11746-002-0444-3.
- [56] Türk Gıda Kodeksi "*Bitki Adi İle Anılan Yağlar Tebliği*," 2012.
- [57] S. Gunawan and Y. Ju, "Vegetable Oil Deodorizer Distillate: Characterization, Utilization and Analysis," (in English), *Separation and Purification Reviews*, Article vol. 38, no. 3, pp. 207-241, 2009, doi: 10.1080/15422110903095151.
- [58] P. Fernandes and J. Cabral, "Phytosterols: Applications and recovery methods," (in English), *Bioresource Technology*, Review vol. 98, no. 12, pp. 2335-2350, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.10.006.
- [59] H. K. C. D., "Purification of sludges, scums, and the like to prepare relatively purified tocopherol," United State Patent Appl. 354,113, 1944.
- [60] F. Christian, "Process For Tocopherols And Sterols From Natural Sources," France Patent Appl. 185,571, 1996.
- [61] K. Lin and S. Koseoglu, "Separation of sterols from deodorizer distillate by crystallization," (in English), *Journal of Food Lipids*, Article vol. 10, no. 2, pp. 107-127, 2003, doi: 10.1111/j.1745-4522.2003.tb00009.x.
- [62] M. E. A. and B. M. A., "Recovery of Phytosterols from Sunflower Oil Deodorizer Distillates," *JAOCs*, vol. 81, 2, pp. 161-167, 2004.

- [63] M. Mendes, F. Pessoa, G. Coelho, and A. Uller, "Recovery of the high aggregated compounds present in the deodorizer distillate of the vegetable oils using supercritical fluids," (in English), *Journal of Supercritical Fluids*, Article|Proceedings Paper vol. 34, no. 2, pp. 157-162, 2005, doi: 10.1016/j.supflu.2004.11.009.
- [64] L. Vazquez, C. Torres, T. Fornari, N. Grigelmo, F. Senorans, and G. Reglero, "Supercritical fluid extraction of minor lipids from pretreated sunflower oil deodorizer distillates," (in English), *European Journal of Lipid Science and Technology*, Article vol. 108, no. 8, pp. 659-665, 2006, doi: 10.1002/ejlt.200600035.
- [65] S. Jiang, P. Shao, L. Pan, and Y. Zhao, "Molecular distillation for recovering tocopherol and fatty acid methyl esters from rapeseed oil deodoriser distillate," (in English), *Biosystems Engineering*, Article vol. 93, no. 4, pp. 383-391, 2006, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2006.01.008.
- [66] P. Shao, S. Jiang, and Y. Ying, "Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models," (in English), *Food and Bioprocess Technology*, Article vol. 85, no. C2, pp. 85-92, 2007, doi: 10.1205/fbp06048.
- [67] N. Kasim, S. Gunawan, M. Yuliana, and Y. Ju, "A Simple Two-Step Method for Simultaneous Isolation of Tocopherols and Free Phytosterols from Soybean Oil Deodorizer Distillate with High Purity and Recovery," (in English), *Separation Science and Technology*, Article vol. 45, no. 16, pp. 2437-2446, 2010, Art no. PII 930334479, doi: 10.1080/01496391003789171.
- [68] Y. Shimada, S. Nakai, M. Suenaga, A. Sugihara, M. Kitano, and Y. Tominaga, "Facile purification of tocopherols from soybean oil deodorizer distillate in high yield using lipase," (in English), *Journal of the American Oil Chemists Society*, Article|Proceedings Paper vol. 77, no. 10, pp. 1009-1013, 2000, doi: 10.1007/s11746-000-0160-z.
- [69] Y. Watanabe, T. Nagao, Y. Hirota, M. Kitano, and Y. Shimada, "Purification of tocopherols and phytosterols by a two-step in situ enzymatic reaction," (in English), *Journal of the American Oil Chemists Society*, Article vol. 81, no. 4, pp. 339-345, 2004, doi: 10.1007/s11746-004-0904-9.
- [70] W. Panpipat, X. Xu, and Z. Guo, "Towards a commercially potential process: Enzymatic recovery of phytosterols from plant oil deodoriser distillates mixture," (in English), *Process Biochemistry*, Article vol. 47, no. 8, pp. 1256-1262, 2012, doi: 10.1016/j.procbio.2012.04.024.
- [71] G. Nagesha, B. Manohar, and K. Sankar, "Enrichment of tocopherols in modified soy deodorizer distillate using supercritical carbon dioxide extraction," (in English), *European Food Research and Technology*, Article vol. 217, no. 5, pp. 427-433, 2003, doi: 10.1007/s00217-003-0781-5.
- [72] C. Chang, Y. Chang, H. Lee, J. Lin, and P. Yang, "Supercritical carbon dioxide extraction of high-value substances from soybean oil deodorizer distillate," (in English), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Article|Proceedings Paper vol. 39, no. 12, pp. 4521-4525, 2000, doi: 10.1021/ie0003537.
- [73] S. Gunawan, S. Ismadji, and Y. Ju, "Design and operation of a modified silica gel column chromatography," (in English), *Journal of the Chinese Institute of*

- Chemical Engineers*, Article vol. 39, no. 6, pp. 625-633, 2008, doi: 10.1016/j.jcice.2008.06.006.
- [74] B. Chu, B. Baharin, Y. Man, and S. Quek, "Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I. Equilibrium of batch adsorption," (in English), *Journal of Food Engineering*, Article vol. 62, no. 1, pp. 97-103, 2004, doi: 10.1016/S0260-8774(03)00196-1.
- [75] T. E. M. and M. M.S., J. D. Winefordner, Ed. *Solid-Phase Extraction Principles and Practice* (Monographs On Analytical Chemistry And Its Applications). A Wiley-Interscience Publication, 1998.
- [76] Supelco, "Guide to Solid Phase Extraction," ed, 1998.
- [77] F. A. Żwir and B. M., "Solid Phase Extraction Technique – Trends, Opportunities and Applications," *Polish J. of Environ. Stud*, vol. 15, no. 5, pp. 677-690, 2006.
- [78] B. Sellergren, "Direct Drug Determination By Selective Sample Enrichment On An Imprinted Polymer," (in English), *Analytical Chemistry*, Letter vol. 66, no. 9, pp. 1578-1582, 1994, doi: 10.1021/ac00081a036.
- [79] B. Gao, Y. Li, and Z. Zhang, "Preparation and recognition performance of creatinine-imprinted material prepared with novel surface-imprinting technique," (in English), *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, Article vol. 878, no. 23, pp. 2077-2086, 2010, doi: 10.1016/j.jchromb.2010.06.007.
- [80] Z. Li *et al.*, "Development of a solid-phase extraction—enzyme-linked immunosorbent assay method for the determination of estrone in water," *Analytica Chimica Acta*, vol. 503, pp. 171–177, 2004.
- [81] L. Reverte *et al.*, "Development and validation of a maleimide-based enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of tetrodotoxin in oysters and mussels," (in English), *Talanta*, Article vol. 176, pp. 659-666, 2018, doi: 10.1016/j.talanta.2017.08.058.
- [82] Y. Oğuzhan and A. Abdurrahman, "Örnek Hazırlamada Kati Faz Ekstraksiyonu Metodu," *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, vol. 20, no. 3, pp. 259-269, 2006.
- [83] H. V. Bekkum, E. M. Flanigen, and J. C. Jansen, *Introduction To Zeolite Science And Practice*. Elsevier Science Publishing Company Inc, 1991.
- [84] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2007.
- [85] P. Wheatley *et al.*, "Zeolites with Continuously Tuneable Porosity," (in English), *Angewandte Chemie-International Edition*, Article vol. 53, no. 48, pp. 13210-13214, 2014, doi: 10.1002/anie.201407676.
- [86] S. B. F. and K. L. M., *Zeolites and Zeolite-like Materials*. Elsevier: John Fedor, 2016.
- [87] T. Armbruster, M. Gunter, D. Bish, and D. Ming, "Crystal structures of natural zeolites," (in English), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Review vol. 45, pp. 1-67, 2001, doi: 10.2138/rmg.2001.45.1.
- [88] S. Mahmut and G. Ömür, "Türkiye'deki Doğal Zeolitler Ve İyon Değişimi Uygulamaları," *OHÜ Müh. Bilim. Derg.*, vol. 6, no. 1, pp. 11-20, 2017.
- [89] C. Baerlocher, L. B. McCusker, and D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, Sixth revised edition ed. Structure Commission of the International Zeolite Association, 2007.

- [90] G. G. and G. E., *Natural Zeolites* (Minerals, Rocks and Inorganic Materials). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985.
- [91] R. F. Ramoa, R. A. E., R. L. Deane, and N. Claude, *Zeolites: Science and Technology* (Applied Sciences, no. 80). Martinus Nijhof, 1984.
- [92] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker Inc., 2003.
- [93] B. M. Şahin, "Zeolitler," Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı.
- [94] F.-S. Xiao and X. Meng, *Zeolites in Sustainable Chemistry Synthesis, Characterization and Catalytic Application*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2016.
- [95] B.-L. Su, C. Sanchez, and X.-Y. Yang, *Hierarchically Structured Porous Materials*. Wiley, p. 655, 2012.
- [96] P. Misaelides, "Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review," (in English), *Microporous and Mesoporous Materials*, Article|Proceedings Paper vol. 144, no. 1-3, pp. 15-18, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.024.
- [97] B. Öz, "Doğal Zeolitlerin Modifiye Edilmesiyle Elde Edilen Anyonik Reçinelerin Sulardaki Bazı Metal İyonlarının Gideriminde Kullanımı," Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği, Hitit Üniversitesi, Çorum, 2012.
- [98] A. Abramova, E. Slivinskii, Y. Goldfarb, A. Panin, E. Kulikova, and G. Kliger, "Development of efficient zeolite-containing catalysts for petroleum refining and petrochemistry," (in English), *Kinetics and Catalysis*, Article|Proceedings Paper vol. 46, no. 5, pp. 758-769, 2005, doi: 10.1007/s10975-005-0133-5.
- [99] J. Y. Yang, J. Yang, Y. Zhou, W. G. Lin, H. J. Wang, and J. H. Zhu, "Effective nitrosamines trap derived from the in situ carbonized mesoporous silica MCM-41," (in eng), *J Hazard Mater*, vol. 176, no. 1-3, pp. 602-608, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.072.
- [100] J. Yang *et al.*, "Capturing Nitrosamines by Zeolite MCM-22: Effect of Zeolite Structure and Morphology on Adsorption," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, Article vol. 114, no. 21, pp. 9588-9595, 2010, doi: 10.1021/jp9116497.
- [101] P. Pellegrino, B. Mallet, S. Delliaux, Y. Jammes, R. Guieu, and O. Schäf, "Zeolites are effective ROS-scavengers in vitro," (in eng), *Biochem Biophys Res Commun*, vol. 410, no. 3, pp. 478-83, 2011, doi: 10.1016/j.bbrc.2011.06.002.
- [102] G. Busca, "Acid catalysts in industrial hydrocarbon chemistry," (in eng), *Chem Rev*, vol. 107, no. 11, pp. 5366-410, 2007, doi: 10.1021/cr068042e.
- [103] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, and J. A. Dumesic, "Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels," (in eng), *Science*, vol. 327, no. 5969, pp. 1110-4, 2010, doi: 10.1126/science.1184362.
- [104] Z. Wu and D. Zhao, "Ordered mesoporous materials as adsorbents," (in eng), *Chem Commun (Camb)*, vol. 47, no. 12, pp. 3332-8, 2011, doi: 10.1039/c0cc04909c.
- [105] U. H. Ata, "Antibakteriyel Klinoptilolit," Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2003.

- [106] J. Alsayednoor, "*Modelling and characterisation of porous materials*," Doctor of Philosophy, Submitted to the School of Engineering, University of Glasgow, 2013.
- [107] S. Komarneni, V. Menon, R. Pidugu, J. Goworek, and W. Stefaniak, "Temperature-Programmed Desorption vs. N(2) Desorption in Determining Pore-Size Distribution of Mesoporous Silica Molecular Sieves," (in English), *Journal of Porous Materials*, Article vol. 3, no. 2, pp. 115-119, 1996, doi: 10.1007/BF01186041.
- [108] C. Marcilly, *Acido-Basic Catalysis*. Editions Technip, 2006.
- [109] M. Silaghi, C. Chizallet, and P. Raybaud, "Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites," (in English), *Microporous and Mesoporous Materials*, Review vol. 191, pp. 82-96, 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.02.040.
- [110] J. Perez-Ramirez, C. Christensen, K. Egeblad, and J. Groen, "Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design," (in English), *Chemical Society Reviews*, Review vol. 37, no. 11, pp. 2530-2542, 2008, doi: 10.1039/b809030k.
- [111] M. Gonzalez, Y. Cesteros, and P. Salagre, "Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation," (in English), *Microporous and Mesoporous Materials*, Article|Proceedings Paper vol. 144, no. 1-3, pp. 162-170, 2011, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.04.009.
- [112] D. Verboekend, T. C. Keller, M. Milina, R. Hauert, and J. Perez-Ramírez, "Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid-Base Treatments," *Chem. Mater*, vol. 25, pp. 1947-1959, 2013.
- [113] T. Sano, H. Ikeya, T. Kasuno, Z. Wang, Y. Kawakami, and K. Soga, "Influence of crystallinity of HZSM-5 zeolite on its dealumination rate," (in English), *Zeolites*, Article vol. 19, no. 1, pp. 80-86, 1997, doi: 10.1016/S0144-2449(97)00052-3.
- [114] A. Carvalho, M. deCarvalho, and J. Pires, "Degree of crystallinity of dealuminated offretites determined by X-ray diffraction and by a new method based on nitrogen adsorption," (in English), *Zeolites*, Article vol. 19, no. 5-6, pp. 382-386, 1997, doi: 10.1016/S0144-2449(97)00101-2.
- [115] H. K. Beyer, I. M. Belenykaja, I. W. Mishin, and G. Borbely, "Structural Peculiarities And Stabilisation Phenomena Of Aluminium Deficient Mordenites," *Structure and Reactivity of Modified Zeolites*, 1984.
- [116] L. Aouali, J. Jeanjean, A. Dereigne, P. Tougne, and D. Delafosse, "Structural Evolution Of Dealuminated Y-Zeolites During Various Chemical Treatments," (in English), *Zeolites*, Article vol. 8, no. 6, pp. 517-522, 1988, doi: 10.1016/S0144-2449(88)80229-X.
- [117] J. Groen, J. Jansen, J. Moulijn, and J. Perez-Ramirez, "Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication," (in English), *Journal of Physical Chemistry B*, Letter vol. 108, no. 35, pp. 13062-13065, 2004, doi: 10.1021/jp047194f.
- [118] D. Verboekend, S. Mitchell, M. Milina, J. Groen, and J. Perez-Ramirez, "Full Compositional Flexibility in the Preparation of Mesoporous MFI Zeolites by Desilication," (in English), *Journal of Physical Chemistry C*, Article vol. 115, no. 29, pp. 14193-14203, 2011, doi: 10.1021/jp201671s.

- [119] D. B. Hibbert, "Experimental design in chromatography: a tutorial review," (in eng), *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, vol. 910, pp. 2-13, 2012, doi: 10.1016/j.jchromb.2012.01.020.
- [120] D. L. Massart, B. G. M. Vandeginste, L. M. C. Buydens, S. De Jong, P. J. Lewi, and J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Elsevier, 1997.
- [121] J. C. M. Ç. A. U. James N Miller, *Analitik Kimyacılar için İstatistik ve Kemometri*. Pegem Yayınevi, 2012.
- [122] P. Castagliola, "Response surfaces, mixtures, and ridge analyses," (in English), *Journal of the Royal Statistical Society Series a-Statistics in Society*, Book Review vol. 171, pp. 313-313, 2008, doi: 10.1111/j.1467-985X.2007.00521_4.x.
- [123] L. Kent, "Çoklu Doymamış Yağ Asitleri Eldesi: Tepki Yüzey Metodolojisi İle Optimizasyonu," Doktora, Kimya Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- [124] C. Demir, *Kemometri Yaz Okulu Notları*. 2009.
- [125] A. Değirmencioğlu and A. Yazgı, "Tepki Yüzeyleri Metodolojisi "Optimizasyon Esaslı Çalışmalara İlişkin Teorik Esaslar ve Tarımsal Mekanizasyon Uygulamaları," *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, vol. 2, pp. 111-115, 2006.
- [126] C. Baş, "Cevap Yüzeyi Tasarımları Ve Sinir Ağları Yaklaşımı," Doktora, İstatistik, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [127] M. A. Tekindal, "Yanıt Yüzeyi Metodu Ve Bir Uygulama," Yüksek Lisans, İstatistik, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2009.
- [128] L. V. Candioti, M. M. De Zan, M. S. Cámara, and H. C. Goicoechea, "Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development," (in eng), *Talanta*, vol. 124, pp. 123-38, 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2014.01.034.
- [129] A. E. Hoerl, *Optimum Solution of Many Variables Equations*. Chemical Engineering Progress.
- [130] *Animal and vegetable fats and oils -- Determination of individual and total sterols contents -- Gas chromatographic method*, ISO, 1999.
- [131] S. Abidi, "Chromatographic analysis of plant sterols in foods and vegetable oils," (in English), *Journal of Chromatography a*, Review vol. 935, no. 1-2, pp. 173-201, 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00946-3.
- [132] R. Moreau, B. Whitaker, and K. Hicks, "Phytosterols, phytostanols, and their conjugates in foods: structural diversity, quantitative analysis, and health-promoting uses," (in English), *Progress in Lipid Research*, Review vol. 41, no. 6, pp. 457-500, 2002, Art no. PII S0163-7827(02)00006-1, doi: 10.1016/S0163-7827(02)00006-1.
- [133] J. L. Coss, J. P. Kutney, R. K. Milanova, and P. Jollez, "Process for preparing a phytosterol composition," Great Britain Patent Appl. 00922365.2, 1999.
- [134] C. Paquot, "Standard Methods For The Analysis Of Oils, Fats And Derivatives - 1st Supplement," (in English), *Pure and Applied Chemistry*, Article vol. 51, no. 12, pp. 2503, 1979.
- [135] E. Loeffler, C. Peuker, and H. Jerschke, "The Influence Of Dealumination On The Infrared Spectra Of H-Zsw-5," (in English), *Catalysis Today*, Article vol. 3, no. 5, pp. 415-420, 1988, doi: 10.1016/0920-5861(88)87023-8.

- [136] L. Shirazi, E. Jamshidi, and M. Ghasemi, "The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size," (in English), *Crystal Research and Technology*, Article vol. 43, no. 12, pp. 1300-1306, 2008, doi: 10.1002/crat.200800149.
- [137] T. Chevreau *et al.*, "Amorphization Levels, Nature And Localization Of The Extraframework Phases Of Dealuminated Y-Zeolites," (in English), *Zeolites*, Article vol. 10, no. 4, pp. 226-234, 1990, doi: 10.1016/0144-2449(94)90133-3.
- [138] R. Dessau, K. Schmitt, G. Kerr, G. Woolery, and L. Alemany, "On The Presence Of Internal Silanol Groups In Zsm-5 And The Annealing Of These Sites By Steaming," (in English), *Journal of Catalysis*, Letter vol. 104, no. 2, pp. 484-489, 1987, doi: 10.1016/0021-9517(87)90380-0.
- [139] Y. Long, M. Jin, Y. Sun, T. Wu, L. Wang, and L. Fei, "State of aluminium in hydrothermally dealuminated MFI zeolite," (in English), *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, Article vol. 92, no. 9, pp. 1647-1651, 1996.
- [140] G. Coudurier, C. Naccache, and J. Viedrine, "Uses Of Ir Spectroscopy In Identifying Zsm Zeolite Structure," (in English), *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, Article no. 24, pp. 1413-1415, 1982, doi: 10.1039/c39820001413.
- [141] J. Jansen, F. Vandergaag, and H. Vanbekkum, "Identification of Zsm-Type And Other 5-Ring Containing Zeolites By Ir Spectroscopy," (in English), *Zeolites*, Article vol. 4, pp. 369-372, 1984 doi: 10.1016/0144-2449(84)90013-7.
- [142] W. Lutz, C. Ruscher, and D. Heidemann, "Determination of the framework and non-framework [SiO₂] and [AlO₂] species of steamed and leached faujasite type zeolites: calibration of IR, NMR, and XRD data by chemical methods," (in English), *Microporous and Mesoporous Materials*, Article vol. 55, no. 2, pp. 193-202, 2002, Art no. PII S1387-1811(02)00403-1, doi: 10.1016/S1387-1811(02)00403-1.
- [143] K. J. Balkus, Kieu, T. Ly., "The Preparation and Characterization of an X-Type Zeolite," vol. 68, 1991
- [144] W. Jacobs, J. Vanwolput, and R. Vansanten, "An Insitu Fourier-Transform Infrared Study Of Zeolitic Vibrations - Dehydration, Deammoniation, And Reammoniation Of Ion-Exchanged Y-Zeolites," (in English), *Zeolites*, Article vol. 13, no. 3, pp. 170-182, 1993, doi: 10.1016/S0144-2449(05)80274-X.
- [145] J. Song, C. Qiao, S. Li, Y. Zhou, M. Hsieh, and H. Xu, "Rapid optimization of dual-mode gradient high performance liquid chromatographic separation of Radix et Rhizoma Salviae Miltiorrhizae by response surface methodology," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 1216, no. 42, pp. 7007-7012, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2009.08.059.
- [146] Lundstedt Torbjorn *et al.*, "Experimental design and optimization," *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 42, pp. 3-40, 1998.
- [147] C. Su and D. Suarez, "Coordination Of Adsorbed Boron - A Ftir Spectroscopic Study," (in English), *Environmental Science & Technology*, Article vol. 29, no. 2, pp. 302-311, FEB 1995 1995, doi: 10.1021/es00002a005.
- [148] T. Kowalska, K. Kaczmarek, and W. Prus, *Theory and Mechanism of Thin-Layer Chromatography*.
- [149] A. Gliszczynska-Swiglo and E. Sikorska, "Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils," (in English), *Journal of Chromatography a*, Article vol. 1048, no. 2, pp. 195-198,

- SEP 10 2004 2004, doi: 10.1016/S0021-9673(04)01211-7|10.1016/j.chroma.2004.07.051.
- [150] H. E. Indyk, "Simultaneous liquid chromatographic determination of cholesterol, phytosterols and tocopherols in foods," (in eng), *Analyst*, vol. 115, no. 12, pp. 1525-30, Dec 1990.
 - [151] C. Yuan, Y. Ju, R. Jin, L. Ren, and X. Liu, "Simultaneous HPLC–DAD Analysis of Tocopherols, Phytosterols, and Squalene in Vegetable Oil Deodorizer Distillates," *Chromatographi*, vol. 78, pp. 273-278, 2015, doi: 10.1007/s10337-014-2826-2.
 - [152] A. Gliszczyńska-Swigło and E. Sikorska, "Simple reversed-phase liquid chromatography method for determination of tocopherols in edible plant oils," (in eng), *J Chromatogr A*, vol. 1048, no. 2, pp. 195-8, Sep 2004.
 - [153] A. Yılmaz, "Kimyasal; Analizlerde Metot; Validasyonu Ve Verifikasyonu" *Turklab*, vol. 01.



Tezden Üretilmiş Yayınlar

İletişim Bilgisi: oznur.sucSORAN@tubitak.gov.tr

Makaleler

1. O. Karaoglu, G. Alpdogan, I. S. Ozdemir and E. Ertas, "Solid Phase Extraction of β -sitosterol and α -tocopherol from Sunflower Oil Deodorizer Distillate by Using Desilicated Zeolite," *Grasas y Aceites*, 2020.

Konferans Bildirileri

1. Optimization of Solid-Phase Extraction by Experimental Design Methodology for Seperation of Sterol and Tocopherol in Sunflower Oil Deodorizer Distillate (SuDOD) Using Zeolite as a Novel Sorbent, 8th Black Sea Basin Conference On Analytical Chemistry, 5-11 Mayıs 2018, İstanbul/TURKEY.

2. Synthesis, Characterisation and Application of New Zeolite-Based Sorbents for Solid Phase Extraction, Porous and Powder Materials (PPM 2017), 12-15 Eylül 2017, İzmir/TURKEY.

Projeler

1. Gıda Analizlerine Yönelik Ulusal Bor Türevli Kolon Dolgu Maddesinin Kromatografik Çalışmalar İçin Geliştirilmesi, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) 1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı (Proje No: 215M279).