

**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ EKSTRESİNDEN FLAVAN-3-OL  
BİLEŞİKLERİNİN ADSORPSİYON PROSESİ İLE  
SAFLAŞTIRILMASI VE PROSES OPTİMİZASYONU**

Derya ÖZCAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Temmuz 2008

**Bu tez TÜBİTAK-TOVAG (Proje No: 105O158) tarafından desteklenmiştir.**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Derya Özcan'ın “Üzüm Çekirdeği Ekstresinden Flavan-3-Ol Bileşiklerinin Adsorpsiyon Prosesi İle Saflaştırılması Ve Proses Optimizasyonu” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 17.08.2008 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

<u>Adı-Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. BERRİN BOZAN	.....
Üye : Prof. Dr. METE KOÇKAR	.....
Üye : Prof. Dr. NURAN AY	.....

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ EKSTRESİNDEN FLAVAN-3-OL BİLEŞİKLERİNİN ADSORPSİYON PROSESİ İLE SAFLAŞTIRILMASI VE PROSES OPTİMİZASYONU**

**Derya ÖZCAN**

**Anadolu Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Yard. Doç. Dr. Berrin BOZAN**

**2008, 78 sayfa**

Bu çalışmada üzüm çekirdeğinden polifenolik bileşenlerin adsorpsiyon yöntemi ile izolasyonu amaçlanmış ve bu prosesin optimizasyonu için sıcaklık, başlangıç konsantrasyonu, adsorban tipi, zaman ve akış hızı faktörleri incelenmiştir. Kesikli adsorpsiyonda ile polifenollerin saflaştırılmasında üç farklı adsorban (XAD-7, XAD-16 ve aktif karbon) arasında XAD-7 en etkin adsorban olarak bulunmuştur.

Langmuir ve Freundlich denge izotermi uygulanarak adsorpsiyon işlemini açıklayan uygun model bulunmuştur. Adsorpsiyon parametrelerinin etkileri, cevap yüzey yöntemi ile incelenmiş ve ikinci derece model eşitliği geliştirilmiştir. Son olarak çalışmada adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Sözde birinci mertebe ve sözde ikinci mertebe kinetik modelleri deney verilerine uygulanarak hız sabitleri bulunmuştur. Adsorpsiyon sözde 2. mertebe kinetik modele uyumuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, polimerik reçine, prosiyanidin, flavan-3-ol

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **PURIFICATION OF FLAVAN-3-OL COMPOUNDS FROM GRAPE SEED BY ADSORPTION PROCESS AND THE PROSESS OPTIMISATION**

**Derya ÖZCAN**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Dr. Berrin BOZAN**

**2008, 78 pages**

In this study, isolation of polyphenolic compounds from grape seed by adsorption method was investigated and the parameters for the optimisation of this process, such as temperature, adsorbent type, initial concentration, adsorption time and flow rate were evaluated. XAD-7 was found to be most effective adsorbent for purification of polyphenols among three different adsorbent (XAD-7, XAD-16 and activated carbon) by means of batch adsorption.

Lagmuir and Freundlich isotherms were applied to find out suitable equilibrium isotherms. The effects of adsorption parameters were investigated by response surface methodology and second order model equations were developed. Finally adsorption kinetics and thermodynamics were investigated. The pseudo first-order and second-order kinetic model were applied to experimental data and the rate constant were evaluated. Adsorption process fit well with pseudo second-order kinetic model.

**Keywords:** Adsorption, polimeric resin, procyanidin, flavan-3-ol

## TEŞEKKÜRLER

Tezimin gerçekleşmesi için gerekli ortamı sağlayan, danışmanlığını üstlenerek beni yönlendiren, bilgi, anlayış ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yard. Doç. Dr. Berrin BOZAN'a

Tezin gerçekleştirilmesinde maddi desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a,

Bu tezin oluşumunda büyük katkıları olan, desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Serkan OBAN ve Göksel TOSUN'a

Bugüne kadar, maddi ve manevi desteklerini benden hiç esirgemeyen ve başarımda büyük payları bulunan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Derya ÖZCAN

Temmuz-2008

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜRLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. FENOLİK BİLEŞİKLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. Flavanoller .....	5
2.2. Proantosiyanidinler (Kondense tanenler) .....	6
2.3. Üzüm ve üzüm çekirdeğinde bulunan fenolik bileşikler .....	7
<b>3. ADSORPSİYON</b> .....	<b>9</b>
3.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	10
3.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	11
3.3. Adsorpsiyon Prosesleri .....	12
3.3.1. Kesikli Reaktör Prosesi .....	12
3.3.2. Sabit yataklı kolon prosesi .....	12
3.3.2.1. Sabit yatakta konsantrasyon modeli .....	13
3.3.2.1. Sızıp geçme eğrileri .....	14
3.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	15
3.5. Adsorpsiyon İzotermi .....	17
3.5.1. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi .....	19
3.5.2. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi .....	21
3.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı .....	23
3.7. Çözeltilerden Adsorpsiyon .....	23
3.7.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon .....	24
3.7.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon .....	24
3.8. Adsorpsiyon Kinetiği Ve Termodinamiği .....	25
3.8.1. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	25

3.8.2. Adsorpsiyon Kinetiği .....	26
3.9. Adsorbanlar .....	27
3.9.1. Aktif karbon .....	28
3.9.2. Polimerik Reçineler .....	30
3.9.3. Amberlit XAD reçinelerin özellikleri.....	31
3.10. Adsorpsiyon Uygulamaları.....	33
<b>4. POLİFENOLLERİN ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILAN</b>	
<b>ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>34</b>
<b>5. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>36</b>
5.1. Üzüm Çekirdeğinden Fenolik Maddelerin Çözücü Ekstraksiyonu .....	36
5.2. Polifenollerin Kesikli Adsorpsiyon Prosesi .....	36
5.3. Polifenollerin Sürekli Adsorpsiyon Prosesi .....	38
5.4. Fenolik Bileşen Miktarlarının Belirlenmesi .....	38
5.4.1. Toplam fenolik bileşen (TF) tayini .....	38
5.4.2. Toplam polimerik prosiyanidin (TPP) tayini .....	38
5.4. Cevap Yüzey Yöntemi İle Deney Tasarımı .....	39
<b>6. DENEYSEL BULGULAR .....</b>	<b>41</b>
6.1. Polifenollerin Kesikli Adsorpsiyon Prosesi .....	42
6.1.1. Kullanılan adsorbanların karşılaştırılması.....	42
6.1.2. Adsorpsiyon parametrelerinin polifenollerin Amberlit XAD-7 reçinesine adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	44
6.1.3. Amberlit XAD-7 üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarına izotermilerin uygulanması.....	46
6.1.4. Kesikli Sistemde Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması.....	50
6.2. Sürekli adsorpsiyon çalışmaları.....	55
6.2.1. Sürekli sistemde cevap yüzey yönteminin uygulanması.....	59
6.3. Kesikli Reaktörde Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiği.....	64
6.4. Adsorpsiyon verimleri .....	68
<b>7. SONUÇ TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>70</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Temel flavonoit iskeletinin kimyasal yapısı .....	4
2.2. Kateşin'in kimyasal yapısı .....	5
2.3. Dimerik proantosiyanidinlerin kimyasal yapıları.....	6
3.1. Adsorblanan madde ve adsorplayan katı.....	9
3.2. Sorpsiyon denge tipleri .....	10
3.3. Sabit yatakta konsantrasyon modeli .....	13
3.4. Sızıp geçme eğrisi modeli .....	14
3.5. Dar kütle transfer bölgesi.....	15
3.6. Geniş kütle transfer bölgesi.....	15
3.7. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri .....	18
3.8. Langmuir modelinin grafiksel gösterimi.....	20
3.9. Freundlich modelinin grafiksel gösterimi .....	22
3.10. Çözültiden katı adsorpsiyonunu açıklayan izoterm modeli .....	24
3.11. Şematik Olarak Aktif Karbon Modeli.....	29
3.12. Amberlit XAD-7 Polimerik Reçinesinin Yapısı .....	32
3.13. Amberlit XAD-16 Polimerik Reçinesinin Yapısı .....	33
6.1. 50°C de, 0,5 mg/mL çözültiden zamanla birim adsorban başına adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarları.....	42
6.2. 50°C de, 0,5 mg/mL çözültiden zamanla birim adsorban başına adsorplanan toplam polimerik prosiyanidin miktarları.....	43
6.3. Sabit başlangıç konsantrasyonunda (0,5 mg/mL), sıcaklığın toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	44
6.4. Sabit sıcaklıkta (50°C) konsantrasyonun toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	44
6.5. 25°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi(t=8 sa) .....	46
6.6. 50°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi(t=8 sa) .....	46
6.7. 75°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi (t=8 sa) .....	46



6.8.	25°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Freundlich İzotermi (t= 8sa) .....	47
6.9.	50°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Freundlich İzotermi(t= 8sa) .....	47
6.10.	75°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında İzotermi Freundlich (t= 8sa) .....	47
6.11.	Sıcaklıkla denge konsantrasyonları (Ce, mg/mL) ile Langmuir modelinden elde edilen qe (mg TF/ g reçine) değerlerinin değişimi .....	48
6.12.	Kesikli adsorpsiyonda farklı konsantrasyon, sıcaklık ve zamandaki adsorplanan TF miktarına ait yüzey grafikleri.....	51
6.13.	TF adsorpsiyonu için Cevap Yüzey Modelinden elde edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki doğrusal ilişki .....	52
6.14.	TPP adsorpsiyonu için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki .....	55
6.15.	Akış hızının adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı üzerine etkisi (C <sub>0</sub> =2mg/mL; T=50°C).....	56
6.16.	Sıcaklığın adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı üzerine etkisi (C <sub>0</sub> =2,8mg/ml, F=2 mL/dak).....	57
6.17.	Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı üzerine etkisi (T=50°C, F=3,5 mL/dak).....	58
6.18.	Sürekli adsorpsiyonda TF için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki .....	61
6.19.	Sürekli adsorpsiyon işleminde farklı akış hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki adsorplanan TF miktarına ait yüzey grafikeri .....	63
6.20.	Sürekli adsorpsiyonda TPP için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki .....	64
6.21.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. mertebe adsorpsiyon kinetiği (T=50°C) .....	65
6.22.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. mertebe adsorpsiyon kinetiği (T=50°C) .....	64
6.23.	Farklı sıcaklıklarda 1. mertebe adsorpsiyon kinetiği (0,5mg/mL).....	66
6.24.	Farklı sıcaklıklarda 2. mertebe adsorpsiyon kinetiği (0,5mg/mL).....	66

6.25. $1/T$ ye karşı $\ln K_L$ nin değişim .....	67
--	----

## ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Kateşin ve türevleri .....	5
2.2. Proantosiyanidinlerin yaygın bazı monomerleri .....	6
2.3. Üzüm ( <i>Vitis Vinifera</i> ) Meyvesinde Tanımlanmış Başlıca Fenolik Bileşikler .....	8
3.1. Dağılma sabiti değerleri .....	21
3.2. Amberlit XAD Reçinelerinin Bazı Fiziksel Özellikleri .....	32
5.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorban özellikleri .....	37
5.2. Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler ve seviyeleri .....	39
5.3. Sürekli adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler ve seviyeleri .....	39
5.4. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları için bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu .....	40
5.5. Sürekli adsorpsiyon çalışmaları için bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu .....	40
6.1. 50°C de 0,5 mg/mL çözeltilerden birim adsorban başına adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarları .....	41
6.2. 50°C de 0,5 mg/mL çözeltilerden birim adsorban başına adsorplanan toplam polimerik prosiyanidin miktarları .....	42
6.3. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .....	48
6.4. Deneysel tasarım noktaları ve birim adsorban başına adsorplanan TF ve TPP miktarları .....	49
6.5. Toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi .....	50
6.6. mg TF/g adsorban için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	50
6.7. TF adsorpsiyonu için deneysel verilerin Cevap Yüzey Yönteminden bulunan modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması .....	52
6.8. TPP adsorpsiyonu için ikinci ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi .....	53
6.9. Adsorplanan TPP için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	54

6.10. TPP adsorpsiyonu için deneylerden elde edilen cevapların modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması.....	54
6.11. Farklı akış hızlarında toplam adsorplanan TF miktarları ( $C_0=2\text{mg/mL}$ ; $T=50^\circ\text{C}$ ) .....	56
6.12. Farklı sıcaklıklarda adsorplanan TF miktarları ( $C_0=2,8\text{mg/mL}$ , $F=2\text{ mL/dak}$ ) .....	57
6.13. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan TF ( $T=50^\circ\text{C}$ , $F=3,5\text{ mL/dak}$ ) .....	58
6.14. Sürekli adsorpsiyon işleminde deneysel tasarım noktaları ve kolonda adsorplanan mg TF ve mg TPP miktarları .....	59
6.15. Sürekli adsorpsiyonda toplam fenolik bileşen için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi.....	60
6.16. Sürekli adsorpsiyonda $\text{mgTF/g XAD-7}$ için tahmin edilen regresyon katsayıları .....	60
6.17. Deneylerden elde edilen cevapların modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması.....	61
6.18. Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabitleri.....	66
6.19. İkinci mertebe adsorpsiyon hız sabitleri .....	67
6.20. Üzüm çekirdeği ekstresinden fenolik bileşenlerin XAD-7 reçinesine adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri .....	68
6.21. Kesikli sistem adsorpsiyon verimleri .....	68
6.22. Sürekli sistem adsorpsiyon verimleri .....	69

## SİMGELER VE KISALTMALARA DİZİNİ

$C_0$	: Adsorpsiyon öncesi çözeltilde çözülmüş olan adsorplanan (mg/mL)
$C_e$	: Denge konsantrasyonunu (mg/mL)
CYY	: Cevap yüzey yöntemi
Düz.KO	: Düzeltilmiş kareler ortalaması
Düz.KT	: Düzeltilmiş kareler toplamı
GAC	: Granüle aktif karbon
GAE	: Gallik asit eşdeğeri
$k_1$	: Yalancı birinci derece adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )
$k_2$	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dak)
$K_L$	: Langmuir izotermi adsorpsiyon sabiti(mL/mg)
$K_F$	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
KT	: Kareler toplamı
n	: Heterojenlik faktörünü
qe	: Denge anında birim adsorban başına adsorplanan (mg/g adsorban)
qt	: t zamanda birim adsorban başına adsorplanan (mg/g adsorban)
Qm	: Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi
$R_L$	: Boyutsuz dağılma sabiti
SD	: Serbestlik derecesi
SDVB	: Sitiren divinilbenzen
TF	: Toplam fenolik bileşen
TPP	: Toplam polimerik prosiyanidin
V	: Çözeltinin hacmi (mL)
W	: Adsorban miktarı(g)
$\Delta H$	: Entalpi değişimi (J/mol)
$\Delta S$	: Entropi değişimi (J/molK)
$\Delta G$	: Serbest enerji değişimi (J mol <sup>-1</sup> )

## 1.GİRİŞ

Fenolik bileşikler bitkisel gıdalarda ve içeceklerde bulunan biyoaktif bileşiklerdir. Son yıllarda, fenolik bileşiklerin sahip oldukları potansiyel antioksidan aktiviteleri ile insan sağlığını etkileyen koroner kalp hastalıkları, bazı kanser çeşitlerine karşı koruyucu etki göstermeleri nedeniyle dikkat çekmiştir (Nehirel ve ark., 1999).

Bitkilerin ikincil metabolizma ürünlerinin önemli bir kısmını oluşturan bu tür bileşikler ve çok sayıda değişik bileşeni içeren bir grubu temsil eder. Bu bileşikler bitkilerde oluşabilecek hasarlara karşı savunma mekanizmasının bir yanıtı olarak üretilirler (Nehirel ve ark., 1999).

Üzüm çekirdeği fenolik bileşiklerin önemli bir grubu olan monomerik (kateşin, epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin, epikateşin-3-0-gallat) ve polimerik (prosiyanidin dimer, oligomer ve polimer) flavan-3-ol bileşiklerince zengindir. Bu bileşiklerin özellikle yaşlanmayı geciktirici, iltihap önleyici, anti kanserojen, anti-mutajenik ve düşük yoğunluklu lipoprotein oksidasyonunu engelleyici etkisi dolayısıyla, üzüm çekirdeği, gıda ve nütrosötik endüstrisinin ilgisini çekmiştir (Shahidi ve Nacz, 2003). Son yıllarda üzüm çekirdeği ekstresini veya fenolik bileşiklerince zenginleştirilmiş ürünlerini içeren çeşitli formlarda (toz, tablet, şurup) sağlık destekleyici ürünler nütrosötik ürün pazarında önemli ölçüde yer bulmakta, gıda maddelerine katılarak fonksiyonel gıda olarak tüketiciye sunulmaktadır.

Bu tür kullanım alanları ve daha yeni alanlarda kullanımı sağlamak için fenolik bileşikleri içeren kaynakların açığa çıkarılması, elde edilmesi, saflaştırılması, özelliklerinin belirlenmesi amacıyla birçok çalışma yapılmış ve yöntemler geliştirilmiştir.

Fenolik maddeleri zenginleştirmede kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de adsorpsiyondur. Adsorpsiyon işlemi, istenen ayırım ve saflaştırma işlemlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanımı günden güne artmaktadır. Adsorpsiyon yönteminde esas olan moleküllerin adsorban üzerine tutunmasıdır. Moleküllerin ağırlık, şekil ve polaritelerindeki farklılıklar bazı moleküllerin yüzeyde diğerlerinden daha güçlü tutunmasına sebep olduğu veya gözeneklerin

daha büyük molekülleri kabul etmekte küçük kalmalarında dolayı ayrılma oluşur. Konsantre veya nerdeyse saf formda bir adsorplanan elde etmek için ise desorpsiyon gerçekleştirilir (Harborne, 1989). Adsorpsiyon yöntemi zenginleştirme sürecini kısaltması, istenilen madde grubu için seçici olabilmesi, analitik ve endüstriyel ölçekte kolay uygulanabilmesi ve ekonomik bir yöntem olması nedeniyle tercih edilmektedir.

Bu çalışmada, *Vitis vinifera* L. (üzüm) çekirdeği içeriğindeki fenolik bileşikler kesikli adsorpsiyon ve dolgulu kolon yöntemleri kullanılarak adsorbe edilmiş ve başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, zaman, adsorban tipi parametrelerinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorbe edilen polimerik flavan-3-ol bileşiklerinin miktarı üzerine etkileri incelenmiş, yüzey cevap metodu ile etkili parametrelerin fenolik bileşiklerin adsorpsiyonu optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiş, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir.

## 2. FENOLİK BİLEŞİKLER

Fenolik bileşikler, bitkilerin ikincil metabolizma ürünlerinin önemli bir kısmını oluşturan ve çok sayıda değişik bileşeni içeren bir grubu temsil eder. Bu bileşikler bitkilerde oluşabilecek hasarlara karşı savunma mekanizmasının bir yanıtı olarak üretilirler. Benzen halkası içeren organik maddeler genel olarak “fenolik bileşikler” olarak bilinmektedir. Fenol adıyla bilinen hidroksibenzen bir başka deyişle bir adet hidroksil grubu içeren benzen, fenolik bileşiklerin en basit şeklidir. Diğer tüm fenolik bileşikler hidroksibenzenden türemiştir (Nehirel ve ark., 1999). Kimyasal yapılarında bulunan hidroksil iyonu ve pozisyonu ile polimerleşme dercesine göre basit fenolik asitlerden, flavonoidlere, kompleks prosiyanidinlere kadar çok sayıda grubu içermektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda bitkilerde yaygın olarak bulunan fenolik bileşikleri içeren gıdaların tüketilmesiyle sağlık üzerine olumlu etkileri olduğu gözlenmiş ve bu bileşikler üzerine yapılan bilimsel çalışmalar hız kazanmıştır. Bu bileşiklerin en önemli özelliklerinden biri antioksidan etkiye sahip olmalarıdır. Antioksidan etki, fenol halkasına bağlı hidroksil iyonu sayısı arttıkça artmakta aynı bileşik içinde bağlı bulunduğu konuma göre, meta, -orto-, para sırası ile yükselmektedir (Borazan, 2007).

Bitkiler aleminde yaygın olarak bulunan fenolik asitler genellikle glikozitlerin ya da organik asitlerin esterleri halinde proteinlere veya hücre duvarı polimerlerine bağlı olarak bulunurlar. Sadece küçük bir grubu doğada serbest halde bulunmaktadır. Bu tip bileşiklerin gıdalarda bulunması besinlerin stabilitesini, rengini, kokusunu, besin değerini ve kalitesini etkilemektedir. Fenolik asitler temel olarak, hidroksibenzoik asit ve hidroksisinnamik asit türevlerinden oluşmaktadır (Hurst, 2002). Fenolik bileşiklerin en önemli gruplarından biri de flavonoidlerdir. Flavonoidler çoğunlukla meyvelerde sebzelerde ve tahıllarda bulunan bitki polifenolleridir. Bunlar çiçeklerin, meyvelerin ve bazen de yaprakların renklerinden sorumludur (Hurst, 2002).

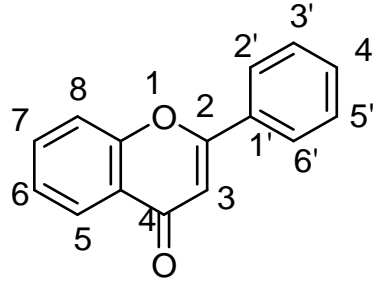
Flavonoid kelimesi Latince sarı anlamında olan flavus kelimesinden gelir ve başlangıçta sadece sarı renkli flavon çekirdekli bileşen gruplarını içerir. Bugün bu terim, renksiz (flavan-3-ol) den az renkli (flavanon) bitkilerde yaygın bulunan



kırmızı ve mavi antosiyaninler gibi bileşenleri içeren daha geniş kapsamda kullanılır (Söylemezoğlu, 2003).

Flavonoitlerin en önemli özelliklerinden biri bitkileri renklendirmesidir. Kırmızı/mavimsi renk antosiyaninlerden kaynaklanırken, flavonoitler bitkiye beyaz ve sarı renk verirler. Diğer fonksiyonları ise bitkileri güneşin UV radyasyonundan, parazit saldırılarından koruması, bazı enzim reaksiyonlarını düzenlemesi ve koku gibi özellikleri sağlamasıdır (Söylemezoğlu, 2003).

Flavonoitler doğal olarak elde edilen, flavan çekirdeğinde  $C_6-C_3-C_6$  konfügurasyonuna bağlı bir grup bitki bileşenidir (Şekil 2.1). Flavan yapısı üç fenolik halkadan oluşur. A, B ve C çeşitli bağlı gruplar halkadaki pozisyonlarına göre numaralandırılırlar. Flavonoidlerin baskın grupları meyvelerde bulunan antosiyanidinler, flavonoller, flavan-3-ol'ler (kateşin ve türevleri) ve flavan-3,4-dioller (prosiyanidinler) dir. Çoğu antosiyanidinler ve flavonoller bitkilerde glikozitler halinde bulunur. Glikozitler flavonoid biriminden (aglikon) ve bir veya iki monosakkaritlerden oluşurlar. Antosiyanidinler için en yaygın bağlı gruplar flavan yapısının 3 ve 5 pozisyonunda bulunurlar ve 3 pozisyonu flavonoller içindir (Söylemezoğlu, 2003).

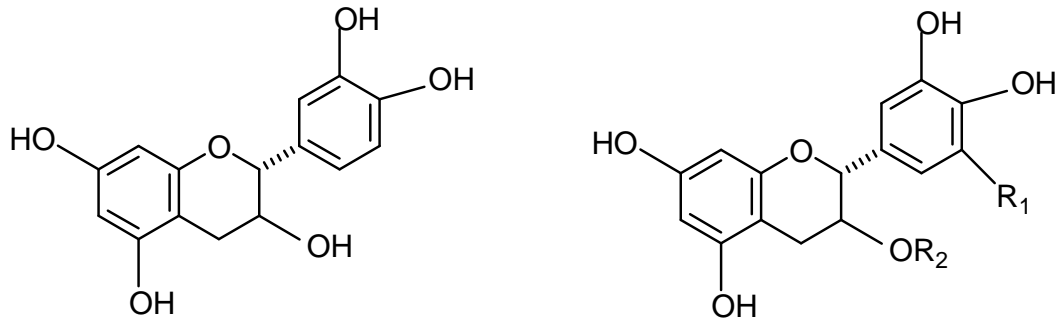


Şekil 2.1. Temel flavonoit iskeletinin kimyasal yapısı

## 2.1. Flavanoller

Flavanoller 3 pozisyonunda bir hidroksil grup ile flavan-3-ol veya kateşin olarak da tanımlanır. Flavan-3-ol'ler proantosiyandinlerin monomerik birimleridir. Bu bileşenler asimetrik iki karbon atomuna sahiptir ( $C_2$  ve  $C_3$ ), her flavan-3-ol molekülünde dört izomer bulunur. Flavan-3-oller çoğunlukla üzüm ve taneli meyvelerde oluşur ve (+)-kateşin, (-)-epikateşin ayrıca gallokateşin ve epigallokateşin olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.2 ve Çizelge 2.1). Flavan-3,4-

dioller üç asimetrik karbon atomuna ve sekiz izomere sahiptir. Daha yaygın olan Monomerik flavan-3,4-dioller lökoantosiyandinler olarak da adlandırılır, çünkü asidik ortamda ısıtıldıktan sonra antosiyanine dönüşürler. Flavan-3-oller kolayca oligomerik prosiyanidinlere (OPCs) (veya proantosiyandin) ve polimerik bileşenlere kondense olurlar. Dimerik prosiyanidinler B serisi trimerik prosiyanidinler C serisi prosiyanidinler olarak da tanımlanır. Kondense tanenler 7–16 arası polimerizasyon derecesine sahip olabilirler (Söylemezoğlu, 2003)



Şekil 2.2. Kateşin'in kimyasal yapısı

Çizelge 2.1. Kateşin ve türevleri

Kateşin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
(-)-Epikateşin (EC)	H	H
(-)-Epigallokateşin (EGC)	OH	H
(-)-Epikateşin-3-gallat (ECG)	H	Gall
(-)-Epigallokateşin-3-gallat (EGCG)	OH	Gall

## 2.2. Proantosiyandinler (Kondense tanenler)

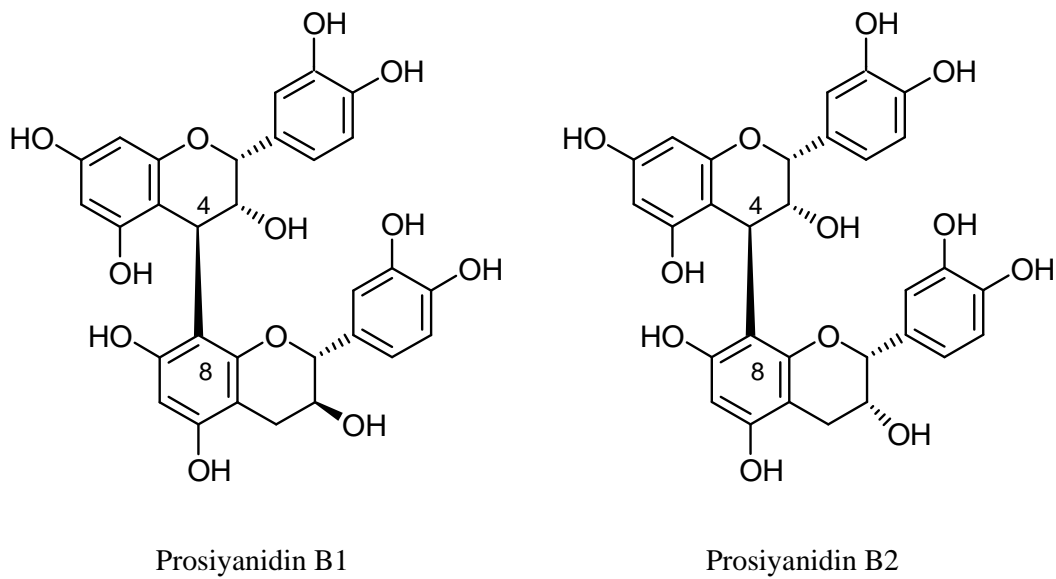
Bitki tanenleri fenolik metabolitlerin en önemli gruplarından biridir. Kondense tanenler (Proantosiyandinler=prosiyanidinler) karbon-karbon bağlarıyla bağlı polihidroksi flavan-3-ol oligomer ve polimer gruplarını içerir (Shaidi, 1995). Karbonhidratlar ve proteinler ile güçlü kompleks oluşturma yeteneğine sahip bu yapıların molekül ağırlıkları yüksektir. Bitkilerde tanenler iki büyük gruptan oluşmaktadır; hidrolizlenebilir ve kondense tanenler (Harborne, 1989).

Proantosiyandinler meyve ve sebzelerde renk ve tat üzerine etkilidirler. Proantosiyandinlerin zincir uzunluğu kısa ve renksizdirler. Zincir uzunluğu arttıkça sarıdan kahverengiye doğru değişen bir renk alırlar. Meyvelerdeki acı ve buruk tat, prosiyanidinlerin molekül ağırlığına göre değişmektedir. Yaygın bazı monomerler Çizelge 2.2’de verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Proantosiyandinlerin yaygın bazı monomerleri

İsim	İlişkili Proantosiyandin
Afzeleşin	Propelargonidin
Epiafzeleşin	Propelargonidin
Kateşin	Prosiyanidin
Epikateşin	Prosiyanidin
Gallokateşin	Prodelfinidin
Epigallokateşin	Prodelfinidin

En basit proantosiyandinler dimeriktir ve en yaygın dördü 4→8 bağlı dimerleri olan epikateşin-(4β→8)-kateşin (prosiyanidin B1), epikateşin-(4β→8)-epikateşin (prosiyanidin B2) (Şekil 2.3), kateşin-(4α→8)-kateşin (prosiyanidin B3), kateşin-(4α→8)-epikateşin (prosiyanidin B4) dir (Harborne, 1989).



**Şekil 2.3.** Dimerik proantosiyandinlerin kimyasal yapıları

### 2.3. Üzüm ve üzüm çekirdeğinde bulunan fenolik bileşikler

Bağcılık ve üzümçülük en eski tarım faaliyetlerinin başındadır. Çeşitli şekillerde kullanım yeri bulan kültür üzümü, binlerce yıl süren doğal ve daha sonraları planlı bir seleksiyonla, yabani asmadan meydana gelmiştir (Taşkaya, 2003). Siyah üzüm Botanik terminolojide *Vitis vinifera* olarak adlandırılmıştır. Ayrıca yıllık odunsu üzüm asması olarak da tanımlanır ve Asya'ya özgüdür. Daha sonraları, Avrupa ve diğer ülkelerde tanınmış ve kültürel yapı içerisine girmiştir (Kağa, 2007).

Siyah üzümün özellikle meyveleri kullanılarak yapılan ilaçlar, geleneksel tıpta yüzyıllarca kullanılmıştır. Eski çağlarda; üzüm çekirdeğinden yapılan yağın; laksatif, antiasit, safra üretimini artırıcı özellikleri bilinmekle birlikte yanık ve ağrısız ülserlere karşı da yararlı olduğu belirlenmiştir (Kağa, 2007).

Birçok çalışmada üzümün büyük miktarda fenolik bileşik içerdiğine dikkat çekilmiştir. Bu bileşiklerin birçoğunun kolesterolü düşürdüğü, kronik kalp hastalıklarını azalttığı gözlenmiştir (Weinsetel, 2006).

Ayrıca astım, kan hastalıkları, göz hastalıkları, ateş, sarılık ve boğaz ağrısında ilaç olarak kullanıldığı belirtilmektedir. Lübnan'da yaşayan insanlar üzümü; ateş, sinirlilik, karaciğer hastalıkları ile çiçek hastalığında ve tüberküloz tedavisinde kullanmışlardır. Ayrıca siyah üzümünden yapılan kırmızı şarap değişik ağrılarda analjezik olarak kullanılmıştır (Kağa, 2007). Siyah üzümün farmakolojik etkileri İngiliz ve Amerika farmakopelerinde tanımlanmış ve içerisinde bulunan proantosiyanidinlerin vasküler bozuklukların tedavisinde etkinliklerinin oldukları yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Üzüm çekirdeği içindeki biyoaktif antioksidan proantosiyanidinleri içeren özel farmosötik ürünler, başta Fransa olmak üzere, Avrupa'da, venöz-lenfatik yetmezlik ve periferik kapiller permeabilite artışı gibi mikrosirkülasyon bozukluklarının tedavisinde kullanılmaktadır (Kağa, 2007). Üzüm çekirdeği antimikrobiyal etkisi nedeniyle gıda bozulmalarına karşı da kullanılmaktadır (Weinsetel, 2006).

Üzüm, sahip olduğu zengin fenolik bileşiklerinden ve antioksidan aktivitesinden dolayı nütrosötik ürün pazarında önemli bir yere sahiptir. Üzümün antioksidan aktivitesi, fenolik bileşiklerin konsantrasyonu ve kompozisyonu

(antosiyenin, flavonoller, flavan-3-ol'ler gibi) ile değişmektedir. Üzümlerde fenolik bileşiklerin miktarları, çeşitli genetik, çevresel ve kültürel faktörlere bağlıdır. Üzümün fenolik kompozisyonu, fenolik bileşiklerin glikozidaz ile glikozitlerin hidrolizi, fenol oksidaz ile fenollerin oksitlenmesi ve serbest fenollerin polimerleşmesi gibi kimyasal ve enzimatik değişikliklerinin gerçekleştiği, olgunlaşmanın farklı aşamalarına göre değişebilmektedir (Doshi ve ark., 2006).

Siyah üzümün polifenollerinin %65'i çekirdeğinde, %22'si sapında, %12'si kabuğunda ve %1'i ise meyve özünde bulunmaktadır (Kağa, 2007).

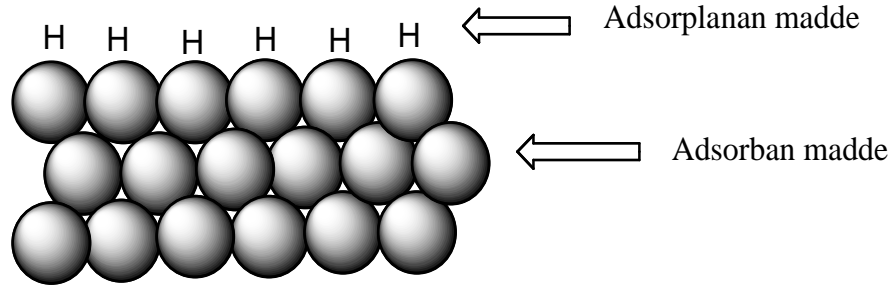
Üzüm çekirdeği özellikle tanenler açısından zengindir. Üzüm çekirdeği %90 proantosiyanidin içeriği ile çeşitli yiyecek ve içecekler de kullanılmaktadır. Üzüm çekirdeği antimikrobiyal etkisi nedeniyle gıda bozulmalarına karşı da kullanılmaktadır (Weinsetel, 2006). Siyah üzümde bol bulunan başlıca fenolik bileşikler, fenolik asit, flavonoidler, antiosiyaninler, proantosiyanidinlerdir (Kağa, 2007). Üzümde tanımlanmış fenolik bileşikler Çizelge 2.3. de verilmiştir.

**Çizelge 2.3.** Üzüm (*Vitis Vinifera*) Meyvesinde Tanımlanmış Başlıca Fenolik Bileşikler (Shahidi, 2003).

Fenolik Asitler	p-hidroksibenzoik; o-hidroksibenzoik; salisilik; gallik; sinamik; p-kumarolartarik; kafeoltartarik; ferulolartarik; p-kumarol glukoz; ferulolglukoz; koutarik asitin glukoz esteri
Antosiyaninler	Siyanidin 3-glukozit; Siyanidin 3-asetilglukozit; Siyanidin -3-p-kumarilglukozit; peonidin 3-glukozit; peonidin 3-asetilglukozit; peonidin 3-p-kumarilglukozit; peonidin 3-kafeilglukozit; delfinidin 3-glukozit; delfinidin -asetilglukozit; delfinidin 3-p-kumarilglukozit; petunidin 3-glukozit; petunidin 3-p kumarilglukozit; malvidin 3-glukozit; malvidin 3-asetilglukozit; malvidin 3-p-kumarilglukozit; malvidin 3-kafeglukozit; malvidin 3-glukozit; malvidin 3-asetilglukozit; malvidin 3-p-kumarilglukozit; malvidin 3-kafeilglukozit
Flavonoller	Kamferol 3-glukozit; kersetin 3-glukozit
Flavan-3-oller ve tannenler	(+) kateşin; (-) epikateşin; (+) epigallokateşin; epikateşin-3-O-gallat; prosiyanidin B1, B2, B3, B4, C1, C2, kondanse tannenlerin polimerik formları
Flavanoller	Dihidrokersetin 3-rhamnosit; dihidrokaempferol 3-rhamnosit

### 3. ADSORPSİYON

Atom, iyon veya moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon denir (Sarıkaya, 2004). Adsorpsiyon prosesi, bir maddenin bir fazdan diğer bir faz üzerine birikmesi veya konsantre edilmesi şeklindeki ayırım işlemini içerir. Adsorplayan faz adsorban, yüzeyde biriken ise adsorplanan fazdır (Şekil 3.1). Adsorpsiyon olayında meydana gelen kütle aktarımı ters yönde olursa yani katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru geçiş oluşursa bu olay desorpsiyon adını alır. (Tien, 1994; Slejko, 1985).

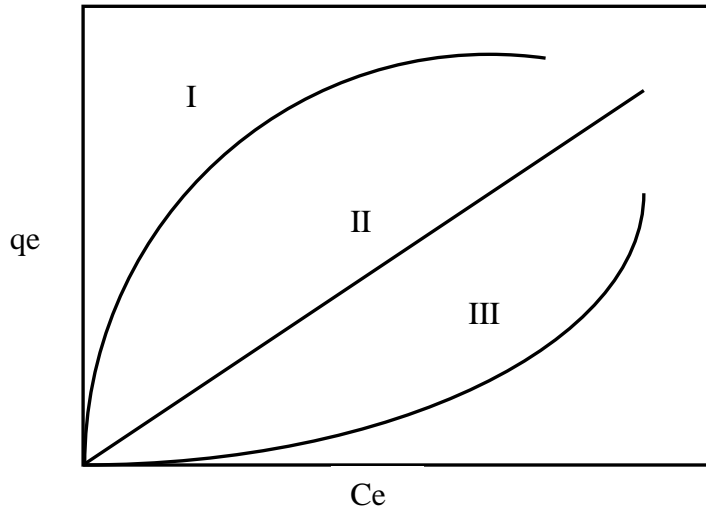


Şekil 3.1. Adsorblanan madde ve adsorplayan katı

Adsorpsiyon prosesinin istenilen ayırım ve saflaştırma işlemlerini gerçekleştirmek amacıyla kullanımı artmaktadır. Bir adsorpsiyon prosesinin temeli katı gözenekli bir ortamdır. Gözenekli katı çok kullanışlıdır. Çünkü yüksek adsorpsiyon kapasitesinin gerçekleşeceği kadar geniş yüzey alanı ve gereği kadar mikrogözenek hacmi sağlar. Adsorpsiyon öncelikle, bu gözeneklerin duvarlarında veya partikül içindeki boşluklarda gerçekleşir. Moleküllerin ağırlık, şekil ve polaritelerindeki farklılıklar bazı moleküllerin yüzeyde diğerlerinden daha güçlü tutunmasına sebep olduğu veya gözeneklerin daha büyük molekülleri kabul etmekte küçük kaldıklarından dolayı ayrılma oluşur. Adsorplanan maddeyi konsantre veya saf formda elde etmek için genellikle desorpsiyon işlemi gereklidir (Smith ve ark., 2005).

Adsorpsiyon, absorpsiyon olayından farklıdır çünkü absorpsiyonda madde bir fazdan diğer bir içine çözünen gibi geçer. Sorpsiyon terimi ise genel tanımıyla her iki olayı da kapsar. Sorpsiyon olayları arasındaki farklılıklar Şekil 3.2'de

gösterilmiştir. Burada  $C_e$  denge durumunda çözeltide kalan madde konsantrasyonu,  $q_e$  ise birim adsorban başına adsorplanan madde miktarıdır. Şekil 3.2’de eğri I ve III doğrusal olmayan adsorpsiyon tiplerini II ise doğrusal bir modeli göstermektedir. Burada eğri I uygun bir adsorpsiyon modelidir, eğri II hem adsorpsiyon hem absorpsiyon olaylarının gerçekleştiği bir modeli temsil ederken eğri III uygun olmayan adsorpsiyon modelini temsil etmektedir (Slejko, 1985).



Şekil 3.2. Sorpsiyon denge tipleri

İki tür adsorpsiyon vardır; Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile adsorplayıcı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan ile adsorplayıcı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır (Sarıkaya, 2004).

### 3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Moleküller ve atomlar yüzeylere iki yolla tutunabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda, tutunan ile tutan arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkilidir fakat zayıf etkileşimlerdir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yoğunlaşma entalpisiyle aynı mertebededir.

Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır (Atkins, 2001).

### 3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon da elektrostatik kuvvetlere dayanır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplanan ile adsorban arasındaki çekim daha kuvvetlidir (Şahin, 2003). Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye yapışırlar ve adsorban yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar (Atkins, 2001). Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şu şekilde yapılabilir;

1. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayına, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan kuvvetlere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.
2. Adsorpsiyon ısısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.
3. Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı adsorplanan ikilisi arsında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. Bu olay ikili sistemin türüne bağlıdır.
4. Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktifleşme enerjisi belirler.
5. Sıcaklık artıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.
6. Fiziksel adsorpsiyon en fazla tek moleküllü veya çok moleküllü tabaka şeklinde gerçekleşebilir.
7. Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşir. Adsorplanan madde adsorban yüzeyini işgal etmeye eğilimlidir, fakat bu desorpsiyon ile engellenmiştir.



Desorpsiyon adsorpsiyon karşıtı bir srectir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığının yükseltilip basıncın düşürülmesi kolayca desorplanabilir. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ile tekrar kazanılması için sistemlerde tercih edilmektedir (Erdoğan, 2005).

### **3.3. Adsorpsiyon Prosesleri**

#### **3.3.1. Kesikli reaktör prosesi**

Bir adsorbanın kesikli srecte kullanılması işlemi oldukça kolaylaştırır. Buna rağmen en etkisiz ve en seyrek kullanılan yöntemdir. Kesikli sreclerde adsorban ve adsorplanacak madde çözeltisi uygun bir reaksiyon kabına koyulur. Kütle transferini kolaylaştırmak için belirlenen süre boyunca karıştırılır veya çalkalanır. Bu sayede reaktörün her yerinde çözelti konsantrasyonu aynıdır ve zamanla azalır. Belirlenen süre sonunda çözünen derişimi istenilen seviyeye düşmüş ise adsorban madde ve çözelti filtrasyon, santrifüj veya dekantasyon yöntemleri ile birbirinden ayrılır. Bunun yanı sıra reaktör sistemleri yapılmak istenen uygulamaya göre çeşitli Şekillerde bağlanarak çoklu sistemler oluşturulabilir (Slejko, 1985).

#### **3.3.2. Sabit yataklı kolon prosesi**

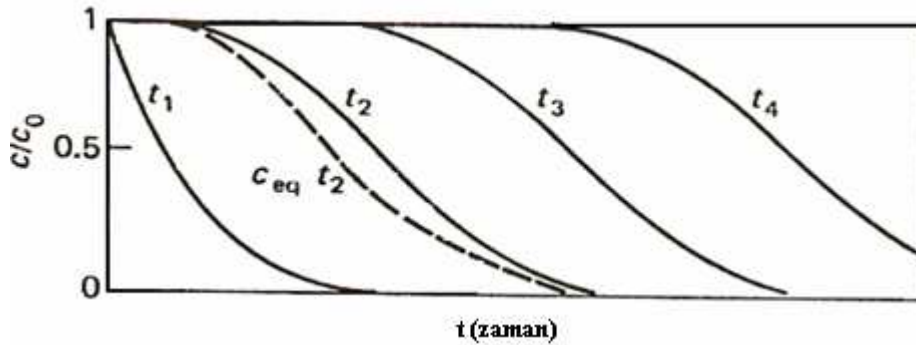
Pek çok sürekli akım adsorpsiyon düzenekleri sabit yataklı adsorpsiyon kolonlarında gerçekleştirilir. Sabit yataklı adsorplayıcılar tek kolon veya daha fazla kolon serileri halinde bulunabilir. Bu kolonlar aşağıya veya yukarıya doğru akışlı olarak çalıştırılır. Aşağıya doğru akışlı olan düzenekte adsorpsiyon daha etkilidir.

Sabit yataklı kolonda sıvı, dolgu maddelerinin yüzeyini bir film Şeklinde kaplayarak akar ve gaz ise geriye kalan boşluktan dışarı çıkar. Dolgu maddelerini kaplayan bu sıvı film kalınlığının ihmal edilebileceği ve sıvının tüm dolgu maddesi yüzeyini ıslattığı varsayımları yapılırsa dolgu maddesi yüzey alanın yaklaşık sıvı-gaz ara yüzeyi ile aynı olduğu kabul edilebilmektedir (Slejko, 1985).

### 3.3.2.1. Sabit yatakta konsantrasyon modeli

Sabit yatak adsorpsiyonunda, sıvı fazın konsantrasyonu ve katı fazın konsantrasyonu yatak içindeki pozisyonuyla zamanla değişir. Öncelikle, kütle transferinin büyük bir kısmı sıvının adsorbanla karşılaştığı ilk yer olan yatağın giriş yolu yanında gerçekleşir. Eğer katı başlangıçta hiç adsorblanan madde içermiyorsa, yatağın dibine varmadan önce sıvının konsantrasyonu uzunluk boyunca 0'a düşer. Bu konsantrasyon profili Şekil 3.3 de  $t_1$  eğrisiyle gösterilmiştir.  $C/C_0$  sıvı konsantrasyonunun beslemedekiyle ilişkisini verir. Bir süre sonra, giriş yolu yanındaki katı doygunluğa ulaşır ve kütle aktarımının çoğunluğu giriş yolundan ileride gerçekleşmiş olur. Konsantrasyon gradienti  $t_2$  eğrisinde gösterildiği gibi S deki gibi belirlenir. Büyük konsantrasyon değişikliğinin olduğu bölgeye 'kütle aktarım bölgesi' denir ve sınırlar  $C/C_0$  0.95-0.05 değerleri olacak şekilde alınır. Zamanla, kütle aktarım bölgesi  $t_1$  ve  $t_4$ 'te gösterildiği gibi yatağın aşağısına hareket eder. Benzer profil katı üzerine adsorplanan madde için de çizilebilir.

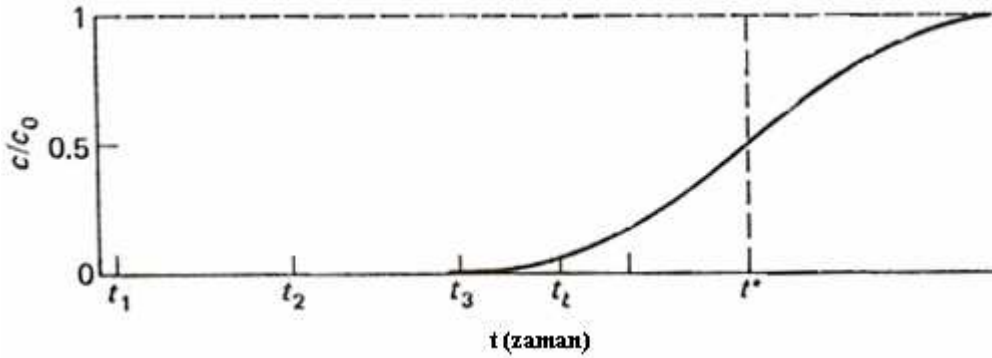
Katının gerçek konsantrasyon modeli yerine  $t_2$  zamanı için katıyla dengede olan sıvı fazın konsantrasyonu vurgu çizgisi (kesikli çizgi) ile gösterilmiştir. Bu konsantrasyon her zaman gerçek sıvı konsantrasyonundan daha küçük olmalıdır. Konsantrasyon profilinin dikleştiği, kütle transferinin hızlandığı yerde, konsantrasyon farkı ve sürtünme kuvveti büyük olur (Smith ve ark., 2005).



Şekil 3.3. Sabit yatakta konsantrasyon modeli

### 3.3.2.2. Sızıp geçme eğrileri

Bazı sabit yataklar Şekil 3.4 'deki gibi profil ölçümüne izin veren iç problara sahiptirler. Bununla birlikte, bu profiller önceden belirlenebilir ve yataktan sıvı ayrılması ile zaman ve konsantrasyon eğrisinin hesaplanması için kullanılabilir. Şekil 3.4'de gösterilen bu eğri sızma eğrisi olarak adlandırılır. Bu şekilde  $t_1$  ve  $t_2$  zamanlarında konsantrasyon çıkışı neredeyse 0'dır. Konsantrasyon bazı kısıtlı izin verilebilen değerlere veya kırılma noktasına ulaştığında akım durdurulur veya yeni adsorban yatağa çevrilir. Kırılma noktası daha çok 0.05 veya 0.1 konsantrasyon değerlerinde görülür ve sıvı işleminin sadece son parçası bu yüksek konsantrasyona sahip olduğunda, çözücü konsantrasyon başlangıçtan kırılma noktasının 0.99 veya daha büyük olduğu değerdeki yere taşınır.



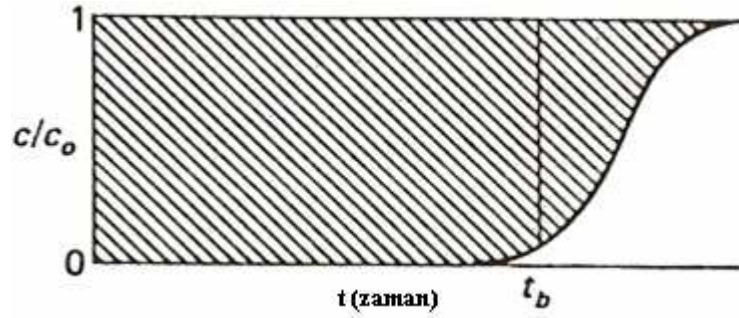
Şekil 3.4. Sızıp geçme eğrisi modeli

Eğer adsorpsiyon kırılma noktasından ileride devam ederse, konsantrasyon Şekil 3.5'de gösterildiği gibi hızlıca 0.5 civarına yükselir ve sonra daha yavaş olarak 1 değerine ulaşır. Bu S şeklindeki eğri iç konsantrasyon profiline benzemektedir ve simetriktir. Adsorplanan miktar, ideal adsorpsiyon zamanındaki dik sızıp geçme eğrisi için  $t$  noktasında vurgu çizgisinin solunda kalan üçgenin alanıdır.

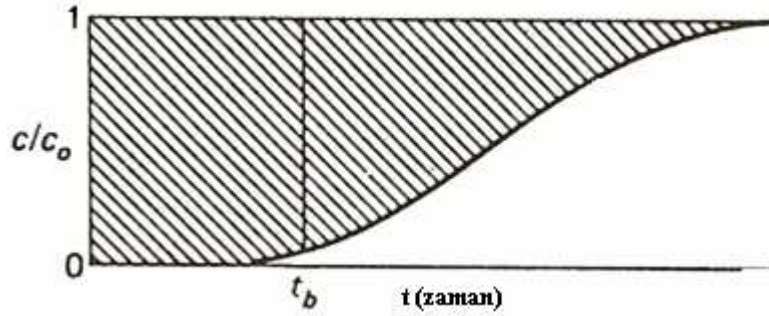
Simetrik eğri için,  $t_b$ ;  $C/C_0$ 'ın 0.5'e ulaştığı andaki zamandır. Yataktan ileri doğru olan adsorpsiyon hareketi ve proses üzerindeki değişkenlerin etkileri basit madde dengesi ile bulunabilir.

Kütle transfer bölgesi neredeyse yatak uzunluğu kadar olduğu zaman, sızıp geçme eğrisi Şekil 3.5 de gösterildiği üzere büyük bir genişleme gösterecektir ve

yatak kapasitesinin yarıdan daha azı kullanılmış olacaktır. Dar kütle transfer bölgesi adsorbanın kullanımını etkili hale getirmek ve rejenerasyonda enerji maliyetini düşürmek için istenilen bir durumdur. Kütle transfer direncinin ve eksenel yayılmanın olmadığı ideal durumda, kütle transfer bölgesi bölünemeyecek kadar küçük genişlikte olacaktır ve tüm katı tamamen doyurulduğunda sızıp geçme eğrisi 0'dan 1'e dikey bir çizgi halini alacaktır.



Şekil 3.5. Dar kütle transfer bölgesi



Şekil 3.6. Geniş kütle transfer bölgesi

Kütle transfer bölgesinin genişliği, kütle transfer hızı, akış hızı ve denge eğrisinin şekline bağlıdır. Bu bölgenin genişliği ve konsantrasyon profilini oluşturabilme metodları yayınlanmıştır, ama uzunluk hesaplamalarına ihtiyaç duyulacaktır ve kütle transfer korelasyonlarındaki belirsizliklerden dolayı sonuçlar yanlış çıkabilmektedir (Smith ve ark., 2005).

### 3.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanın yapısı adsorplanacak maddenin

büyükliğini ve konumunu belirler. Genellikle moleküler büyüklük iki nedenle önemlidir. Birincisi organik moleküllerde moleküler büyüklük arttıkça adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü düşer ve bu durumda adsorplanacak madde suya göre katı yüzeye daha fazla yatkınlık göstereceğinden katı yüzey üzerine adsorpsiyon eğilimi artar. İkinci neden ise moleküler büyüklüğün çok büyük olması durumunda adsorpsiyon olayının engellenmesidir, çünkü büyük moleküller adsorbanın gözeneklerinden geçemez ve adsorpsiyon verimi düşer. Ayrıca büyük moleküller çözeltide çok yavaş difüze olacağından denge konumuna ulaşmak zorlaşır (Slejko, 1985).

Adsorbanın adsorpsiyon sırasında göstereceği etkileşimde adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük bir önem taşır. Kimyasal özellikler adsorban yüzeyinin iyonizasyonunu ve fonksiyonel gruplarının tiplerinin çözelti ile etkileşimini içerir. Moleküler yapı; adsorbanın çözünürlüğünü, adsorpsiyon enerjisini, bir molekülün hangi kuvvetlerle adsorban üzerinde tutulacağını belirler ve molekülün sıvı içerisindeki difüzyon hızını etkiler. Adsorban yüzeyinde iyonize veya aktif fonksiyonel grupların bulunması kimyasal adsorpsiyon reaksiyonlarına neden olur (Slejko, 1985).

Adsorbanın fiziksel özellikleri de kimyasal özellikleri kadar önemlidir. Bu özellikler özellikle adsorban şekline ve çoğunlukla yüzey alanının yapısal özelliklerine bağlıdır. Adsorbanlar uygulamalara göre granül, partikül veya toz halinde bulunabilir. Adsorban ne kadar küçük parçalar halinde bulunursa yüzey alanı o derece artar, dolayısıyla adsorpsiyon yeteneği de artar. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon verimi için genellikle toz haline getirilmiş katı adsorbanlar kullanılır. Yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü, adsorplanan molekül büyüklüğünü ve adsorplanan madde miktarını doğrudan etkilediğinden önemlidir (Slejko, 1985).

Adsorpsiyon adsorplanan ve adsorbanın özelliklerinin yanı sıra, çözeltinin ilk pH'ına, adsorplanan maddenin konsantrasyonuna, karıştırma hızına, etkileşim zamanına, sıcaklığa, basınca ve hacme de bağlıdır.

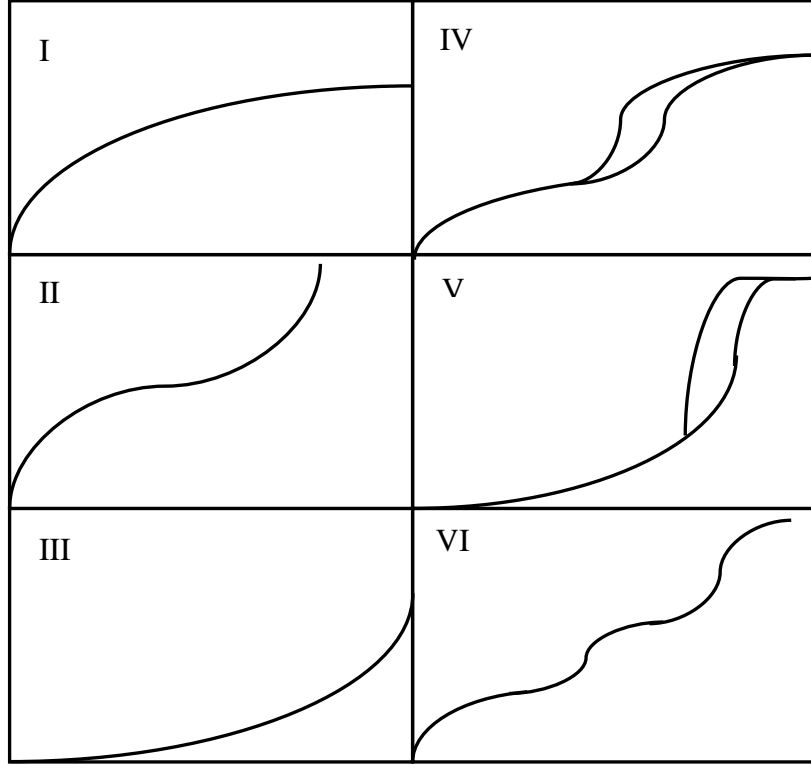
Sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde iki önemli etkisi vardır. Biri adsorpsiyon veriminin sıcaklık ile azalmasıdır. Bunun nedeni adsorpsiyon ile çözünürlüğün ilişkili olmasıdır, sıcaklık çözünürlüğü etkilediğinde adsorpsiyon verimi de

etkilenmektedir. İkincisi ise kaynama noktasıdır. Kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyonda artar. Bunun nedeni de kaynama noktası yüksek olan bir sıvı molekülünün, kaynama noktası daha düşük bir sıvı molekülünden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetine sahip olmasıdır.

Çözeltinin pH'ı adsorplanan kadar adsorban üzerinde de ekilidir. Çözeltide ve adsorbanın üzerinde iyonlar varsa bu durumda iyonik adsorpsiyon gerçekleşir. İyon değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma yarışıdır (Slejko, 1985).

### **3.5. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon bir denge tepkimesine benzemektedir. Çözelti belirli miktardaki adsorplayıcı ile temas ettirildiğinde, çözeltideki adsorplanan maddenin derişimi denge konumuna erişinceye kadar azalır. Diğer bir deyişle çözeltideki çözünenler, adsorplayıcı yüzeyindekilerle dengeye gelene kadar, çözeltiden yüzeye adsorpsiyon sürer. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Gazlar için derişim genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse derişim kütle birimleri olarak verilir (mg/ml, ppm v.s.). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır. Adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir (Yıldız, 2002). Şekil 3.7'de adsorpsiyon izoterm modelleri verilmiştir.



**Şekil 3.7.** Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

- I.** Tek tabakalı adsorpsiyon izotermi, I ve II eğrilerine benzemektedir. Mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi I eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise II eğrisine benzemektedir. Adsorplama kapasitesi yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamen dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olur. Diğer taraftan, adsorplama kapasitesi düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.
- II.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir.
- III.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

- IV.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Sekil 3.7 de görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. Bu durum, dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.
- V.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu tip eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tip eğrilere benzemektedir.
- VI.** Basamaklı olan bu tip izotermi az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi de bu tip eğrilere benzemektedir (Yıldız, 2002).

En yaygın kullanılan izotermi Langmuir ve Freudlich izotermi dir.

### **3.5.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi**

1915 yılında Irving Langmuir tarafından verilen ve kuramsal bir bağıntı olan Langmuir izotermi oldukça idealleştirilmiş adsorpsiyon tiplerine karşılık gelmekte ve aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır:

- 1) Gaz molekülleri, adsorpsiyon merkezleri adı verilen ayrı noktalarda adsorplanmaktadır. Her bir merkez yalnızca tek maddenin adsorplanması için uygun olmaktadır.
- 2) Adsorplanan maddenin enerjisi yüzey üzerinde herhangi bir yerde aynı olup, adsorplanmış komşu bir molekülün olup olmamasına bağlı değildir. Komşu moleküller arasındaki kuvvetler ihmal edilebilecek kadar küçüktür ve boş bir yerde adsorplanma olasılığı, bitişik yerin dolu olup olmadığına bağlı değildir. Bu varsayım özellikle kimyasal adsorpsiyon durumunda doğru değildir.



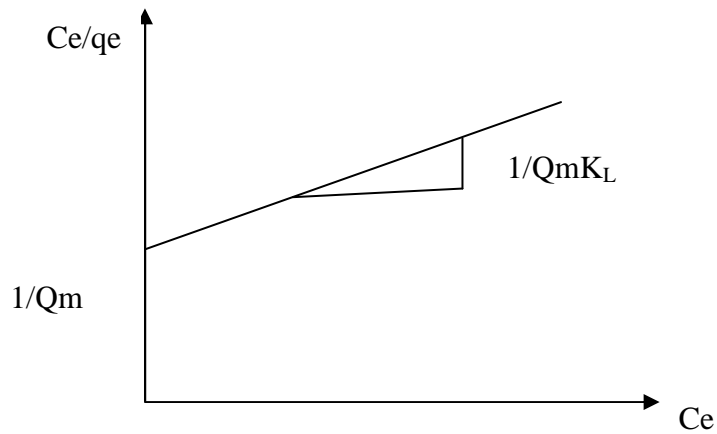
- 3) Olası maksimum adsorpsiyon miktarı tek tabaka oluşumuna karşılık gelmektedir. Bu varsayım fiziksel adsorpsiyon için uygun değildir.
- 4) Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır.

Langmuir eşitliği, çözeltilen adsorpsiyon için genellikle Eşitlik 3.1'deki gibi yazılabilir. (Slejko, 1985; Yousouf, 1984).

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (3.1)$$

$Q_m$  değeri adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi olarak tanımlanmaktadır.  $C_e$  (mg/ml) denge konsantrasyonunu,  $q_e$  (mg/g adsorban) denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarını,  $K_L$  (ml/mg) adsorpsiyon sabitini temsil etmektedir. Denklem (3.2)'deki eşitliğe göre  $C_e/q_e$  değerinin  $C_e$  değerine göre değişimi çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/Q_m$  ve  $1/Q_m K_L$  sabitlerinin değerini verecektir (Slejko, 1985).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \left( \frac{C_e}{Q_m} \right) \quad (3.2)$$



**Şekil 3.8.** Langmuir modelinin grafiksel gösterimi

Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun bu izoterm ile ifade edilebilirliğini bulmak için boyutsuz  $R_L$  (dağılma) sabiti tanımlanmaktadır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3.3)$$

$C_0$  adsorpsiyon öncesi litre çözültide çözülmüş olan gram adsorplanan madde (g/L) miktarıdır. Eğer  $R_L < 1$  ise adsorpsiyon işlemi Langmuir izotermi ile gösterilebilir ve  $R_L$ 'nin diğer değerleri için geçerli olan durumlar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Dağılma sabiti değerleri.

$R_L$	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Elverişli Olmayan
$R_L = 1$	Doğrusal
$R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

### 3.5.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

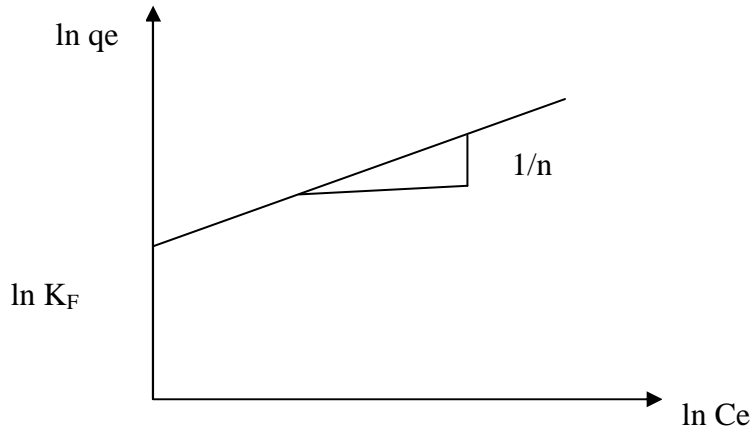
Langmuir izoterminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich ( 1880-1941 ) tarafından geliştirilmiştir.

Freundlich eşitliği adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının üstel bir fonksiyon olduğu eşitliktir. Bu izoterm tek tabaka olmayan heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu daha iyi açıklamaktadır. Freundlich, çözültülerin adsorpsiyonunu açıklamak için (3.4) eşitliği türetmiştir.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.4)$$

Bu denklemde yer alan  $K_F$  Freundlich adsorpsiyon sabitini ve  $1/n$  heterojenlik faktörünü ifade etmektedir.  $K_F$  değeri arttıkça adsorpsiyon hızı artmaktadır.  $1/n$  değeri 0-1 arasında yer almakta ve yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olmaktadır (Slejko, 1985). Deneysel çalışmalara dayanılarak türetilen Freundlich denkleminin  $\ln$ 'inin grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kesim noktası ve eğiminden  $K_F$  ve  $n$  sabitleri bulunur.

$$\ln q = \ln K + \frac{1}{n} \ln C \quad (3.5)$$



Şekil 3.9. Freundlich modelinin grafiksel gösterimi

Literatürde Langmuir ve Freundlich izotermi dışında adsorpsiyon işlemini modellemek için geliştirilmiş başka izoterm de bulunmaktadır. Örneğin; Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi adsorplanan maddenin yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izotermi her bir tabakaya uygulanmış şeklidir. Bu izotermde bir sonraki tabakanın adsorplaması için bir öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul etmektedir. Adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri, belli bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin aynı olduğu, birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu düşünülmektedir (Slejko, 1985)

### 3.6. İzoterm Verilerinin Kullanımı

Adsorpsiyon izotermi tek basamaklı kesikli adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında kullanılmaktadır. Sisteme giren ve sistemden çıkan maddelere göre kütle dengesini eşitlik (3.6) da verilmiştir.

$$V ( C_0 - C_1 ) = W ( Q_1 - Q_0 ) = WQ_1 \quad (3.6)$$

V = Çözeltinin hacmi (L)

C<sub>0</sub> = Adsorpsiyon öncesi litre çözeltide çözülmüş olan gram adsorplanan (g/L)

C<sub>1</sub> = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorplanan (g/L)

W = Adsorban miktarı(g)

Q<sub>0</sub> = Adsorpsiyon öncesi gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorplanan miktarı(g/g)

Q<sub>1</sub> = Adsorpsiyon sonrası gram adsorban üzerine adsorplanmış adsorplanan miktarı(g/g)

Denklem (3.6) düzenlendiğinde, Q<sub>e</sub> yerine deneysel olarak bulunan ve adsorpsiyonu en iyi açıklayan izoterm Q<sub>e</sub> değeri yazılırsa;

$$\frac{W}{V} = \frac{C_0 - C_1}{Q_e} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left( \frac{Q_m K C_e}{1 + K C_e} \right)} \equiv \frac{C_0 - C_e}{\left( K_F C_e^{\frac{1}{n}} \right)} \quad (3.7)$$

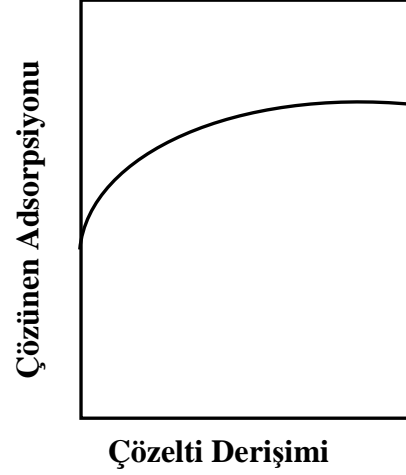
denklem 3.7 deki eşitlik elde edilir. (Ruey-Shin, 1999).

### 3.7. Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyonla ilgili ilk çalışmalar Freundlich tarafından yapılmıştır. İlk deneylerde genellikle sulu çözeltiler ve adsorban olarak da çeşitli tipte odun kömürü kullanılmıştır.

Özellikle çözeltilerden katı çözünenin adsorpsiyonunda gözlenen en uygun izoterm Şekil 3.10 daki gibidir. Bu tür izoterm için Freundlich eşitliği düşük ve

yüksek konsantrasyonlarda genelde iyi sonuç vermez. Bu eşitlik orta derişim aralığında kullanılır. Bu nedenle olayı açıklayacak başka eşitlikler üzerinde çalışılmıştır.



**Şekil. 3.10.** Çözeltiden katı adsorpsiyonunu açıklayan izoterm modeli

Çözeltiden adsorpsiyon davranışı, katının ve çözelti bileşenlerinin polar ya da apolar olmasına göre kalitatif olarak önceden belirlenebilir. Polar bir adsorban, polar olan adsorplananı kuvvetlice adsorplarken, apolar adsorplananı ise zayıfça adsorplar ve karşılıklı olarak da apolar bir adsorban, apolar adsorplananı kuvvetlice adsorplarken, polar adsorplananı ise zayıfça adsorplar. İlave olarak, polar çözünen madde apolar çözücüden kuvvetli adsorplanır (düşük çözünürlükten dolayı) ve polar çözücüden adsorpsiyonu daha düşüktür (Öğünç, 1999).

Çözünmüş maddenin adsorpsiyonu ikiye ayrılır;

- Yüzey gerilimdeki değişiklikten ileri gelen adsorpsiyon,
- Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyon.

### **3.7.1. Yüzey Gerilimdeki Değişiklikten İleri Gelen Adsorpsiyon**

Bir çözeltide çözünmüş bir madde, yüzey tabakada ve sıvının içinde farklı bir dağılıma sahiptir. W.Gibbs şu sonucu bulmuştur. Yüzey gerilimini azaltan maddelerin sınır yüzeyindeki konsantrasyonları sıvı içindekinden daha fazla; yüzey gerilimi arttıran maddelerinki ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir (Öğünç, 1999).

### 3.7.2. Elektrostatik Kuvvetlerden İleri Gelen Adsorpsiyon

Eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiriyle temasta bulunursa bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark, ara yüzeyin bir tarafını pozitif, bir tarafını negatif yükleyerek yük ayırması yapar. Eğer fazın birisi katı, diğeri elektrolit çözelti ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir (Öğünç, 1999).

### 3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği ve Kinetiği

#### 3.8.1. Adsorpsiyon termodinamiği

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, termodinamik verilerden olan entalpi değişiminin büyüklüğüyle ayırt edilebilir. Bazı kimyasal adsorpsiyonlar hariç sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon kendiliğinden olduğu için adsorpsiyon sırasında her zaman ısı verilmekte, bu nedenle de adsorpsiyon serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) negatif olmaktadır. Ayrıca gaz veya sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiği için adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi ( $\Delta S$ ) de negatiftir.

$\Delta H$ , entalpi değişimi

$\Delta S$ , entropi değişimi

$\Delta G$  de serbest enerji değişimi olmak üzere bunların arasındaki termodinamik bağıntı

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (3.8)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.9)$$

şeklindedir. Buna göre negatif entropili bir işlem,  $\Delta G$  serbest enerjisinin negatif olabilmesi, yani işlemin belli bir dereceye kadar gerçekleşmesi için, negatif bir  $\Delta H$  değerine sahip olmalıdır. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif olması, adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya 2004).

### 3.8.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorban-adsorplanan temas sũresi anlaşılabilir. Adsorpsiyon hızı sũzde (pseudo) birinci (3.10) ve ikinci merteye hız (3.11) eşitlikleri ile belirlenebilir.

Sũzde birinci merteye hız eşitliği:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(qe - q) \quad (3.10)$$

$t=0-t$  ve  $q=q-qe$  sınır koşullarında (3.10) eşitliğinin integrali alındığında (3.9) eşitliği elde edilir.

$$\ln(qe - q) = \ln qe - k_1 t \quad (3.11)$$

$t-\ln(qe-q)$  grafiğinin eğimi  $k_1$  hız sabitini vermektedir.

Sũzde ikinci merteye hız eşitliği:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(qe - q)^2 \quad (3.12)$$

$t=0-t$  ve  $q=q-qe$  sınır koşullarında (3.12) eşitliğinin integrali alındığında (3.13)eşitliği elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (3.13)$$

$t-\ln(qe-qt)$ , ve  $t-t/qe$  değerlerinin grafiğe geğerilmesiyle  $k_2$  adsorpsiyon hız sabiti hesaplanır (Ying, 2008).

$k_1$ : Sũzde birinci merteye adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )

$k_2$ : Sũzde ikinci merteye adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{g/mg dak}$ )

$q_e$  : adsorbe edilen madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

$q_t$  :  $t$  zamandaki adsorbe edilen madde miktarı ( $\text{mg/g}$ )

### 3.9. Adsorbanlar

Gözenekli katıların doğadaki canlı, cansız bütün varlıklar üzerinde ve endüstrideki işlevi çok büyüktür. Başta toprak olmak üzere doğal kaynakların çoğu kömürler, killer, zeolitler ve çoğu metal filizleri gözenekli yapıdadır (Yücel, 1992). Çünkü iyi bir katı iyi bir adsorpsiyon yeteneğine aynı zamanda iyi kinetiğe sahip olan katıdır. Bu iki koşulu sağlamak için aşağıdaki maddeler sağlanmalıdır (Harborne, 1989).

a) Katı, uygun büyüklükteki yüzey alanı ve mikropor hacmine sahip olmalı

b) Katı moleküllerin içe ulaşması için oldukça büyük bir gözenek ağına sahip olmalıdır.

İlk koşulu sağlamak için gözenekli katı uygun geçirgenlikteki küçük gözeneklere sahip olması gerekir. Bu öneriye göre iyi bir katı, iki gözenek aralığı birleşiminden oluşmalıdır:

Mikropor Aralığı

Makropor Aralığı

IUPAC tarafından oluşturulan gözenek boyutu sınıflandırılması gözenek boyutu aralığı tanımlamak için sık sık kullanılır (Guido, 1999).

Mikroporlar  $d_p < 2$  nm

Mezoporlar  $2 < d_p < 50$  nm

Makroporlar  $d_p > 50$  nm

Bu sınıflandırma rastgele yapılmıştır ve azotun normal kaynama noktasında ve geniş bir gözenekli katı aralığında adsorpsiyonun temeline dayanır. Endüstride kullanılan çoğu katılar bu iki kriteri sağlamaktadır. Bunların bazıları aktif karbon, zeolit, alüminyum oksit, reçine ve silika jeldir. Bu katıları kimya, petrokimya, biyokimya, biyoloji ve biyomedikal endüstriler kullanmaktadır (Harborne, 1989).

Fiziksel adsorpsiyon büyük ölçüde tutunan madde molekülleri ve bunlarla birleşen adsorban yüzey atomları arasındaki Van der Waals ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanmaktadır. Büyük adsorpsiyon kapasitesi sağlamak için büyük bir yüzey alanı tercih edilir fakat sınırlı hacimde büyük bir iç yüzey alanı



oluşturmada adsorpsiyon yüzeyleri arasında çok sayıda küçük boyutlu gözeneklerin artması kaçınılmazdır. Bu nedenle mikro gözeneklerin boyut dağılımı adsorbanların adsorplama özelliği için önemli bir özelliktir.

Bazı adsorbanlar büyük gözeneklere sahip oldukları gibi buna ek olarak hammaddelerin öğütülmesi ile elde edilebilir. Bu gözenekler makro gözenekler olarak adlandırılır ve birkaç mikrometre boyutundadır. Adsorbanlar makro ve mikro gözenekleri taşıyorlarsa “bi-dispersed” olarak adlandırılır. Yüzey polaritesi su gibi polar maddelere benzer şekilde afinite ile uyumludur. Polar adsorbanlar bu nedenle “hidrofilik” ya da alumina silikatlar olarak adlandırılırlar. Zeolitler, gözenekli alumina, silikajel veya silika-alumina bu tip adsorbanlara örnektir. Diğer bir taraftan apolar adsorbanlar genellikle “hidrofobik” olarak adlandırılırlar. Karbonlu adsorbanlar, polier adsorbanlar ve silikalit apolar adsorbanlara örnektir. (Suzuki, 1990; Do, 1998).

### **3.9.1. Aktif karbon**

Yaygın olarak kullanılan endüstriyel adsorbanlar arasında çevre kirliliğini kontrol amacıyla, şu anda kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır.

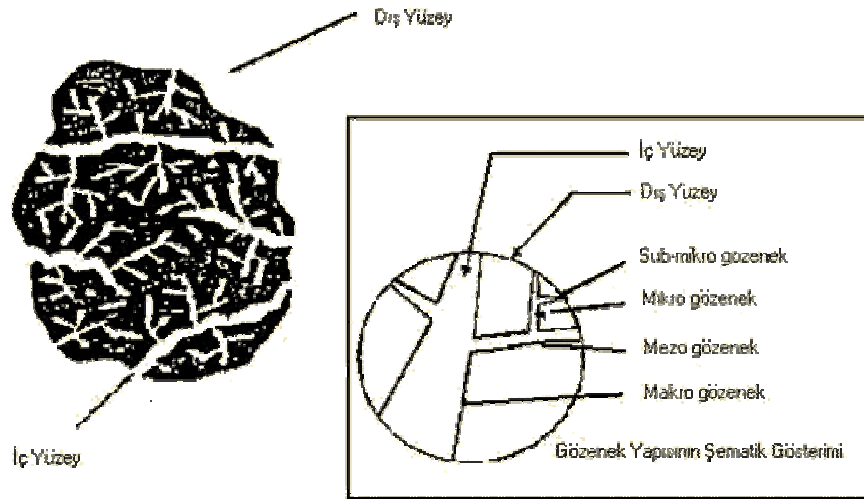
Aktif karbonlar, geçmişte M.Ö. 1600 yıllara dayanan karbonlu mikro gözenekli adsorbanlardır. Odun kömürü mısırdaki tıbbi amaçlı kullanılırdı. Japonya’da MS.13.yy’a ait eski bir tapınağın altında yeraltı suyu çıkarmak için kullanılan altı odun kömürü filtreli bir kuyu bulunmuştur. Avrupa’da odun kömürü şeker pancarının rafinasyonunda kullanılmıştır. 20.yy’da dünya savaşları boyunca gaz maskesi geliştirme ihtiyacı adsorpsiyon araştırmalarını hızlandırmıştır.

Aktif karbon (Şekil 3.11), büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünler olup, oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, çözüldükleri molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar.

Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındikkabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler (Philip, 1997).

Bu malzemeler önce birkaç yüz derecede pirolizlenir ve karbonize edilir. Bu işlem boyunca uçucu fraksiyonlar ve düşük molekül ağırlıklı ürünler uzaklaştırılır. Kalan karbon materyal bir sonraki aktivasyon prosesine 800°C'nin üzerinde buhar veya yüksek sıcaklıkta CO<sub>2</sub> kullanılarak gönderilir. Mikro gözenekler aktivasyon boyunca şekillendirilirler hammaddeden üretilen aktif karbon ürünü %50 bazı durumlarda da %10'nun üzerindedir.

Aktif karbonlar ticari olarak iki şekilde bulunur, toz aktif karbon (PAC) ve granüler aktif karbon (GAC). Toz aktif karbon odundan elde edilen testere tozu şeklindedir. Toz aktif karbonun ortalama boyutu 15-25 µm'dir. Toz aktif karbonun endüstriyel kullanımı en çok renk giderimi, şeker rafinasyonu, yağ üretimi, şarap hazırlamada sodyum glutamat üretimi gibi gıda proseslerindedir. Son günlerde içme suyu ve atık su arıtımında da kullanılmaktadır. Granüler aktif karbon kırılmış granüllerden veya granülasyon ve tozlaştırma tozlarının katran gibi yapıştırıcı kullanılarak hazırlanır. Granül boyutları uygulamaya göre değişir. (Suzuki, 1990).



Şekil 3.11. Şematik Olarak Aktif Karbon Modeli

### 3.9.2. Polimerik reçineler

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu elde edilen uzun zincirli makromoleküllerdir. Polimerdeki fonksiyonel grupların uygun kimyasal düzenlenmesi ile farklı özelliğe ve kullanım alanına sahip yeni polimerler elde edilebilmektedir. Bu özellik polimerlerin kullanım alanını büyük ölçüde genişletmektedir. İçinde su bulunan hidrofilik polimerlerin üç boyutlu ağ yapılarına hidrojel denmektedir. Genel olarak, su içeriğinin, kütlenin en az %20'si kadar olması gerekmektedir. Eğer hidrojin su içeriği kendi kütlesinin %100 kadarı veya daha fazlası ise hidrojel, süper absorplayıcı olarak isimlendirilir. Hidrojellerin en önemli karakteristik özelliği suyun varlığında şişmeleri ve yokluğunda büzülmeleleridir. Şişmenin miktarı, polimer zincirlerinin doğasına (genellikle hidrofilikliğine) ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır (Gürellier, 2004).

Sentetik ve iyonik olmayan polimerler genellikle adsorban madde, iyon değiştirici ve kromatografik kolon doldurma işlemleri için kullanılmaktadır. Polimerlerdeki gözeneklilik teknolojisi 1950'lerin sonunda ve 1960'ların başında uygulanmaya başlamıştır. Bu makroporlu polimerler (macroreticular) polimerler olarak adlandırılır. Makroporlu polimerik reçineler bundan başka iyon değişimi için işlevsellik oluşturmak amacıyla benzen halkalarına fonksiyonel gruplar bağlamak amacıyla reaksiyon verebilir. Örneğin polistiren, sülfirik asitteki  $-SO_3^-$   $H^+$  grubu benzen halkasına bağlanarak sülfonasyon yapılabilir ve proton diğer katyonlarla kolayca yer değiştirebilir. Aynı şekilde anyon değiştirici reçineler ile amonyum ve amin grupları bağlanabilir (Yang, 2003).

Polimerik reçineler diğer uygulamalarının yanında genellikle su uygulamaları için kullanılmaktadır. Çok yakın geçmişte, sudan organik bileşiklerin uzaklaştırılması çalışmalarında bir dalgalanma olmuştur. Polimerik reçinelerin temel avantajı rejenarasyon olayının kolay olmasıdır. Bir diğer avantaj da ilaç ve yarıiletken endüstrilerindeki özel uygulamalar için spesifik hale getirilebiliyor olmasıdır. Polimerik adsorbanların ve iyon değiştirici reçinelerin temel kullanımı su proseslerini kapsamaktadır. 1987'den beri reçinelerin %75'i bu amaçla kullanılmıştır. Bu gibi uygulamalar granüle edilmiş aktif karbona oranla oldukça yüksek maliyet gerektirmektedir (Yang, 2003)

### 3.9.3. Amberlit XAD reçinelerin özellikleri

Son yıllarda Amberlit XAD reçineleri organik ve inorganik karışımların birbirinden ayrılmasında sıklıkla kullanılan adsorban maddelerdir. Bu reçineler çok saf halde elde edilebilmeleri, aktif karbona yakın yüzey alanına sahip olmaları ve inert yapıları nedeniyle özellikle eser maddelerin zenginleştirilmesinde çok kullanılan aktif karbona alternatif olmaya başlamıştır (Çavuş, 1992). Amberlit reçineleri, elde edilişleri itibari ile iyon değiştirici ve adsorban olarak kullanılmaktadır. Adsorplayıcı özelliğe sahip amberlit reçineleri amberlit XAD türleridir. Bu reçineler arasında XAD-2, 4, 7, 8, 11, 16, 1180 polimerik reçineleri sayılabilir.

Amberlit XAD reçineleri polimerik reçineler olup yüzey alanları büyük ve homojen dağılımlı gözeneğe sahiptir. Organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları nedeniyle adsorban olarak kullanılan silikajelle karşılaştırılabilirler. Ayrıca eluent olarak organik maddelerin kullanılabilmesi gibi üstünlükleri vardır.

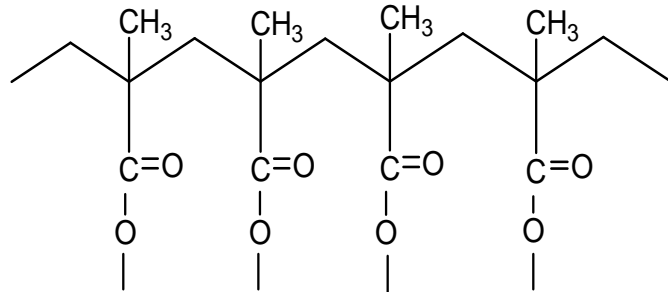
Amberlit XAD reçineleri organik maddeleri adsorplama özelliğine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı bu reçinelerle yapılan çalışmalar doğal sular, atık sular ve diğer ortamlardan organik safsızlıkların toplanması şeklinde başlamıştır ve devam etmektedir (Işıldar, 1992). Herhangi bir adsorbanın adsorpsiyon verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır. Bu özelliklere sahip XAD reçinelerinin bazı özellikleri Çizelge 3.2'de XAD-7 ve XAD-16'nın kimyasal yapıları Şekil 3.12 ve 3.12 de verilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Amberlit XAD Reçinelerinin Bazı Fiziksel Özellikleri (Tunceli, 1998),

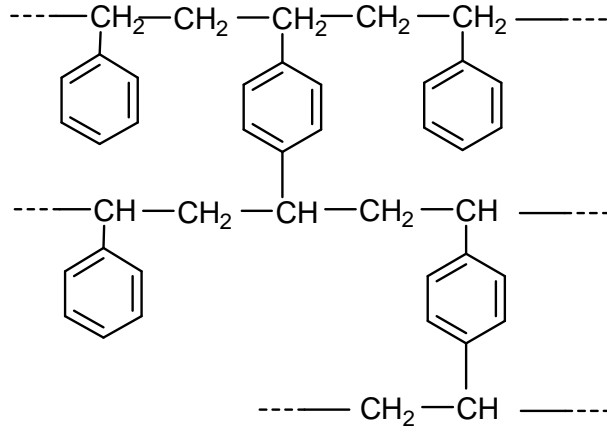
Reçine	Ortalama Yüzey Alanı m <sup>2</sup> /g	Ortalama Gözenek Çapı nm
XAD 1	100	20,5
XAD 2	300	9,0
XAD 4	780	5,0
XAD 5	415	6,8
XAD 6	63	49,8
XAD 7	450	9,0
XAD 8	140	24,0
XAD 9	70	37,0
XAD 11	70	35,0
XAD 16	800	10,0
XAD 1180	650	14,0

Bu reçinelerden polistren-divinilbenzen reçineleri olan XAD-1, 2, 4, 5, 16, 1180 apolar, poliakrilik asit esterleri olan XAD-6, 7, 8, 9 ve 11 polar reçinelerdir.

XAD reçineleri serisi içinde yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir (Tunceli, 1998).



**Şekil. 3.12.** Amberlit XAD-7 Polimerik Reçinesinin Yapısı



Şekil 3.13. Amberlit XAD-16 Polimerik Reçinesinin Yapısı

### 3.10. Adsorpsiyon Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda önemli uygulamaları vardır. Katıların gazları adsorpsiyonunda, gaz maskeleri yapımında, vakum oluşturulmasında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonlarının katalizinde vs. yararlanılır. Çöktürme işlemlerinde adsorpsiyon olayının önemi büyüktür. Bazı çöktürme işlemlerinde de iyon seçiciliği nedeniyle adsorpsiyonun önemi büyüktür. Birçok çözeltinin renginin giderimi ve suyun arıtılmasının esası çözücüden adsorpsiyondur.

Gaz adsorpsiyonu gazların kurutulması, toksik gazların, kokuların ve aerosollerin uzaklaştırılması için baca veya egsoz gazlarının temizlemesi, bir buharlaştırıcıyı terk eden havadan çözücünün geri kazanımı, gazların fraksiyonlanarak ayrılması işlemlerinde kullanılır.

Sıvı adsorpsiyonunun belli başlı kullanım alanları ise; yakıt ve yağlama yağlarının, organik çözücülerin, bitkisel ve hayvansal yağların renklerinin giderimi ve kurutulması, fermentasyon ürünleri ve katı ekstraktörlerden biyoaktif kimyasalların geri kazanılması, ilaç ürünleri ve besinlerin arıtılması, ham şeker şuruplarının renginin giderilmesi, izomerik, aromatik veya alifatik hidrokarbonların ayrılması olarak özetlenebilir (Aşkın, 1994).

#### 4. POLİFENOLLERİN ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Elde edilen ekstreden polifenollerin zenginleştirilme işlemleri ise daha çok kromatografik ayırımlarla gerçekleştirilmektedir (Yanagida vd., 2003; Tsao ve Zeynan, 2004; Delaunay vd., 2002). En yaygın olarak kullanılan yöntem ise moleküler büyüklüklerine göre ayırma yani boyut eleme kromatografisi (SEC)'dir. Normal faz kromatografisi ve zıt akım kromatografisi de polifenollerin ayırımlarında kullanılan diğer yöntemleridir (Yanagida vd., 2003).

Fenolik bileşiklerin ham ekstreden saflaştırılması daha çok polimerik reçineler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneğin ahududu ekstresinden antosiyaninler Amberlit XAD-7 ve Sephadex LH20 reçineleri ile sırasıyla %58,6 ve %41,1 oranında izole edilmiş (Byamukama ve ark. 2004), aynı reçineler Litchi meyvesinden %94,3 oranında saf halde antosiyanin eldesinde kullanılmışlardır (Zhang ve ark. 2004).

Fenolik bileşiklerin Inga edulis meyvesinden adsorpsiyonu için XAD-7, XAD-16, EXA-90 ve EXA-118 kullanılmış en iyi adsorpsiyon verimi XAD-7 de 239 mg eşdeğer fenolik/ g reçine olarak saptanmıştır (Silva ve ark., 2007).

Portakal suyundan limonin ve naringinin farklı adsorbanlar ile kesikli adsorpsiyonunun incelendiği diğer bir çalışmada (Maria ve ark., 2002), aktif karbon ve sentetik nötral reçineler (XAD-4, XAD-7, XAD-16) kullanılmış, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sentetik nötral reçine Amberlite XAD-7 ile ulaşıldığı bildirilmiştir (Maria ve ark., 2002).

Biradan fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması çalışmasında, adsorban olarak ticari PVP kullanılmış, PVP'nin çözelti içinde karışım içindeki daha fazla hidroksilenmiş fenolik asitleri adsorpladığı, biradaki dimerik flavanollerin adsorpsiyonuna benzer bir eğilim göstermediği gözlenmiştir. PVP nin adsorpsiyon kapasitesinin azalan partikül boyutu ile arttığı gözlenmiştir. (McMurrough, ve ark. 1995).

Scordino ve ark. (2004), siyanidin 3-glikozitin kesikli sistemde adsorpsiyonunu incelemiştir. On üç farklı adsorban tipi pH 3,5, 20°C de araştırılmıştır. Bu adsorbanlar farklı yüzey alanlarına (330-1200 m<sup>2</sup>/g) ve farklı

gözenek çaplarına (20-260Å) sahiptir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyum göstermiş, EXA118 (SA 1200, P<sub>R</sub> 90Å) adsorbantı en etkin adsorpsiyon kapasitesini göstermiş, akrilik yapılı olan reçineler (EXA31 ve XAD 7) antosiyaninler için tahminlerin aksine cevap vermiştir.

Borneman ve ark. (2001), elma suyundan esmerleşme ve acıma reaksiyonlarından sorumlu olan bazı polifenolik maddelerin adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu çalışmada Tailor-yapımı membranlar (polietilensülfon (PES) ve polivinilprolidon (PVP) kullanılmış ve ticari selüloz aseton membranlar ile karşılaştırılmıştır. PES/PVP membranlar farklı gözenek çaplarında hazırlanmış. PVP membranların adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle ticari selüloz membralardan daha etkin olduğu gözlenmiştir. Hazırlanan memralların %40 oranında polifenol uzaklaştırdığı saptanmıştır.

Sun ve ark. (1999), bu çalışmada üzüm çekirdeğinden küçük molekül ağırlıklı (dimerik B1, B2, B3, B4, B1-3-*O*-gallat, B2-3-*O*-gallat, B2-3'-*O*-gallat, trimer C1 ve trimer T2) prosiyanidinlerin izolasyonu ve saflaştırılması araştırılmış. Oligomerler ve polimerlerin ön saflaştırma işlemleri açık kolonda(Lichroprep RP-18) gerçekleştirilmiş. Oligomer fraksiyonu dimerik ve trimerik prosiyanidinlerce zengindir, bu fraksiyon Toyopearl TSK HW-40 kolonunda ayrılmış. Saflaştırma işlemi HPLC de yapılmıştır.



## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Üzüm çekirdeği ekstresinden, polimerik prosiyanidinlerce zengin ürünlerin eldesi için polifenollerin polimerik reçineler üzerine kesikli ve sürekli reaktörde adsorpsiyonu/desorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaktörde çalışmada kullanılan reçinelerin toplam fenolik bileşen ve toplam polimerik prosiyanidin miktarları üzerinden adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Daha sonra en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip reçine kullanılarak, cevap yüzey yöntemi ile kesikli ve sürekli sisteminde adsorpsiyon parametrelerinin (sıcaklık, konsantrasyon, zaman ve akış hızı) adsorplanan fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidin miktarına etkisi ve kesikli adsorpsiyon prosesinin kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir.

### 5.1. Üzüm Çekirdeğinden Fenolik Maddelerin Çözücü Ekstraksiyonu

Çalışmada Asya Meyve Suyu ve Gıda A.Ş.'den sağlanan siyah üzüm çekirdeği suyu konsantresi üretimden elde edilen atık üzüm çekirdeği kullanılmıştır. Çöplerinden temizlenen çekirdekler IKA tezgah üstü öğütücü kullanılarak öğütülmüş ve Soxhelet cihazında hekzan ile 8 saat yağı alınmıştır. Hekzanı uzaklaştırılan çekirdekler %70 aseton ile su banyosunda 50°C de (12 sa) ekstre edilmiştir. Aseton rotovaporda (Heidolph), su liyofilizatörde (Christ Alpha 2-4LD Plus) uzaklaştırılarak kuru ekstre elde edilmiştir ve ileriki aşamalarda kullanılmak üzere derin dondurucuda (-60°C) (Hettich) saklanmıştır. Ham ekstre adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere %25 etilalkol de çözülmüştür.

### 5.2. Polifenollerin Kesikli Adsorpsiyon Prosesi

Adsorpsiyon işlemlerine başlamadan önce adsorbanlar ön işleme tabi tutulmuştur. Polimerik reçine su ile iyice yıkanarak 24 saat 70°C de kurutulmuş ve daha sonra kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır. Kullanımdan önce 12 saat alkolde şişmesi beklenmiştir. Aktif karbon ise yıkandıktan sonra 105°C de fanlı etüvde 12 saat kurutularak desikatörde saklanmıştır.

Polifenollerin kesikli adsorpsiyon deneyleri için 0,5-1mm partikül boyutunda ticari granüler aktif karbon ve özellikleri Çizelge 5.1 de verilen Amberlit XAD-7 ve XAD-16 reçineleri (Sigma Aldrich)

0,1-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyonlarında ve 25°C, 50°C ve 75°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde, reçineler üzerine adsorpsiyon 1L hacminde, mekanik karıştırıcı, geri soğutuculu cam reaktörde, aktif karbon adsorpsiyonu ise ağzı kapalı erlenlerde, çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler için 2.5 g adsorban (kuru), 500 mL ekstre çözeltisi kullanılmıştır. Her iki işlemde de karıştırma hızı 150 rpm tutulmuştur. Isıtma reaktörün ve erlenlerin termostatlı su banyosuna konması ile sağlanmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinin dengeye ulaşma zamanı, belirli aralıklarda (0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 12, 24 sa) numuneler alınarak toplam 24 sa gözlenmesi ile belirlenmiştir. Konsantrasyon (mg/ml), sıcaklık ve adsorpsiyon zamanının aktif karbon ve reçineler üzerine adsorplanan toplam fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidin miktarı üzerine etkisi gözlenmiştir.

XAD-7 reçinesinin kullanıldığı kesikli adsopsiyonda çalışılan parametrelerin cevap yüzey yöntemi kullanılarak adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve adsorpsiyon işleminden elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulanmıştır. Uygun izoterm modelinden bulunan termodinamik denge katsayısı kullanılarak, adsorpsiyon işleminin termodinamiği çalışılmıştır. Ayrıca görünür birinci derece ve görünür ikinci derece hız eşitlikleri üzerinden adsorpsiyon hız sabitleri bulunmuş ve parametrelerin hız sabiti üzerine etkisi incelenmiştir.

**Çizelge 5.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan adsorban özellikleri

Ticari ismi	XAD-7	XAD-16
Yapısı	Akrilik	SDVB
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	450	900
Gözenek çapı (Å)	90	100
Porozitesi (mL/g)	1,14	1,82
Partikül boyutu (mm)	0,56-0,71	0,56-0,71
Islak yoğunluğu (g/mL)	1,24	1,08

### 5.3. Polifenollerin Sürekli Adsorpsiyon Prosesi

Amberlit XAD-7 reçinesinesinde sürekli adsorpsiyon deneylerinde 2 cm×140 cm boyutlu filtreli, ceketli cam kolon kullanılmıştır. 10 g kuru reçine alkolde 12 sa şişirilmesi işlemi tamamlandıktan sonra kolona doldurulmuş, alkolü uzaklaştırıldıktan sonra (kolonun kurumasına izin verilmeden) üzerinden 500 mL farklı konsantrasyonlarda ve akış hızlarında ekstre çözeltisi geçirilmiştir. Kolon sıcaklığı (Nüve BM 302) sirkülasyonu su banyosu ile sağlanmıştır. Konsantrasyon (1,2, 2 ve 2,8 mg/mL), çözelti akış hızı (2, 3,5 ve 5 mL/dk) ve sıcaklığın (25, 50 ve 75°C) reçine üzerine adsorplanan toplam fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidin miktarı üzerine etkisi cevap yüzey yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonunda adsorplanan maddeler %50 etilalkol ile geri kazanılmıştır.

### 5.4. Fenolik Bileşen Miktarlarının Belirlenmesi

#### 5.4.1. Toplam fenolik bileşen (TF) tayini

Ham ekstre ve zenginleştirilmiş ürünlerde toplam fenolik bileşen miktarı Folin-Ciocaltaeu spektrofotometrik yöntem ile belirlenmiştir (Hoff ve Singleton, 1977) 0.5 mL (1 mg/ mL etanol) örnek çözeltisi 2.5 mL Folin-Ciocaltaeu reaktifi ve 7.5 mL %20 lik sodyum karbonat çözeltisi ile karıştırılmıştır. İki saat oda sıcaklığında bekletilen örneklerin absorbans değerleri 750 nm de ölçülmüş ve sonuçlar gallik asit kalibrasyon doğrusu kullanılarak ( $R^2=0.998$ ) gallik asit eşdeğeri olarak mg GAE/g ekstre olarak hesaplanmıştır.

#### 5.4.2. Toplam polimerik prosiyanidin (TPP) tayini

20 µl örnek çözeltisi (1mg ekstre/1 mL MeOH) alınarak azot gazı ile metanol uzaklaştırılmıştır. Çözücüsü uzaklaştırılmış ekstreye (0.02 mg) 2,5 mL Butanol-12 N HCl (95:5) eklenerek çözülmüş ve 100 µl % 2'lik  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  çözeltisi (2 g  $(NH_4)Fe(SO_4)_2$  / 100 mL 2 N HCl) eklenerek 95°C'de 10 dk bir

karıştırma yapılarak 1 saat bekletilmiştir. 1 saat sonra oda sıcaklığına soğutulan numunelerin 550 nm de UV spektrofotometrede absorpsanları okunmuştur. Sonuçlar prosiyanidin B1 kalibrasyon doğrusu kullanılarak ( $R^2=0,988$ ) mg eşdeğer prosiyanidin B1/g ekstre olarak hesaplanmıştır (Dalzell ve Kerven, Cheynier vd., 2001).

### 5.5. Cevap Yüzey Yöntemi ile Deney Tasarımı

Bağımsız değişkenlerin regresyon analizi, ana ve ikili etkilerinin belirlenmesi, kontur yüzeylerin çizimi için paket program MINITAB 14.00 sürümü kullanılmıştır.

Kesikli adsorpsiyon çalışmalarına uygulanan cevap yüzey yönteminde, üç değişken için 15 deneysel noktadan oluşan Box-Behnken istatistiksel tasarım metodu, sürekli adsorpsiyon çalışmalarında ise 20 deneysel noktadan merkezde 6 tekrarlı üç değişkenle oluşan merkez tümleşik istatistiksel tasarım (Central Composite Rotatable Design) kullanılmıştır. İncelenen parametrelerin seviyeleri ve bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu Çizelge 5.2-5.4 de gösterilmiştir.

**Çizelge 5.2.** Kesikli adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	-1	0	1
Sıcaklık(°C)	25	50	75
Konsantrasyon (mg/mL)	0,3	0,5	0,7
Zaman (saat)	2	4	6

**Çizelge 5.3.** Sürekli adsorpsiyon çalışmalarında incelenen parametreler ve seviyeleri

Faktörler	Seviyeler		
	-1	0	1
Sıcaklık(°C)	25	50	75
Konsantrasyon (mg/mL)	1,2	2	2,8
Akış hızı (mL/dak)	2	3,5	5

**Çizelge 5.4.** Kesikli adsorpsiyon çalışmaları için bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Deney no	Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (mg/mL)	Zaman (saat)
1	25	0,30	4
2	75	0,30	4
3	25	0,70	4
4	75	0,70	4
5	25	0,50	2
6	75	0,50	2
7	25	0,50	6
8	75	0,50	6
9	50	0,30	2
10	50	0,70	2
11	50	0,30	6
12	50	0,70	6
13	50	0,50	4
14	50	0,50	4
15	50	0,50	4

**Çizelge 5.5.** Sürekli adsorpsiyon çalışmaları için bağımsız değişkenlerin istatistiksel kombinasyonu

	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
Deney no	Sıcaklık(°C)	Konsantrasyon (mg/mL)	Akış hızı (mL/dak)
1	25	1,2	2,0
2	25	2,8	2,0
3	25	1,2	5,0
4	25	2,8	5,0
5	75	1,2	2,0
6	75	2,8	2,0
7	75	1,2	5,0
8	75	2,8	5,0
9	50	0,6	3,5
10	50	3,4	3,5
11	50	2,0	1,0
12	50	2,0	6,0
13	8	2,0	3,5
14	92	2,0	3,5
15	50	2,0	3,5
16	50	2,0	3,5
17	50	2,0	3,5
18	50	2,0	3,5
19	50	2,0	3,5
20	50	2,0	3,5

## 6. DENEYSEL BULGULAR

Çalışmaların ilk aşamasında kesikli adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan adsorbanların toplam fenolik bileşen ve toplam polimerik prosiyanidin miktarları üzerinden adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. En yüksek adsorplama kapasitesine sahip adsorban kullanılarak kesikli ve sürekli adsorpsiyon işlemlerinde adsorpsiyon parametrelerinin bileşenlerin adsorpsiyon miktarları üzerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca kesikli adsorpsiyon prosesi Langmuir ve Freundlich denge izoterm modellerine uygulanmış ve adsorpsiyon termodinamiği ve kinetiği çalışılmıştır.

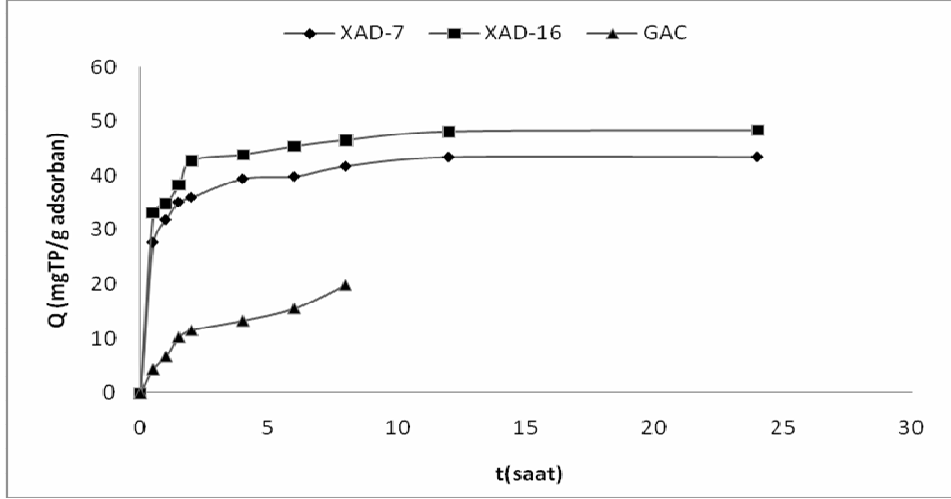
### 6.1. Polifenollerin Kesikli Adsorpsiyon Prosesi

#### 6.1.1. Kullanılan adsorbanların karşılaştırılması

Sabit sıcaklık (50°C) ve konsantrasyonda (0,5 mg/mL) kullanılan adsorbanlar üzerine adsorplanan toplam fenolik bileşen (TF) ve toplam polimerik prosiyanidin (TPP) miktarları Çizelge 6.1, 6.2 ve Şekil 6.1, 6.2 de verilmiştir.

**Çizelge 6.1.** 50°C de 0,5 mg/mL çözeltiden birim adsorban başına adsorplanan (mg TF/g adsorban) toplam fenolik bileşen miktarları

t (sa)	mg TF/ g adsorban		
	XAD-7	XAD-16	GAC
0	0	0	0
0,5	26,47	26,15	4,17
1	34,20	30,97	5,45
1,5	37,44	35,01	6,94
2	39,65	38,66	8,99
4	45,47	43,69	11,58
6	48,00	44,03	14,69
8	48,14	45,32	16,40
12	48,12	44,92	
24	48,69	45,52	

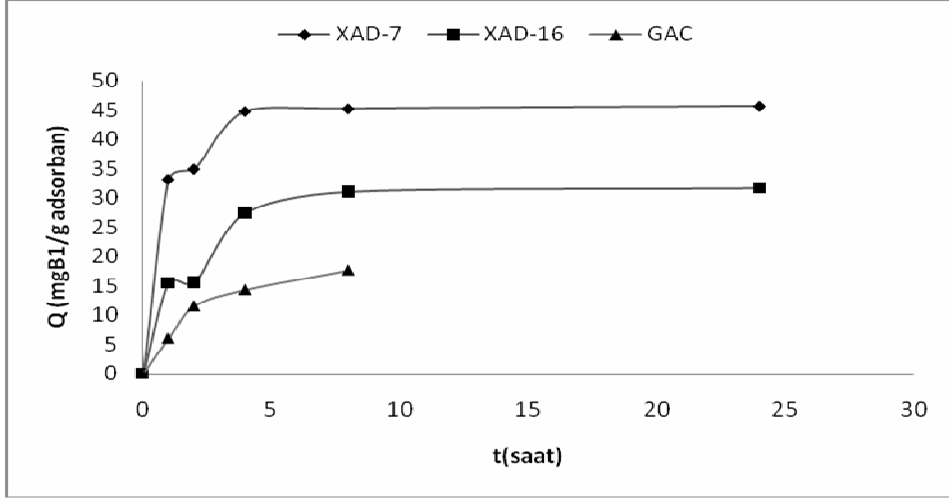


**Şekil 6.1.** 50°C de, 0,5 mg/mL çözeltilerden zamanla birim adsorban başına adsorplanan (mg TF/g adsorban) toplam fenolik bileşen miktarları

Çizelge 6.1 ve Şekil 6.1 de görüldüğü gibi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan adsorbanlar arasında birim adsorban başına en yüksek adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı (48,692 mgTF/g adsorban) Amberlit XAD-7 reçinesinden elde edilmiştir.

**Çizelge 6.2.** 50°C de 0,5 mg/ml çözeltilerden birim adsorban başına adsorplanan (mg TPP/g adsorban) toplam polimerik prosiyanidin miktarları

t (sa)	mg TPP/ g adsorban		
	XAD-7	XAD-16	GAC
0	0	0	0
1	33,18	15,51	6,01
2	34,94	15,59	11,54
4	44,82	27,56	14,33
8	45,27	31,13	17,65



**Şekil 6.2.** 50°C de, 0,5 mg/mL çözeltilerden zamanla birim adsorban başına adsorplanan (mg TPP/g adsorban) toplam polimerik prosiyanidin miktarları

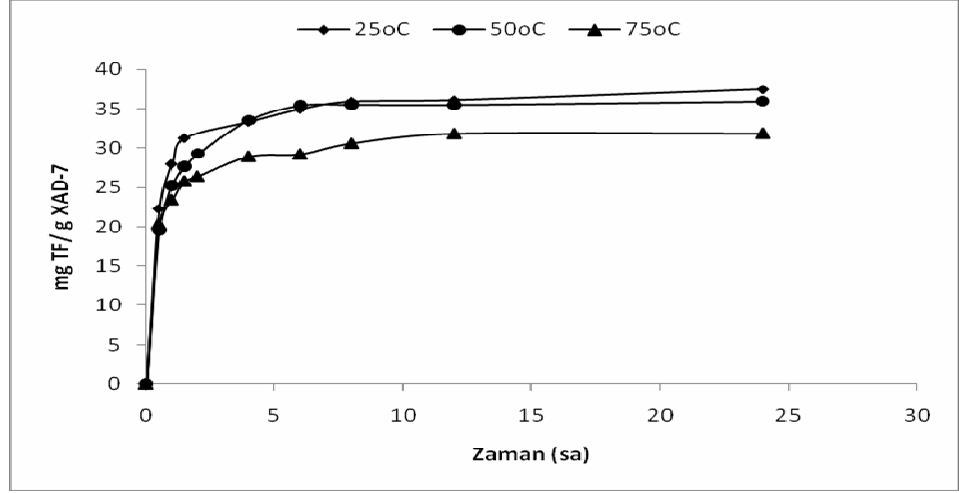
Çizelge 6.2 ve Şekil 6.2 de görüldüğü gibi kullanılan adsorbanlar arasında birim adsorban başına en yüksek adsorplanan polimerik prosiyanidin miktarı (45,706 mg TF/g adsorban) Amberlit XAD-7 de elde edilmiştir. Bunun yanı sıra polimerik reçinelerin adsorpladığı polimerik prosiyanidin oranı yüksekken GAC adsorpladığı polimerik prosiyanidin oranının düşük olması dolayısıyla polimerik reçinelerin polimerik molekülleri, GAC nun ise küçük molekül ağırlıklı monomerleri adsorpladığı söylenilebilir.

Bu sonuçlar ışığında bundan sonraki deneysel çalışmalar Amberlit XAD- 7 polimerik reçinesi üzerinde yapılmıştır.

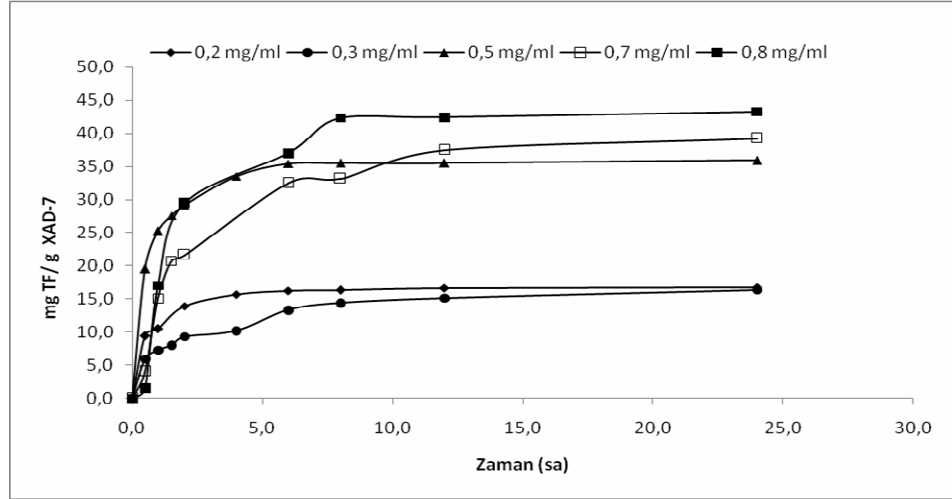
### **6.1.2. Adsorpsiyon parametrelerinin polifenollerin Amberlit XAD-7 reçinesine adsorpsiyonu üzerine etkisi**

Kesikli reaktörde Amberlit XAD-7 üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarının birinci aşamasında, her defasında tek değiştirme yaklaşımı ile; diğer faktörlerin sabit tutulup tek faktörün değiştirilmesi ile çözeltilerden fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık, konsantrasyon ve zamanın etkileri incelenmiştir. Sabit başlangıç konsantrasyonunda (0,5 mg/mL), sıcaklığın toplam adsorplanan fenolik bileşen üzerine etkisi Şekil 6.3’de 50°C sıcaklıkta konsantrasyonunun etkisi de Şekil 6.4 de gösterilmiştir.





Şekil 6.3. Sabit başlangıç konsantrasyonunda (0,5 mg/mL), sıcaklığın toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine etkisi



Şekil 6.4. Sabit sıcaklıkta (50°C) konsantrasyonun toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine etkisi

Şekillerden de görüleceği gibi XAD-7 üzerine adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı sıcaklıkla azalmış, konsantrasyon arttıkça da artmıştır. Çalışılan tüm koşullarda adsorpsiyonun yaklaşık 8 sa'de dengeye geldiği görülmüştür.

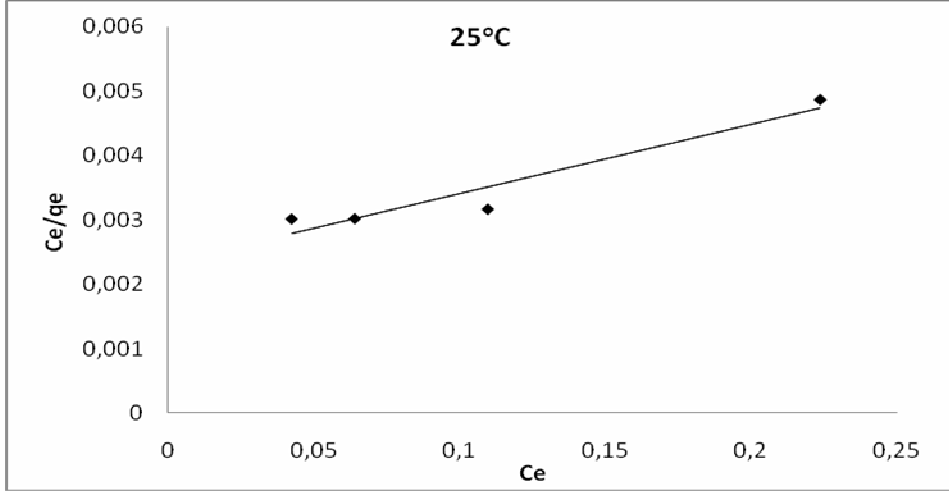
### 6.1.3. Amberlit XAD-7 üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarına izotermelerin uygulanması

0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında ve 25°C, 50°C ve 75°C sıcaklıklarda Amberlit XAD-7 için yapılan kesikli adsorpsiyon işlemlerinde adsorban üzerinde adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı ( $q$  mgTF/g XAD-7) üzerinden adsorpsiyon prosesi Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Şekil 6.3 ve 6.4 den de görülebileceği gibi, çalışılan tüm sıcaklıklarda ve konsantrasyonlarda adsorpsiyonun dengeye gelme zamanı 8 saat görülmektedir. Bu nedenle izoterm modeli için 8. saatteki denge konsantrasyonları ve bunlara karşı gelen adsorplanan madde miktarları kullanılmıştır. İzoterm modellerinin uygulanmasında doğrusallaştırılmış Langmuir (Eşitlik 3.2) ve Freundlich (Eşitlik 3.5) eşitlikleri kullanılmıştır

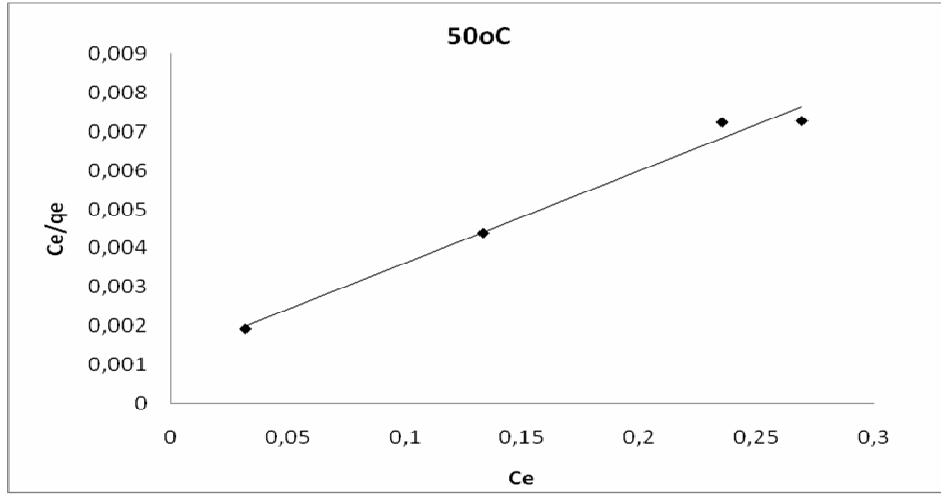
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \left( \frac{C_e}{Q_m} \right) \quad (3.2)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.5)$$

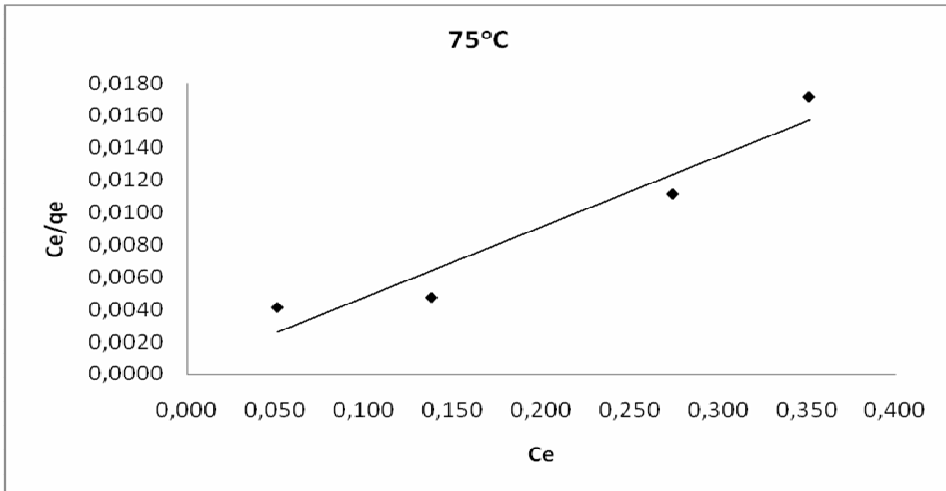
Her bir sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak Langmuir izotermi için  $C_e/q_e$  değerleri hesaplanmış ve  $C_e-C_e/q_e$  değerleri ve Freundlich izotermi için  $\ln C_e-\ln q_e$  değerleri grafiğe geçirilmiştir. Her bir sıcaklıkta Şekil 6.5-6.10 daki eğrilere doğrusal model uygulanarak Langmuir izotermi için doğrunun eğimi ( $1/Q_m$ ), kesim noktası ( $1/Q_m K_L$ ), Freundlich izotermi için doğrunun eğimi ( $1/n$ ), kesim noktası ( $\ln K_F$ ) ve  $R^2$  değerleri bulunmuştur, ve sonuçlar Çizelge 6.3'de gösterilmiştir.



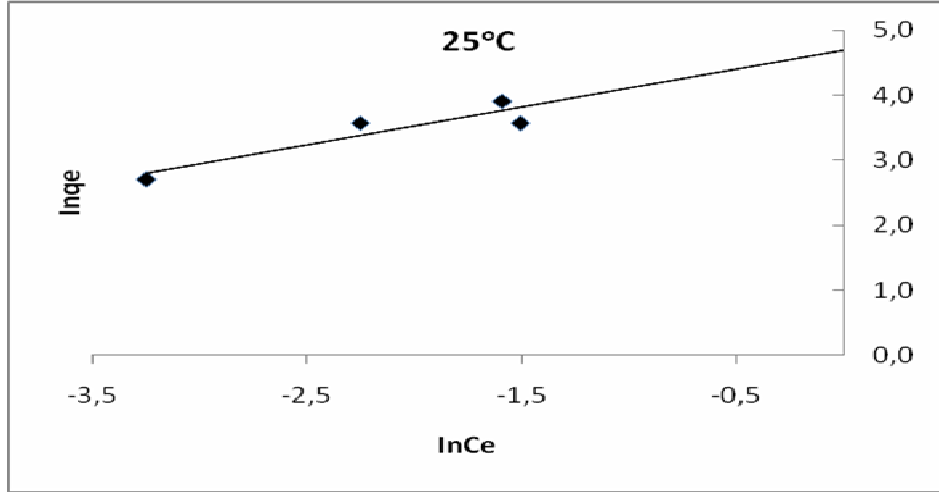
Şekil 6.5. 25°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi (t=8 sa)



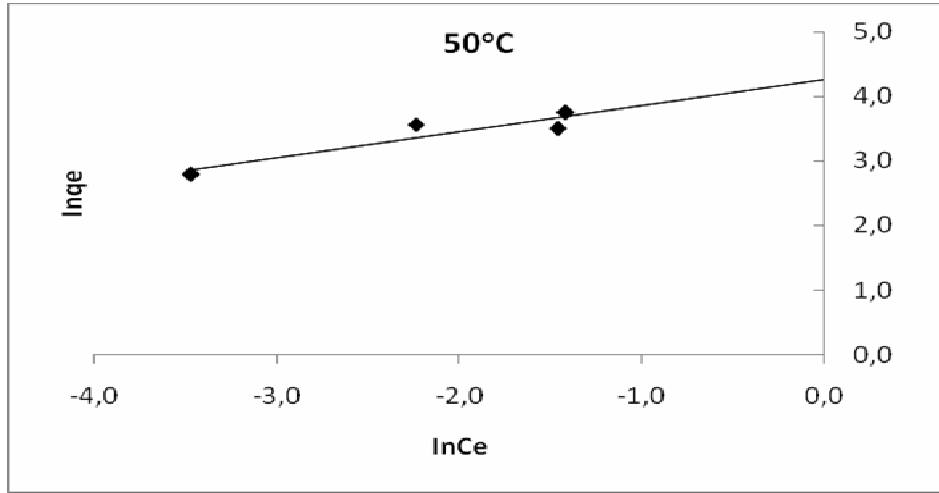
Şekil 6.6. 50°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi (t=8 sa)



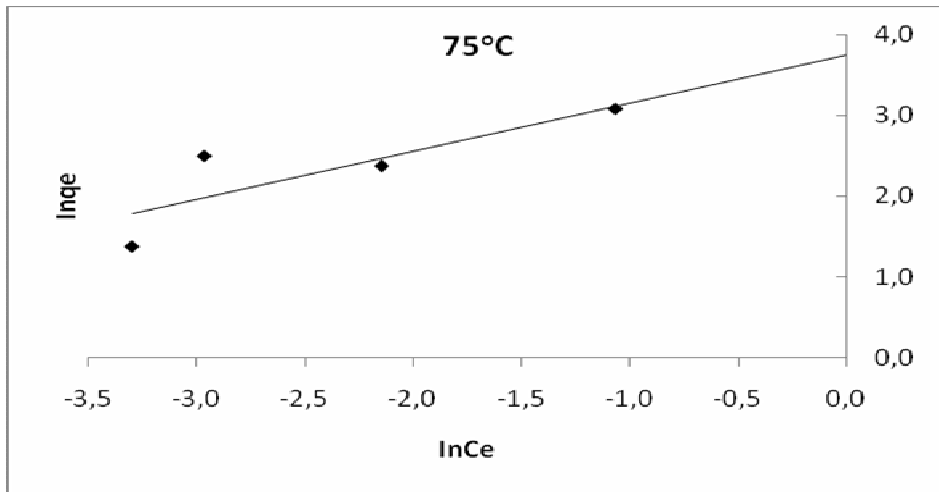
Şekil 6.7. 75°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Langmuir izotermi (t=8 sa)



Şekil 6.8. 25°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Freundlich İzotermi (t= 8sa)



Şekil 6.9. 50°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Freundlich İzotermi (t= 8sa)



Şekil 6.10. 75°C de 0,2-0,8 mg/mL başlangıç konsantrasyon aralığında Freundlich İzotermi(t=8sa)

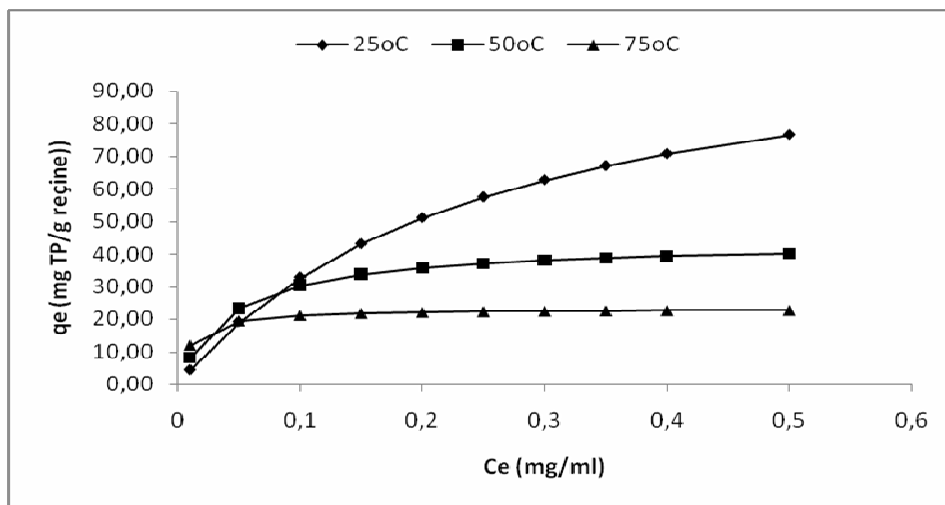
**Çizelge 6.3.** Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

T (°C)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub>	1/n	R <sup>2</sup>
25	115,00	4	0,953	110,06	0,588	0,832
50	43,48	23	0,990	71,36	0,402	0,847
75	23,26	107,5	0,932	42,35	0,595	0,704

Şekil 6.4-6.6 ve Çizelge 6.5 den de görülebileceği gibi fenolik bileşenlerin XAD-7 reçine üzerine adsorpsiyon prosesi Langmuir modeli ile açıklanabilmektedir. Bu modelin verilere uyumu (R<sup>2</sup>) tüm sıcaklıklarda 0,932-0,990 arasında çıkarken Freundlich izoterm modelinin (R<sup>2</sup>=0,704-0,847) Langmuire göre adsorpsiyon prosesini açıklamada daha yetersiz kaldığı görülmüştür.

Çalışılan tüm sıcaklıklarda Langmuir modelinden elde edilen izoterm sabitleri Eşitlik 3.1 de yerine konulup C<sub>e</sub>'ye karşı modelden elde edilen q<sub>e</sub> değerleri hesaplanmış ve Şekil 6.11'de gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad (3.1)$$



**Şekil 6.11.** Sıcaklıkla denge konsantrasyonları (C<sub>e</sub>, mg/mL) ile Langmuir modelinden elde edilen q<sub>e</sub> (mg TP/ g reçine) değerlerinin değişimi

#### 6.1.4. Kesikli Sistemde Cevap Yüzey Yönteminin Uygulanması

Bölüm 5.5. de açıklandığı gibi parametrelerin alt ve üst değerleri, sıcaklık için 25-75°C, konsantrasyon için 0,3-0,7 mg/mL ve zaman faktörü için 2-6 saat seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan deneysel tasarım noktaları ve cevapları Çizelge 6.4’de verilmiştir.

**Çizelge 6.4.** Deneysel tasarım noktaları ve birim adsorban başına adsorplanan toplam fenolik bileşen (TF) ve toplam polimerik prosiyanidin (TPP) miktarları (mg/g reçine)

X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		
Sıcaklık (°C)	Konsantrasyon (mg/mL)	Zaman (sa)	mg TF/g reçine	mg TPP/g reçine
25	0,3	4	16,478	10,5
75	0,3	4	9,682	10,47
25	0,7	4	31,816	20,45
75	0,7	4	20,347	39,07
25	0,5	2	42,453	29,96
75	0,5	2	35,950	36,98
25	0,5	6	50,387	30,86
75	0,5	6	39,786	42,16
50	0,3	2	9,380	7,37
50	0,7	2	21,646	13,51
50	0,3	6	13,324	12,64
50	0,7	6	32,475	25,47
50	0,5	4	27,256	16,767
50	0,5	4	27,335	13,609
50	0,5	4	24,392	15,904

Yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık, konsantrasyon ve zaman faktörlerinin adsorplanan TF miktarı üzerine doğrusal ve kuadratik etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu (P<0,05), sıcaklık-konsantrasyon ve sıcaklık-zaman faktörlerin ikili etkilerinin anlamsız olduğu (P>0,05) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.5 ve 6.6’de verilmiştir.

**Çizelge 6.5.** Toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.KO	F	P
Regresyon	7	2049,99	2049,99	292,856	101,27	0
Lineer	3	656,6	656,6	218,865	75,68	0
İkinci derece	3	1381,55	1381,55	460,515	159,25	0
Etkileşim	1	11,85	11,85	11,851	4,1	0,083
Artık hata	7	20,24	20,24	2,892		
Uyum eksikliği	5	14,62	14,62	2,923	1,04	0,557
Saf hata	2	5,63	5,63	2,813		
Toplam	14	2070,23				

SD: serbestlik dercesi, KT: kareler toplamı, Düz.KT: düzeltilmiş kareler toplamı,

Düz.KO: düzeltilmiş kareler ortalaması

**Çizelge 6.6.** mg TF/g adsorban için tahmin edilen regresyon katsayıları

	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	-10,304	0,9818	26,816	0
X <sub>1</sub>	-1,472	0,6012	-7,354	0
X <sub>2</sub>	389,739	0,6012	11,938	0
X <sub>3</sub>	-15,934	0,6012	5,518	0,001
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	0,013	0,885	9,148	0
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-371,06	0,885	-16,772	0
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	1,9302	0,885	8,724	0
X <sub>2</sub> *X <sub>3</sub>	4,3032	0,8503	2,024	0,083

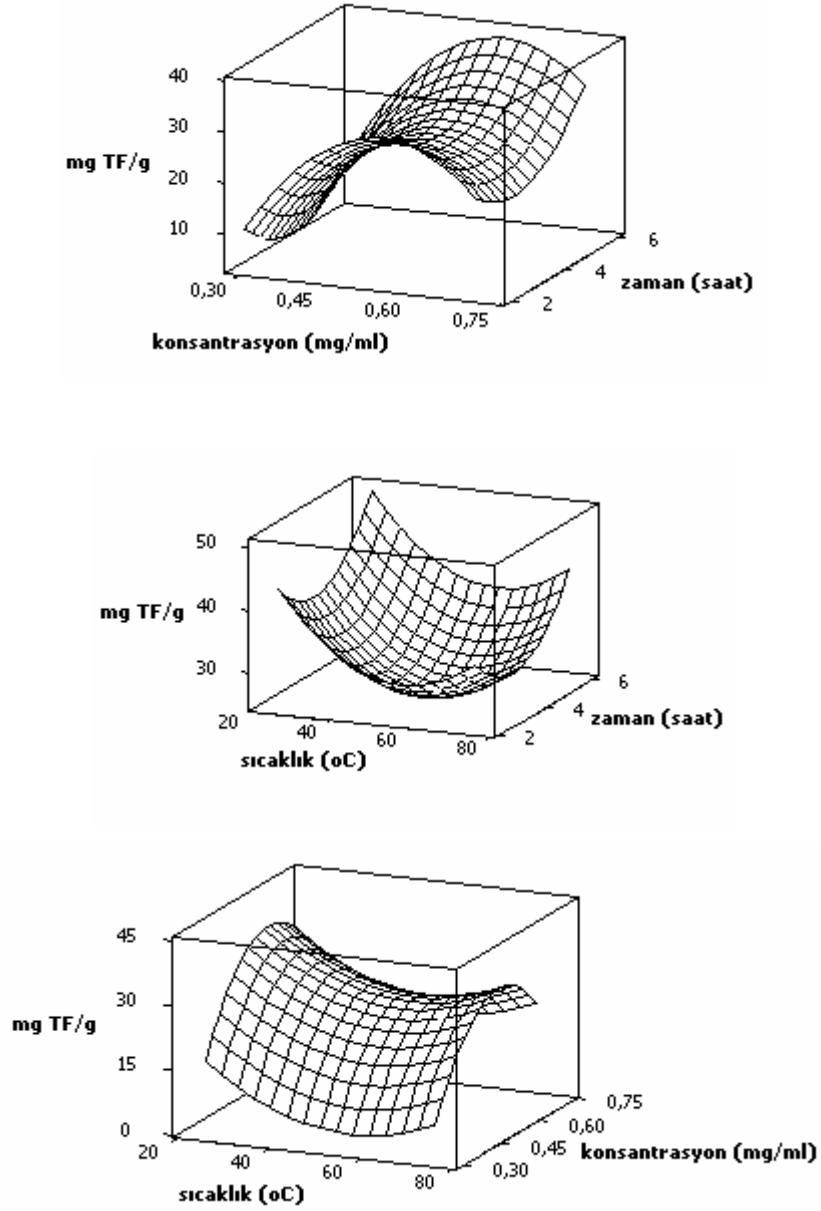
XAD-7 reçinesine adsorplanan toplam fenolik miktarı için ikinci derece polinom eşitliği (6.1)'de verilmiştir.

$$Y = -10,3043 - 1,4721 * T + 389,7396 * C - 15,9345 * t + 0,013 * T^2 - 371,064 * C^2 + 1,9302 * t^2 + 4,3032 * C * t \quad (6.1)$$

Model eşitliği cevapları %98 oranında açıklamaktadır ve modelden sapma (lack of fit) değerlerinin (0,557) de p>0,05 olduğu yani sapmanın önemsiz olduğu görülmektedir.

Cevap yüzey yönteminin uygulanmasında toplam fenolik bileşen üzerinden elde edilen yüzey grafikleri Şekil 6.12'de verilmiştir. İncelenen parametrelerin biri sabit tutularak (orta noktalar) çizilen grafiklerden de

görülebileceği gibi zamanla adsorpsiyon hızı artarken, sıcaklıkla azalmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 0,5-0,6 mg/mL den sonra da adsorpsiyon hızı düşmektedir.



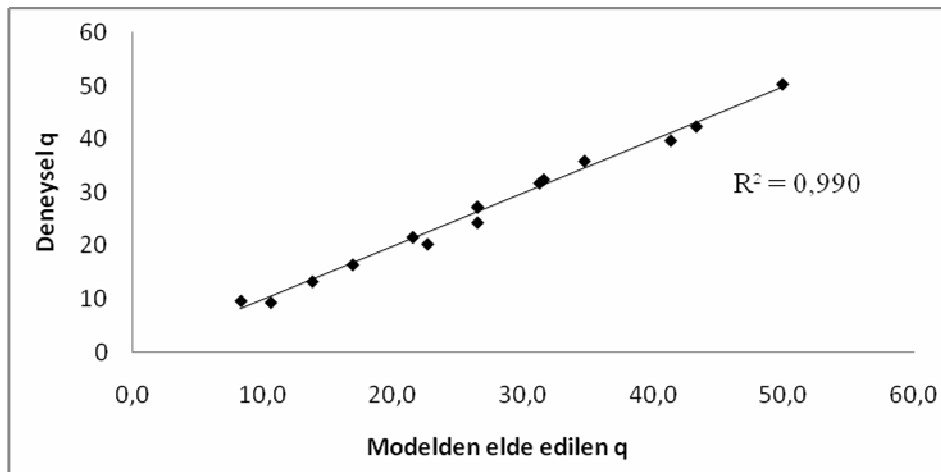
Şekil 6.12. Kesikli adsorpsiyonda farklı konsantrasyon, sıcaklık ve zamandaki adsorplanan TF miktarına ait yüzey grafikleri



Modelden elde edilen mgTF/g XAD-7 değerleri ve deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması ve aralarındaki doğrusal ilişki izelge 6.7 ve Şekil 6.13’da verilmiştir.

**Çizelge 6.7.** Toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu için deneysel verilerin Cevap Yüzey Yönteminden bulunan modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması

Modelden elde edilen mg TF/g XAD-7	Deneysel mgTF/g XAD-7	Fark
16,853	16,478	0,375
8,248	9,682	-1,434
31,209	31,816	-0,607
22,604	20,347	2,257
43,277	42,453	0,824
34,672	35,95	-1,278
49,912	50,387	-0,475
41,307	39,786	1,521
10,551	9,38	1,171
21,463	21,646	-0,183
13,743	13,324	0,419
31,541	32,475	-0,934
26,446	27,256	-0,810
26,446	27,335	-0,889
26,446	24,392	2,054



**Şekil 6.13.** Toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu için Cevap Yüzey Modelinden elde edilen değerler ile deneysel veriler arasındaki doğrusal ilişki

Şekil 6.13 den de görülebileceği gibi deneysel ve model cevapları birbiri ile uyum içindedir ( $R^2=0,990$ ). Çalışma şartlarında oluşturulan model toplam fenolik bileşenin XAD 7 üzerindeki adsorpsiyonunu açıklayabilmektedir.

Toplam fenolik bileşen adsorpsiyonu kadar, üzüm çekirdeğinin polimerik prosiyanidinlerin adsorpsiyonu da önemlidir. Toplam fenolik bileşen miktarı tayininde ekstrede bulunan tüm hidroksil iyonları ile reaksiyon söz konusu olduğundan bu yöntem üzüm çekirdeğinin antioksidan aktivitesinden sorumlu olan polimerik flavan-3-ol (prosiyanidinler) grubuna spesifik değildir. Bu nedenle üzüm çekirdeği ekstresinin polimerik prosiyanidinlerce zenginleştirilmesi de önemlidir. Bu nedenle adsorpsiyon prosesi polimerik prosiyanidinler cinsinden de incelenmiştir.

Adsorplanan toplam polimerik prosiyanidin (TPP) miktarı için ikinci derece polinom eşitliği (6.2)'de verilmiştir Yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık, konsantrasyon ve zaman faktörlerinin adsorplanan TF miktarı üzerine doğrusal, kuadratik etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu ( $P<0,05$ ), sıcaklık, zaman ve konsantrasyon, zaman faktörlerin ikili etkilerinin anlamsız olduğu ( $P>0,05$ ) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.8 ve 6.9'da verilmiştir.

**Çizelge 6.8.** Toplam polimerik prosiyanidin adsorpsiyonu için ikinci ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.KO	F	P
Regresyon	7	1766,58	1766,58	252,368	20,89	0
Lineer	3	651,78	651,78	217,261	17,98	0,001
İkinci derece	3	1027,84	1027,84	342,614	28,36	0
Etkileşim	1	86,96	86,96	86,956	7,2	0,031
Artık hata	7	84,57	84,57	12,081		
Uyum eksikliği	5	79,24	79,24	15,848	5,95	0,15
Saf hata	2	5,33	5,33	2,663		
Toplam	14	1851,15				

**Çizelge 6.9.** Adsorplanan mg TPP/g adsorban için tahmin edilen regresyon katsayıları

	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	35,3762	2,007	7,688	0
X1	-2,2767	1,229	3,754	0,007
X2	183,664	1,229	5,851	0,001
X3	-12,731	1,229	2,371	0,005
X1 <sup>2</sup>	0,02	1,809	6,893	0
X2 <sup>2</sup>	-194,34	1,809	-4,298	0,004
X3 <sup>2</sup>	1,7735	1,809	3,922	0,006
X1*X2	0,9325	1,738	2,683	0,031

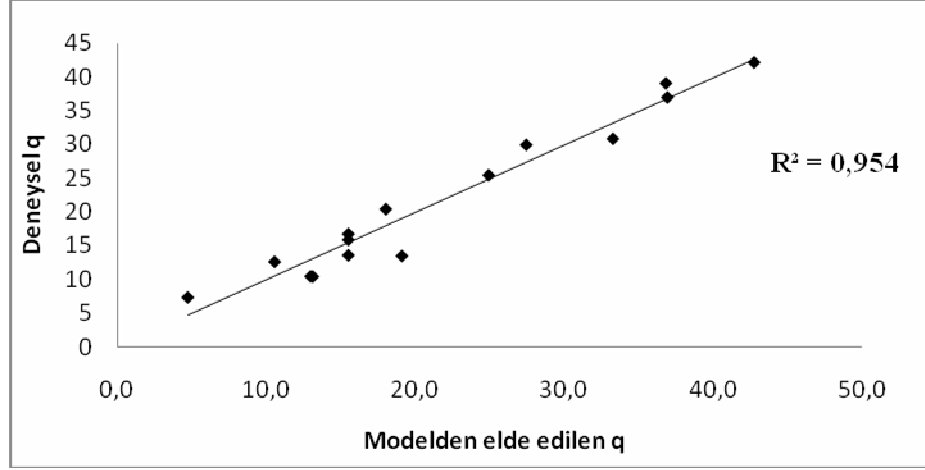
$$Y = 35,3762 - 2,2767 * T + 183,6645 * C - 12,731 * t + 0,02 * T^2 - 194,34 * C^2 + 1,7735 * t^2 + 0,9325 * T * C \quad (6.2)$$

Model eşitliği cevapları %91 oranında açıklamaktadır ve modelden sapma (lack of fit) değerlerinin (0,150) de  $p > 0,05$  olduğu yani sapmanın önemsiz olduğu görülmektedir.

Modelden elde edilen mg TPP/g XAD-7 değerleri ve deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması ve aralarındaki doğrusal ilişki Çizelge 6.12 ve Şekil 6.11’de verilmiştir ve ilişki katsayısı ( $R^2$ ) tespit edilmiştir.

**Çizelge 6.10.** Toplam polimerik prosiyanidin adsorpsiyonu için deneylerden elde edilen cevapların modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması

Modelden elde edilen mgB1/g XAD-7	Deneysel mgB1/g XAD-7	Fark
13,013	10,5	2,513
13,166	10,47	2,696
18,068	20,45	-2,382
36,871	39,07	-2,200
27,494	29,96	-2,466
36,972	36,98	-0,008
33,322	30,86	2,462
42,800	42,16	0,640
4,769	7,37	-2,601
19,149	13,51	5,639
10,597	12,64	-2,043
24,977	25,47	-0,493
15,553	16,767	-1,214
15,553	13,609	1,943
15,553	15,9043	-0,351



**Şekil 6.14.** Toplam polimerik prosiyanidin adsorpsiyonu için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki

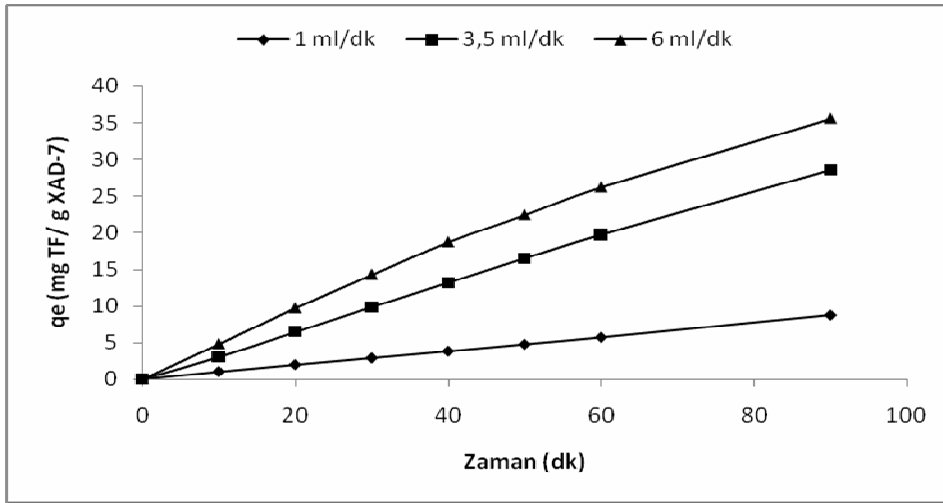
Şekil 6.14 den de görülebileceği gibi deneysel ve model cevapları birbiri ile %95 oranında uyum içindedir.

## 6.2. Sürekli adsorpsiyon çalışmaları

Sürekli adsorpsiyon çalışmaları için sıcaklık, akış hızı ve başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. 1,2; 2; 2,8 mg/mL konsantrasyonlarda, 25; 50; 75°C sıcaklıklarda; 2; 3,5; 5 mL/dak akış hızlarında toplam fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidinler cinsinden adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Elde edilen qe değerleri ile toplam adsorplanan fenolik bileşen miktarı bulunarak cevap yüzey yöntemine uygulanmıştır. Çözelti akış hızının adsorplanan TF miktarı üzerine etkisi Çizelge 6.11, Şekil 6.15, sıcaklığın etkisi Çizelge 6.12, Şekil 6.16 ve akış hızının etkisi ise Çizelge 6.13 ve Şekil 6.17 de gösterilmiştir.

**Çizelge 6.11.** Farklı akış hızlarında toplam adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarları (mg/g XAD-7) ( $C_0=2\text{mg/ml}$ ;  $T=50^\circ\text{C}$ )

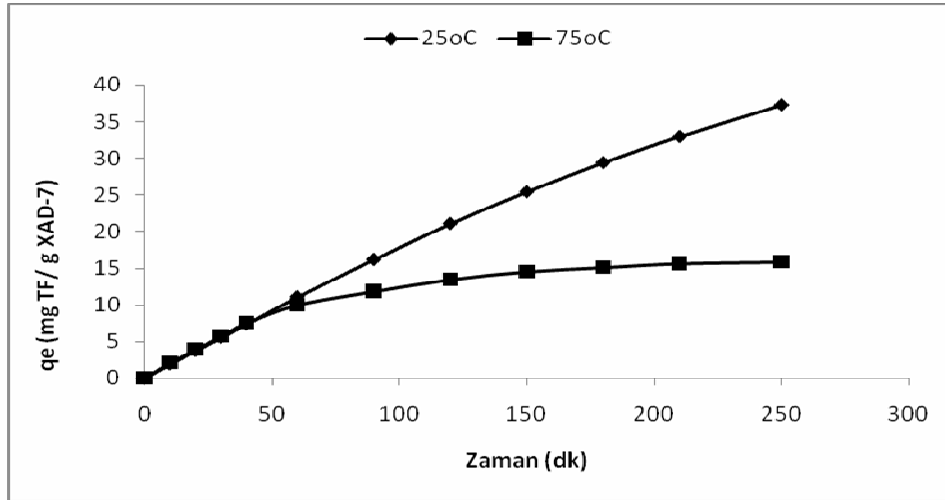
1 mL/dak		3,5 mL /dak		6 mL /dak	
t(dak)	kumulatif q	t(dak)	kumulatif q	t(dak)	kumulatif q
0	0	0	0	0	0
10	1,012	10	3,029	10	4,818
20	1,971	20	6,453	20	9,740
30	2,900	30	9,866	30	14,278
40	3,831	40	13,205	40	18,745
50	4,781	50	16,530	50	22,441
60	5,747	60	19,747	60	26,236
90	8,821	90	28,592	90	35,584
120	11,769	120	36,304		
240	22,629	140	41,050		
360	32,513				
420	36,702				
500	42,347				



**Şekil 6.15.** Akış hızının adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı (mg TF/ g XAD-7) üzerine etkisi ( $C_0=2\text{mg/ mL}$ ;  $T=50^\circ\text{C}$ )

**Çizelge 6.12.** Farklı sıcaklıklarda adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarları (mg TF/g XAD-7)  
( $C_0=2,8\text{mg/ml}$ ,  $F=2\text{ mL/dak}$ )

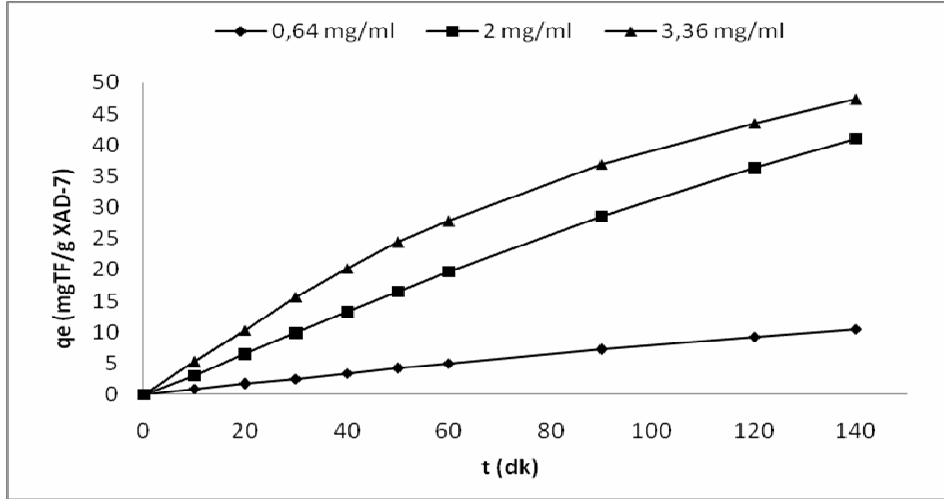
t (dak)	mg TF/g XAD-7	
	25°C	75°C
0	0	0
10	1,9107	2,0645
20	3,7395	3,8956
30	5,5182	5,6722
40	7,3576	7,5124
60	11,058	9,9534
90	16,154	11,814
120	21,064	13,421
150	25,417	14,481
180	29,386	15,058
210	32,953	15,581
250	37,267	15,804



**Şekil 6.16.** Sıcaklığın adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı (mg TF/ g XAD-7) üzerine etkisi ( $C_0=2,8\text{mg/mL}$ ,  $F=2\text{ mL/dak}$ )

**Çizelge 6.13.** Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarları (mg TF/g XAD-7) (T=50°C, F=3,5 mL dak)

t (dak)	0,64 mg/ mL	2 mg/ mL	3.36 mg/ mL
	kumulatif q	kumulatif q	kumulatif q
0	0	0	0
10	0,849	3,029	5,235
20	1,704	6,453	10,298
30	2,536	9,866	15,607
40	3,360	13,205	20,239
50	4,171	16,530	24,448
60	4,980	19,747	27,766
90	7,181	28,592	36,984
120	9,220	36,304	43,534
140	10,462	41,050	47,3424



**Şekil 6.17** Başlangıç çözelti konsantrasyonunun adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı (mg TF/ g XAD-7) üzerine etkisi (T=50°C, F=3,5 ml/dak)

Sonuçlardan da görülebileceği gibi, akış hızı ve konsantrasyon arttıkça XAD-7 üzerinde adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı artmış, sıcaklıkla azalmıştır. Aynı etkiler toplam polimerik prosiyanidin adsorpsiyonu için de gözlenmiştir.

### 6.2.1. Sürekli adsorpsiyonda cevap yüzey yönteminin uygulanması

Bölüm 5.5. de açıklandığı gibi parametrelerin alt ve üst değerleri, sıcaklık için 25-75, konsantrasyon için 1,2-2,8 mg/ml ve akış hızı faktörü için 2-5 ml/dak seçilmiştir. Bu çalışmada kullanılan deneysel tasarım noktaları ve cevapları Çizelge 6.14’de verilmiştir.

Yapılan varyans analizi sonucunda sıcaklık, konsantrasyon ve akış hızı faktörlerinin adsorplanan TF miktarı üzerine doğrusal, etkilerinin F testinin %5 önem derecesinde anlamlı olduğu ( $P<0,05$ ), konsantrasyon ve akış hızının kuadratik etkilerinin, konsantrasyon-akış hızı ve akış hızı-sıcaklık faktörlerin ikili etkilerinin anlamsız olduğu ( $P>0,05$ ) bulunmuş ve bu etkileşimler çıkarılıp tekrar analizi yapılmıştır ve sonuçları Çizelge 6.15 ve 6.16’da verilmiştir. Adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı için ikinci derece polinom eşitliği (6.3)’de verilmiştir.

**Çizelge 6.14.** Sürekli adsorpsiyon işleminde deneysel tasarım noktaları ve kolonda adsorplanan mg TF ve mg TPP (mg/g XAD-7) miktarları

Deneysel no	X1	X2	X3	mg TF/g XAD-7	mg TPP/g XAD-7
	Konsantrasyon (mg/mL)	Sıcaklık (°C)	Akış hızı (ml/dak)		
1	1,2	25	2	26,50	21,96
2	2,8	25	2	28,41	13,32
3	1,2	75	2	13,47	45,53
4	2,8	75	2	15,81	27,62
5	1,2	25	5	28,87	18,73
6	2,8	25	5	44,03	15,42
7	1,2	75	5	22,03	35,97
8	2,8	75	5	18,29	28,57
9	0,7	50	3,5	5,87	13,74
10	3,36	50	3,5	26,22	14,72
11	2	8,0	3,5	14,37	6,99
12	2	92,0	3,5	8,35	61,37
13	2	50	1,0	30,21	24,18
14	2	50	6,0	37,37	21,92
15	2	50	3,5	36,34	22,02
16	2	50	3,5	24,76	19,49
17	2	50	3,5	32,09	24,63
18	2	50	3,5	28,72	21,71
19	2	50	3,5	32,46	28,56
20	2	50	3,5	32,31	22,29



**Çizelge 6.15.** Sürekli adsorpsiyonda toplam fenolik bileşen için ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel analizi

	SD	KT	Düz.KT	Düz.O	F	P
Regresyon	5	1154,99	1154,99	231	7,94	0,001
Lineer	3	661,76	661,76	220,59	7,58	0,003
İkinci derece	1	407,43	407,43	407,43	14	0,002
Etkileşim	1	85,8	85,8	85,8	2,95	0,108
Artık hata	14	407,52	407,52	29,11		
Uyum eksikliği	9	302,83	302,83	33,65	1,61	0,313
Saf hata	5	104,69	104,7	20,94		
Toplam	19	1562,52				

**Çizelge 6.16.** Sürekli adsorpsiyonda mgTF/g XAD-7 için tahmin edilen regresyon katsayıları

	Katsayılar	SH Kat.	T	P
Sabit	-22,246	1,543	20,352	0
X1	0,121	1,46	-3,543	0,003
X2	46,584	1,46	2,994	0,01
X3	1,073	1,46	1,103	0,289
X2 <sup>2</sup>	-8,233	1,408	-3,741	0,002
X1*X2	-0,164	1,908	-1,717	0,108

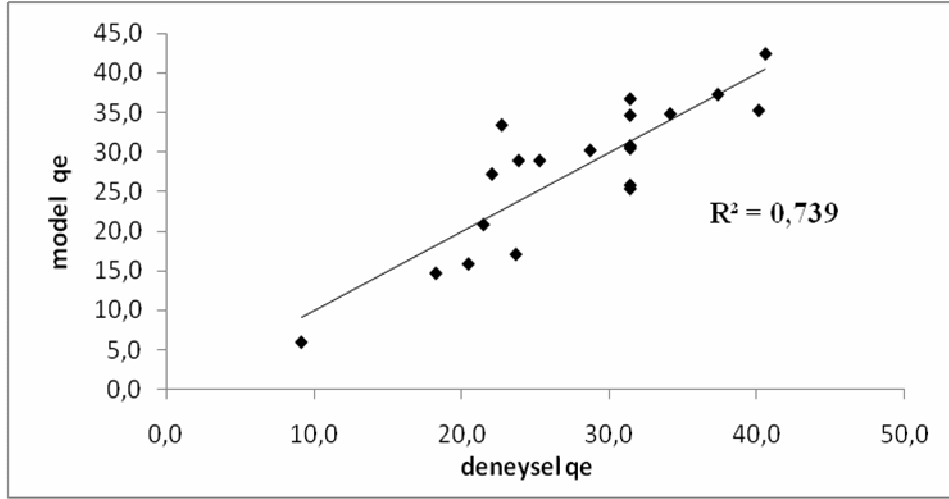
Adsorplanan TF miktarı için ikinci derece polinom eşitliği (6.3)'de verilmiştir.

$$Y = -22,246 + 0,121C + 46,584T + 1,073F - 8,233T^2 - 0,164C*T \quad (6.3)$$

Modelden elde edilen q (mg TF/g XAD-7) değerleri ve deneysel olarak elde edilen değerlerin karşılaştırılması (Çizelge 6.17) ve aralarındaki doğrusal ilişki Şekil 6.18 de gösterilmiştir ve ilişki katsayısı (R<sup>2</sup>) tespit edilmiştir.

**Çizelge 6.17.** Deneylerden elde edilen cevapların modelden elde edilen cevaplarla karşılaştırılması

Modelden elde edilen q mgTF/g XAD-7	Deneyisel q mgTF/g XAD-7	Fark
22,049	27,182	-5,132
18,257	14,622	3,635
37,343	37,268	0,075
20,455	15,804	4,651
25,269	28,895	-3,626
21,477	20,789	0,688
40,563	42,415	-1,852
23,675	17,014	6,661
40,100	35,243	4,857
22,711	33,393	-10,683
9,148	5,890	3,258
23,856	28,892	-5,036
28,698	30,193	-1,496
34,113	34,802	-0,689
31,406	34,631	-3,226
31,406	25,328	6,077
31,406	36,711	-5,306
31,406	30,755	0,651
31,406	30,438	0,968
31,406	25,778	5,628



**Şekil 6.18.** Sürekli adsorpsiyonda toplam fenolik bileşen için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki

Modelden elde edilen cevaplar ve deneysel cevapların karşılaştırılması sonucu deneysel verilerin model verilerinden saptığı ulaşılan doğrusal ilişkinin ( $R^2$ ) düşük olduğu (0,739) gözlenmiştir. Yüzey grafiklerinin (Şekil 6.19)

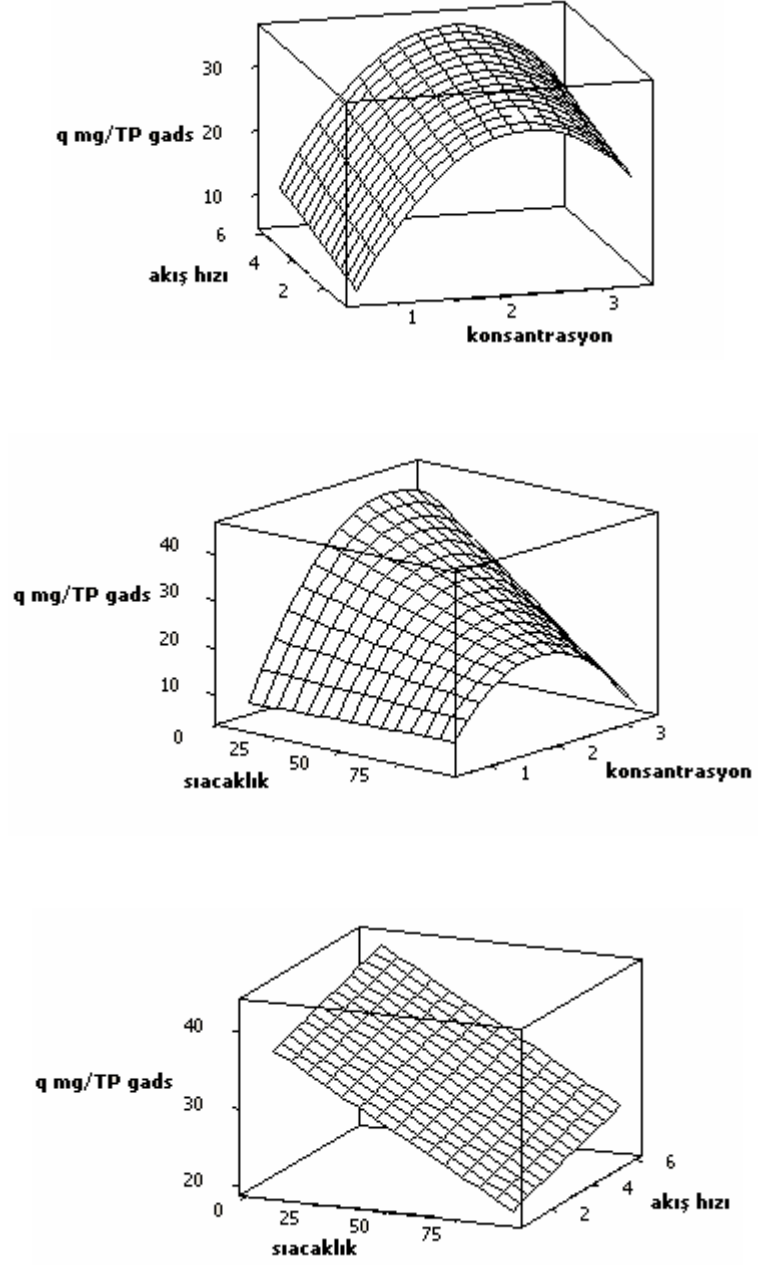
incelenmesinden, adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarının yüksek olduğu noktalar düşük sıcaklık, yüksek akış hızı olarak belirlenmiştir.

Sürekli adsorpsiyon işleminde cevap yüzey yönteminin uygulanmasında toplam fenolik bileşen üzerinden elde edilen yüzey grafikleri Şekil 6.19'da verilmiştir. İncelenen parametrelerin biri sabit tutularak (orta noktalar) çizilen grafiklerden de görülebileceği gibi akış hızı ile adsorplanan TF miktarı lineer artarken, sıcaklıkla lineer azalmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 2,5 mg/mL ye kadar adsorplanan madde miktarı artmış bu konsantrasyondan sonra da azalma görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi tek parametrenin sabit tutulması ile gözlenen etkiden farklılık göstermiştir. 50°C, 3,5 mL/dak da başlangıç etkisinin gözlendiği çalışmada (Şekil 6.17) 2 mg/ml den sonra adsorplanan madde miktarı artmış ancak hızı azalmıştır.

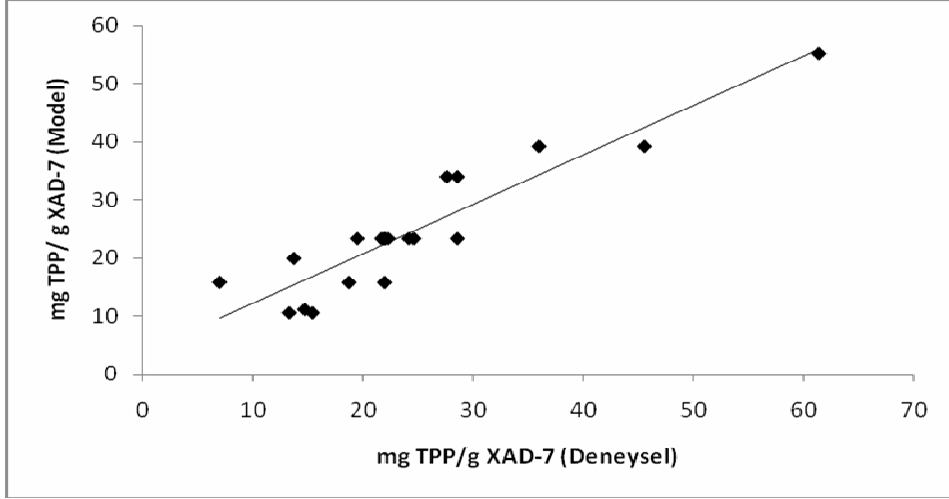
Toplam polimerik prosiyanidinlerin sürekli adsorpsiyonunda cevap yüzey yönteminden elde edilen model eşitliği, eşitlik 6.4 de verilmiştir. Toplam fenolden farklı olarak akış hızının ve konsantrasyon-sıcaklık etkileşiminin etkisiz olduğu görülmüştür ( $P>0,05$ ).

$$Y=28,0475-0,1043C-13,8059T+7,1061T^2 \quad (6.4)$$

Model toplam sürekli adsorpsiyon işleminde toplam polimerik prosiyanidin adsorpsiyonunu (%85) toplam fenolik bileşene (%74) göre daha iyi açıklamaktadır (Şekil 6.20).



**Şekil 6.19.** Sürekli adsorpsiyon işleminde farklı akış hızı, sıcaklık ve konsantrasyonlardaki adsorplanan TF miktarına ait yüzey grafikleri



Şekil 6.20. Sürekli adsorpsiyonda toplam polimerik prosiyanidin için deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki

### 6.3. Kesikli Reaktörde Adsorpsiyon Kinetiği ve Termodinamiği

Bu bölümde 25°C, 50°C, 75°C sıcaklıklarda ve 0,2-0,8 mg/mL konsantrasyon aralığında Amberlit XAD-7 üzerine yapılan kesikli adsorpsiyon prosesinde toplam fenolik bileşen cinsinden adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Kinetik çalışmalarında adsorpsiyonun görünür birinci derece ve görünür ikinci derece hız sabitleri sırasıyla eşitlik 3.11 ve 3.13 dan hesaplanmıştır.

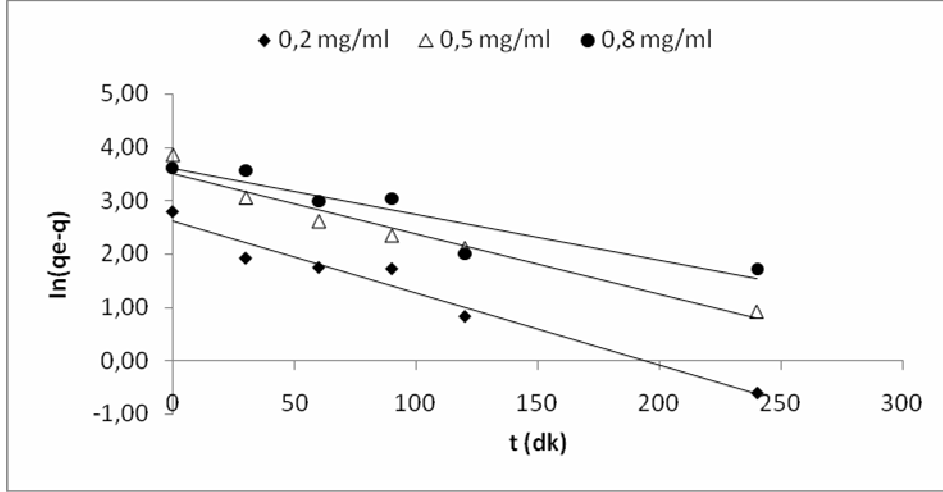
$$\ln(qe - q) = \ln qe - k_1 t \quad (3.11)$$

Eşitlik 3.11 kullanılarak  $t - \ln(qe - q)$  grafiğinin eğimi  $k_1$  hız sabitini vermektedir.

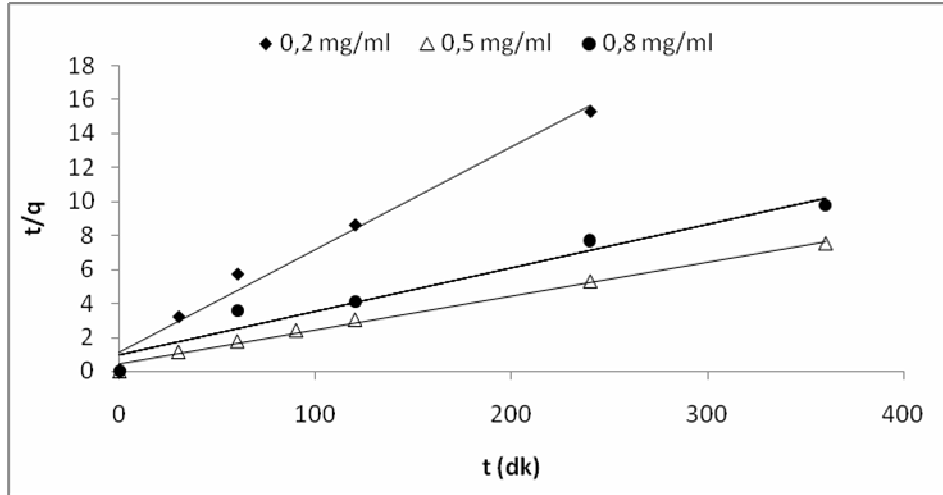
İkinci derece hız sabiti ise Eşitlik 3.13 den  $t - t/qe$  doğrusunun y eksenini keşim noktasından bulunmuştur.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (3.13)$$

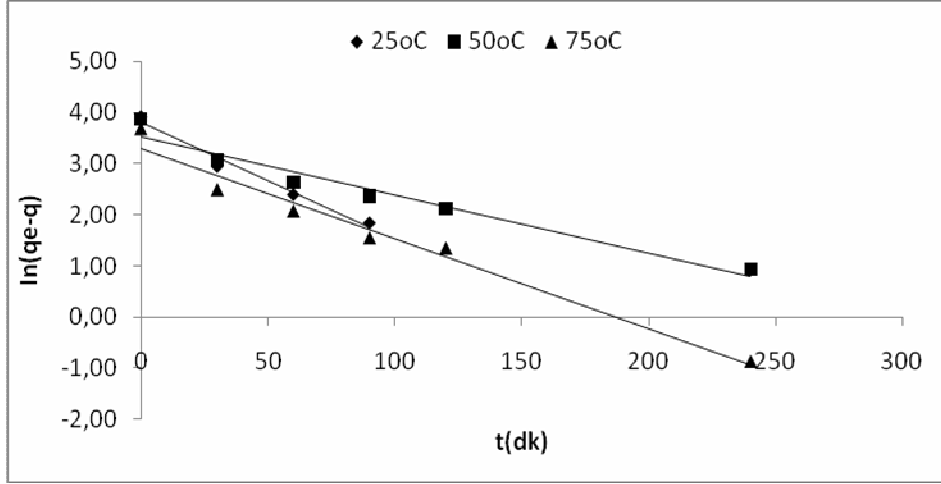
Sabit sıcaklıkta (50°C) farklı konsantrasyonlarda 1. ve 2. derece adsorpsiyon kinetiği Şekil 6.21 ve 6.22, Sabit konsantrasyonda (50°C) farklı sıcaklıklarda 1. ve 2. derece adsorpsiyon kinetiği Şekil 6.20 ve 6.21’de verilmiştir.



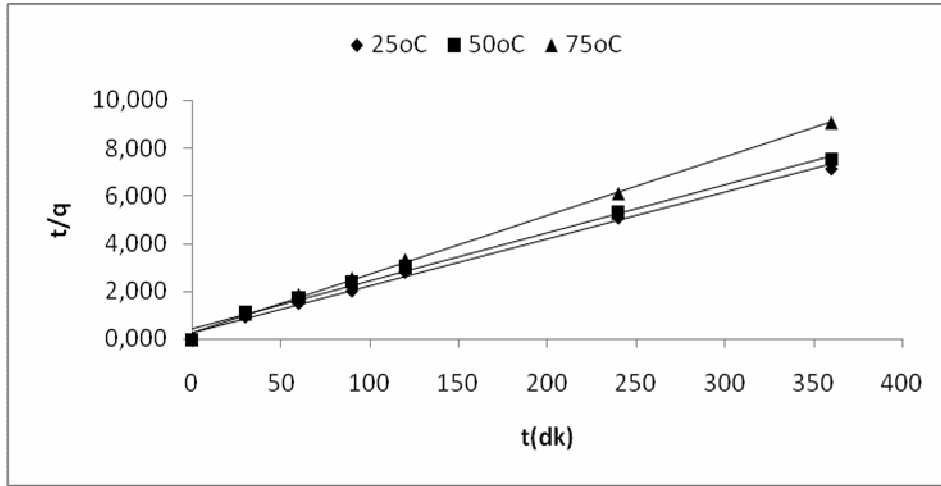
Şekil 6.21. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 1. derece adsorpsiyon kinetiği (T=50°C)



Şekil 6.22. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında 2. derece adsorpsiyon kinetiği (T=50°C)



Şekil 6.23. Farklı sıcaklıklarda 1. derece adsorpsiyon kinetiği (0,5mg/mL)



Şekil 6.24. Farklı sıcaklıklarda 2. derece adsorpsiyon kinetiği (0,5mg/mL)

Tüm sıcaklıklar ve başlangıç konsantrasyonlarında birinci ve ikinci derece hız sabitleri hesaplanmış ve Çizelge 18 ve 19 da verilmiştir.

Çizelge 6.18 Birinci derece adsorpsiyon hız sabitleri

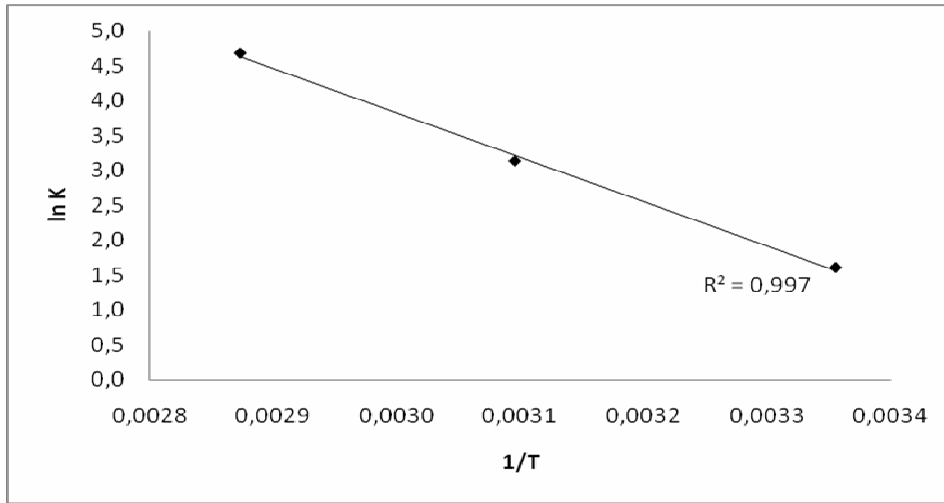
T°C	C <sub>0</sub> (mg/mL)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> dak <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
25	0,8	47,0	0,012	0,986
	0,5	50,39	0,022	0,978
	0,2	14,11	0,017	0,876
50	0,8	36,99	0,008	0,852
	0,5	48,00	0,011	0,954
	0,2	16,25	0,013	0,963
75	0,8	20,51	0,003	0,749
	0,5	39,79	0,017	0,973
	0,2	12,33	0,016	0,968

**Çizelge 6.19.** İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabitleri

T°C	C <sub>0</sub> (mg/mL)	q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (mg/g.dak)	R <sup>2</sup>
25	0,8	47,00	0,0005	0,954
	0,5	50,39	0,0014	0,995
	0,2	14,11	0,0063	0,996
50	0,8	36,99	0,0007	0,957
	0,5	48,00	0,0010	0,992
	0,2	16,25	0,0017	0,992
75	0,8	20,51	0,0008	0,897
	0,5	39,79	0,0022	0,997
	0,2	12,33	0,0067	0,997

Adsorpsiyonun incelen modellerin R<sup>2</sup> değerleri göz önüne alındığında ikinci mertebeden kinetikle açıklanabileceği görülmektedir. İkinci derece hız sabitleri (k<sub>2</sub>) sıcaklıkla artmış, konsantrasyonun artması ile azalmıştır.

Adsorpsiyon termodinamiğinde ise 25°C, 50°C, 75°C sıcaklıklarda incelenmiştir. Daha önce yapılan izoterm uygulamalarında adsorpsiyona uygun olan izoterm modelinin Langmuir modeli olarak belirlenmesi nedeniyle bu modele ait adsorpsiyon denge sabiti olan K<sub>L</sub> değerleri kullanılmıştır. 1/T ye karşılık çizilen lnK<sub>L</sub> grafiğinden ΔH, ΔS değerleri ve ΔG bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.20 ve Şekil 6.25 da verilmiştir.



**Şekil 6.25.** 1/T ye karşı lnK<sub>L</sub> nin değişim



**Çizelge 6.20.** Üzüm çekirdeği ekstresinden fenolik bileşenlerin XAD-7 reçinesine adsorpsiyonu için termodinamik parametreleri

$\Delta G$ (J mol <sup>-1</sup> )			$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/molK)	$R^2$
298 K	323 K	348 K			
-3,987	-8,420	-13,533	-52,79	0,190	0,997

Çizelge 6.31 de verilen değerlere göre  $\Delta H$ 'ın negatif değer olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

#### 6.4. Adsorpsiyon Verimleri

Kesikli ve sürekli sistemlerde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanan toplam fenolik bileşen ve toplam polimerik prosiyanidin üzerinden adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir, sonuçlar çizelge 6.21 ve .6.22 de verilmiştir.

**Çizelge 6.21.** Kesikli sistem adsorpsiyon verimleri

Konsantrasyon (mg/ml)	Sıcaklık (°C)	% Adsorplanan TF	% Adsorplanan TPP
0,8	25	61,21	90,70
	50	47,65	73,43
	75	18,60	48,56
0,7	25	62,78	62,29
	50	49,41	72,04
	75	39,14	70,03
0,5	25	65,74	93,34
	50	63,13	96,44
	75	55,97	94,45
0,3	25	67,64	60,09
	50	48,08	64,55
	75	35,36	55,29
0,2	25	68,78	84,74
	50	74,57	85,68
	75	59,27	86,09

**Çizelge 6.21.** Sürekli sistem adsorpsiyon verimleri

Konsantrasyon (mg/ml)	Sıcaklık (°C)	Akış Hızı (ml/dk)	% Adsorplanan TP	% Adsorplanan TPP
1,2	25	2	89,8	96,27
2,8	25	2	69,2	85,58
1,2	75	2	42,9	58,39
2,8	75	2	29,9	51,91
1,2	25	5	87,0	82,21
2,8	25	5	68,2	67,62
1,2	75	5	51,6	67,57
2,8	75	5	30,6	53,69
0,7	50	3,5	57,6	57,52
3,36	50	3,5	52,4	52,41
2	8,0	3,5	72,8	55,16
2	92,0	3,5	75,3	54,78
2	50	1,0	74,7	77,75
2	50	6,0	60,9	73,70
2	50	3,5	72,2	66,56
2	50	3,5	57,8	82,94
2	50	3,5	78,2	72,36
2	50	3,5	66,5	85,41
2	50	3,5	59,6	75,16
2	50	3,5	55,4	73,02

Kesikli sistem adsorpsiyon verimlerinde, toplam fenolik bileşen üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi (%74,57), 0,2mg/ml başlangıç konsantrasyonunda, 50°C de toplam polimerik prosiyanidin üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi ise (%96,44) 0,5mg/ml başlangıç konsantrasyonunda 50°C de elde edilmiştir.

Sürekli adsorpsiyon çalışmalarında ise toplam fenolik bileşen üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi (% 89,8) 1,2 mg/mL başlangıç konsantrasyonunda, 25°C ve 2ml/dk akış hızında, toplam polimerik prosiyanidin üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi de (%96,27) aynı şekilde 1,2 mg/mL başlangıç konsantrasyonunda, 25°C ve 2ml/dk akış hızında elde edilmiştir.

## 7. SONUÇ TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Son yıllarda, insan sağlığını etkileyen bazı hastalıklara karşı koruyucu etki göstermeleri nedeniyle doğal ürünlere olan talep artmıştır. Bu tür ürünlerin başında da fenolik bileşikler gelmektedir.

Üzüm çekirdeği fenolik bileşiklerin önemli bir grubu olan monomerik (kateşin, epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin, epikateşin-3-0-gallat) ve polimerik (prosiyanidin dimer, oligomer ve polimer) flavan-3-ol bileşiklerince zengindir. Bu bileşiklerin özellikle yaşlanmayı geciktirici, iltihap önleyici, anti kanserojen, anti-mutajenik etkileri dolayısıyla, gıda ve nütrosötik endüstrisinin ilgisini çekmiştir. Son yıllarda üzüm çekirdeği ekstresini veya fenolik bileşiklerince zenginleştirilmiş ürünlerini içeren çeşitli formlarda (toz, tablet, şurup) sağlık destekleyici ürünler nütrosötik ürün pazarında önemli ölçüde yer bulmakta, gıda maddelerine katılarak fonksiyonel gıda olarak tüketiciye sunulmaktadır.

Bu tür kullanım alanları ve daha yeni alanlarda kullanımı sağlamak için fenolik bileşikleri içeren kaynakların açığa çıkarılması, elde edilmesi, saflaştırılması, amacıyla yöntemler geliştirilmiştir. Fenolik bileşenlerce zengin ürün eldesinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri de adsorpsiyondur.

Üzüm çekirdeği ekstresinden polimerik prosiyanidinlerce zengin ürün elde edilmesine yönelik yapılan bu çalışmada polifenolik bileşenlerin kesikli ve sürekli adsorpsiyon yöntemi ile izolasyonu amaçlanmış ve bu proseslerin optimizasyonu için sıcaklık, konsantrasyon, adsorban tipi, zaman ve akış hızı faktörleri incelenerek proses optimizasyonu yapılmış ve model eşitlikleri öngörülmüştür.

Çalışmanın ilk aşamasında farklı adsorbanlar kullanılarak fenolik bileşenleri adsorplama da en etkin olan adsorban çeşidi belirlenmiştir. Bunun için poliakrilik asit esteri olan amberlit XAD-7, polisitiren divinil benzen olan amberlit XAD-16 ve granül aktif karbon kullanılmıştır. Bu adsorbanlar arasında adsorplanan toplam fenolik bileşen (TF) ve polimerik prosiyanidin (TPP) üzerinden bir karşılaştırma yapılmış ve sonuç olarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (48,692 mg TF/g adsorban ve 45,706 mg TPP/g adsorban) amberlit XAD-7 de elde edilmiştir (Şekil 6.1 ve 6.2). Bunun yanı sıra polimerik reçinelerin

adsorpladığı polimerik prosiyanidin oranı yüksekken GAC adsorpladığı polimerik prosiyanidin oranının düşük olması dolayısıyla polimerik reçinelerin polimerik molekülleri, GAC nun ise küçük molekül ağırlıklı monomerleri adsorpladığı gözlenmiştir. Amberlit XAD-7 reçinesinin ortalama yüzey alanının ve gözenek çapının amberlit XAD-16 dan küçük olmasına rağmen bu çalışmada yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasının nedeni ise ester yapısından kaynaklanmıştır.

Çalışmanın bundan sonraki aşamaları amberlit XAD-7 üzerinde yapılmıştır. Kesikli reaktörde amberlit XAD-7 üzerine yapılan adsorpsiyon çalışmalarının birinci aşamasında, diğer faktörlerin sabit tutulup tek faktörün değiştirilmesi ile çözültiden fenolik bileşen adsorpsiyonu üzerine sıcaklık, konsantrasyon ve zamanın etkileri incelenmiştir, Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır. İkinci aşamada ise faktörlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkilerini incelemek ve en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği koşulları belirlemek amacıyla cevap yüzey yöntemi (CYY) uygulanmıştır. Bu sonuçlara göre, Freundlich izoterminde  $R^2$  değerlerinin düşük olması, ayrıca deneysel değerlere karşı modelin önerdiği değerler arasındaki doğrusal ilişki ( $R^2$ ) değerlerinin de düşük olması nedeniyle bu izoterm adsorpsiyonu açıklamaya uygun olmadığını, Langmuir izotermine elde edilen  $R^2$  değerlerinin 1'e yakın olması ve değerler arasındaki doğrusal ilişkide bu izoterm uygunluğunu göstermiştir (Çizelge 6.5).

Uygulanan cevap yüzey yönteminde yüzey bakılırsa konsantrasyonun artmasıyla yüksek adsorpsiyon kapasitesine uzun sürede ulaşıldığı, zaman artsa da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine düşük sıcaklıkta ulaşıldığı ve konsantrasyonun 0,5mg/mL değerinden sonra zaman artsa da en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaşamadığı gözlenmiştir (Şekil 6.16-6.21). Polimerik prosiyanidin üzerinden incelenen cevap yüzey yöntemi sonuçlarına göre adsorplanan polimerik prosiyanidin miktarının değişimi incelendiğinde konsantrasyon zaman ilişkisinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,5-0,7mg/mL aralığında ve 6 saatte, sıcaklık zamandaki ilişkisinde yüksek adsorpsiyon kapasitesine yüksek sıcaklık uzun zamanda, konsantrasyon sıcaklık ilişkisinde ise yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,5-0,7mg/mL aralığında, 75°C de ulaşıldığı

gözlenmiştir (Şekil 6.9),. Özetle toplam fenolik bileşen üzerinden yüksek adsorpsiyon kapasitesine 25°C, 0,5mg/ml, 6 saatte, polimerik prosiyanidin üzerinden yüksek adsorpsiyon kapasitesine 0,5-0,7mg/mL konsantrasyon aralığında, 75°C, 6 saatte ulaşılmıştır.

Adsorplanan TF ve TPP miktarı için ikinci derece polinom eşitliği (eşitlik 6.1, 6.2) aşağıdaki şekilde bulunmuştur.

$$Y = -10,3043 - 1,4721 * T + 389,7396 * C - 15,9345 * t + 0,013 * T^2 - 371,064 * C^2 + 1,9302 * t^2 + 4,3032 * C * t \quad (6.1)$$

$$Y = 35,3762 - 2,2767 * T + 183,6645 * C - 12,731 * t + 0,02 * T^2 - 194,34 * C^2 + 1,7735 * t^2 + 0,9325 * T * C \quad (6.2)$$

Eşitliklerden de görüldüğü gibi toplam fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidin adsorpsiyonunu en çok etkileyen faktörün başlangıç konsantrasyonu olduğu gözlenmiştir. Gerek toplam fenolik bileşen gerekse toplam polimerik prosiyanidin cinsinden elde edilen verilerle modelden elde edilen cevapları arasındaki lineer ilişki [ $R^2=0,990$  (TF) ve  $R^2=0,954$  (TPP)] çalışma şartlarında oluşturulan model toplam fenolik bileşenin XAD-7 üzerindeki adsorpsiyonunu açıklayabilmektedir.

Sürekli adsorpsiyon işleminde akış hızı ile adsorplanan toplam fenolik bileşen miktarı lineer artarken, sıcaklıkla lineer azalmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 2,5 mg/mL ye kadar adsorplanan madde miktarı artmış bu konsantrasyondan sonra da azalma görülmüştür. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi tek parametrenin sabit tutulması ile gözlenen etkiden farklılık göstermiştir. 50°C, 3,5 ml/dak da başlangıç etkisinin gözlendiği çalışmada (Şekil 6.14) 2 mg/mL den sonra adsorplanan madde miktarı artmış ancak hızı azalmıştır.

Toplam polimerik prosiyanidinlerin sürekli adsorpsiyonunda cevap yüzey yönteminden elde edilen model eşitliği, eşitlik 6.4 de verilmiştir. Toplam fenolden farklı olarak akış hızının ve konsantrasyon-sıcaklık etkileşiminin etkisiz olduğu görülmüştür ( $P>0,05$ ).

$$Y = 28,0475 - 0,1043C - 13,8059T + 7,1061T^2 \quad (6.4)$$

Farklı konsantrasyonlar ve sıcaklıklar için incelenen görünür birinci derece adsorpsiyon kinetiği sonuçlarında (Çizelge 6.21), konsantrasyon düşüğü ile hız sabitinin arttığı, en yüksek hız sabitinin 25°C, 0,5 mg/mL de elde edildiği görülmüştür. Bununla birlikte görünür ikinci derece adsorpsiyon kinetiği regresyon katsayılarının birinci dereceden daha iyi olduğu belirlenmiştir (Çizelge 6.22). Dolayısı ile adsorpsiyon hızının görünür ikinci derece kinetiği ile açıklanabileceği söylenebilir. İkinci derece adsorpsiyon kinetiği hız sabitleri 25°C de konsantrasyonla yaklaşık 12 kat artmış, bu artış 50°C de azalmıştır.

Adsorpsiyon için yapılan termodinamik çalışmaları adsorpsiyonun fiziksel mi veya kimyasal mı olduğunun anlaşılması açısından önemlidir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen değerlere (Çizelge 6.23) göre  $\Delta H$ 'ın negatif değer olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir.

Kesikli ve sürekli adsorpsiyon çalışmalarında farklı sıcaklık başlangıç konsantrasyonlarında ve akış hızlarında yapılan çalışmalar sonucunda toplam fenolik bileşen ve polimerik prosiyanidin üzerinden % adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir.

Kesikli sistem adsorpsiyon verimlerinde (çizelge 6.21), toplam fenolik bileşen üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi (%74,57), 0,2mg/ml başlangıç konsantrasyonunda, 50°C de toplam polimerik prosiyanidin üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi ise (%96,44) 0,5mg/ml başlangıç konsantrasyonunda 50°C de elde edilmiştir.

Sürekli adsorpsiyon çalışmalarında (çizelge 6.22) ise toplam fenolik bileşen üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi (% 89,8) 1,2 mg/mL başlangıç konsantrasyonunda, 25°C ve 2ml/dk akış hızında, toplam polimerik prosiyanidin üzerinden en yüksek adsorpsiyon verimi de (%96,27) aynı şekilde 1,2 mg/mL başlangıç konsantrasyonunda, 25°C ve 2ml/dk akış hızında elde edilmiştir.

Sonuç olarak incelenen faktörlerin adsorpsiyonu etkilediği, en etkin faktörün başlangıç konsantrasyonu olduğu, fenolik bileşen adsorpsiyonu için düşük sıcaklık değerlerinin daha uygun olduğu, adsorpsiyon verimlerine bakılırsa kullanılan Amberlit XAD-7 reçinesi ile polimerik prosiyanidin adsorpsiyonunun oldukça verimli olduğu, adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu, cevap yüzey yöntemi ile elde edilen model eşitliklerinin TF ve TPP adsorpsiyonunu

açıkladığı gözlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun görünür 2. derece hız kinetiği ile açıklanabildiği, adsorpsiyonun ekzotermik olduğu, kendiliğinden gerçekleştiği yani fiziksel olduğu belirlenmiştir.

Gıda ve nütrosötik endüstrilerinde oldukça değerli olan bu tür bileşiklerin saflaştırılmasında adsorpsiyon prosesinin kullanımı ekonomik, kısa ve endüstriyel ölçekte kolay uygulanabilir olması açısından avantajlı bir prosestir. Yapılan bu çalışmada da polimerik reçinelerde fenolik bileşenlerin yüksek verimlerde ve seçici olarak adsorplandığı görülmüştür. Çalışmanın işlenmiş üzüm (şarap ve meyve suyu üretiminden kalan) çekirdeklerinin değerlendirilerek sağlık destekleyici ürün üretimine katkıda bulunabilecek bir alt yapı oluşturduğu düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Anderson M.J. ve Whitcomb P.J., (1996), *Optimize your process-optimization efforts*, Chem. Eng Progress,
- Aşkın, A., (1994), *Mezogözenekli katılarda boyar madde adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Atkins, P. W., (2001), *Fizikokimya*, Bilim Yayıncılık, 857-862
- Borneman, Z., Gökmen, V., Nihuis, H., (2001), Selective removal of polyphenols and brown colour in apple juices using PES/PVP memrans in a single ultrafiltration process, *Seperation And Purification Technology*, **23**, 53-61
- Byamukama, R., Krimire, T., Anderson Ø., M., (2004), Anthocyanins from fruits af *Rurubus pinnatus* and *Rubus rigidus*, *Journal of Food Composition and Analysis*, **18**, 599-605
- Cheynier, V. vd., (2001), Estimation of Procyanidin Chain Length, *Methods in Enzymology*, **335**, 82-97
- Çavuş, S., *Bazı Amberlit reçinelerinin adsorpsiyon davranışı*, (1992), Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- Dalzell, S. Ve Kerven, G.L., (1998), A rapid method for the measurement of Leucaena spp Proanthocyanidins by the proanthocyanididn (BuOH/HCl) Assay, *J. Sci. Food Agric.*, **78**, 405-416
- Demirekler P., (2004), *Optimization of microwave-halogen lamp baking of bread*, Ortadoğu Teknik Üniveristesi, Doğal ve Uygulamalı Bilimler Yüksekokulu, Ankara
- Dirk Guido A.,S., (1999), *Multilayer adsorption equilibria of volatile organic compound mixtures and water on silica gel*, Doctor of Philosophy, Texasa&M Universty
- Do, D.,D., (1998), *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, Imperial College Pres, London, 49-249
- Doshi P., Adsule P. ve Banerjee K., (2006), Phenolic composition and antioxidant activity in grapewine parts and berries (*vitis vinifera* l.) cv. kishmish



- chorny (shared seedless) during maturation, *Internal Journal of Food Science and Technology*, **41**, 1-9
- Erdoğan, B., (2005), *Doğal Ve Modifiye Doğal Zeolitlerde Etilen Adsorpsiyonu Ve Bazı Uygulamalar*, Yüksek Lisan Tezi , Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir
- Gürellier, R., (2004), *Sularda düşük derişimlerde bulunan uranyumun polimerik adsorbanla tutulmasının kinetik incelenmesi*, Yüksek Lisan Tezi , Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Harborne, J.B., (1989), *Methods in Plant Biochemistry* London: Academic Press
- Hoff, J.F., Singleton, A., (1977), Method for determination of tannin in foods by means of immobilized enzymes. *J. Food Sci.* **42**, 1956-1958
- Hurst, W.J., (2002), *Method Of Analysis for Functional Food*, CRC, 219-363
- Işıldar, S., (1992), *Altın ve paladyumun amberlit XAD-7 reçinesinde zenginleştirildikten sonra spektrofotometrik tayinleri*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri
- Kağa, E., (2007), *Homosisteinin İndüklediği Oksidatif Stres Üzerine Siyah Üzüm Suyunun Koruyucu Etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Koca Tepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar
- Maria, H., Ribeiro, Silveira, D., Ferreira, Suzana, D., (2002), Selective adsorption of limonin naringin from orange juice to natural and synthetic adsorbents, *Eur Food Technology*, **215**, 462-471
- Mc. Cabe, (2005), *Unit Operations of Chemical Engineering*, Mc Graw Hill Book Company Ltd., Tokyo
- Mcmurrough, I., Madigon, D., Malcom, R., (1995), *Adsorption by polyvinylpolypyrrolidone of catechins and pronanthocyanidins from beer*, *Journal Of Agricultural And Food Chemistry*, **43**, 2687-2691
- Montgomery D.C, (2000), *Design and Analysis of Experiments*, Wiley
- Nacz M. ve Shahidi F., (2004), Extraction and analysis of phenolics in food, *Journal of Chromatography*, **1054**, 95-111
- Nehirel, S., Karakaya, S., Taş, A.A., (1999), *Bazı gıdalardaki fenolik bileşiklerin antioksidan etkilerinin in vitro koşullarda saptanması*, Tarım Orman Ve Gıda Teknolojileri Araştırma Grubu, İzmir

- Ögünç, T., S., (1999), *Çeşitli yeni adsorban maddeler üzerinde bazı organik maddelerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Philip, A. Schweitzer, P.E, (1997), *Handbook of Seperation Techniques for Chemical engineers*, Third edition, Mc Graw hill book company Ltd., Tokyo, 1-589
- Ruey-Shin J.,\*, Jia-Yun S., (1999) “Adsorption Isotherms of Phenols From Water on to Macroreticular Resins”, *Journal of Hazardous Materials*, **B70**, 171-183
- Sarıkaya, Y., (2004), *Fizikokimya*, Gazi Büro Basımevi, Ankara, 633-647
- Scordino, M., Mauro, A., Passerini, A., Maccarrone, E., (2004), Adsorption of flavonoids on resin: cyanidin 3-glucoside, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52**, 1965-1972
- Shaididi F., Naczk M., (2003), *Phenolics in Food and Nutraceuticals*, Boca Raton: CRC, 483
- Silva, E., M., (2007), Pompeu, D., Larndelle, Y., Rogez, H., Optimisation of the adsorption of polyphenols from *Inga edulis* leaves on macropores resins using an experimental desing methodology, *Seperation Purification Technology*, **53**, 274-280
- Söylemezoğlu, G., (2003), *Üzümdeki Fenolik Bileşikler*, Gıda **23(3)**, 277-285
- Sun, B., Belchior, G., Ricardo-Da-Silva, J., Spranger, M., (1999), Isolation and purification of dimeric and trimeric procyanidins from grape seed, *Journal of Chromatography A*, **841**, 115-121
- Suzuki, M., (1990), *Adsorption Engineering*, Kodansha, Tokyo And Elsvier Science Publishers B.V., Amsterdam, 5-35
- Şahin, Y., (2003), *Bazı organik asitlerin iyon değiştirici ve ac ile sudan uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Taşkaya, B., (2003), *Kuru Üzüm*, Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü-Bakış, 3,7
- Tien, C., (1994), *Adsorption calculations and modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering

- Tunceli, A., (1998), *Altın, gümüş ve paladyumun amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarının araştırılması ve alevli AAS ile tayini*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Weinsetel, N., (2006), *Antimicrobial action of selected plant derived compounds against listeria monocytogenes*, Doctor of Philosophy, Iowa State University, Ames, Iowa
- Yang, R., T., (2003), *Adsorbents Fundamentals And Applications*, Wiley Interscience, 1-79
- Yıldız, N., (2002), *Süper kritik akışkan ortamında adsorbantların rejenerasyonu*, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
- Ying, L., Qinyan, Y., Baoyu, G., Qian, L., Chunling, L., (2008), adsorption thermodynamic and kinetic studies of chromium on tohumic acids, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **65**, 25-29
- Yousouf, E., (1984), *Packed bed adsorption of phenol and dichlorophenoxy acetic acid on the macroreticular resin XAD-7*, Master of Science, University of Petroleum And Minerals, Drahran
- Zhang, Z., Xuequn, P., Yang, C., Ji, Z., Jiang, Y., (2004), Purification and structural analysis of anthocyanins from litchi pericarp, *Food Chemistry*, **84**, 601-604