

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAKAROZ HİDROLİZİ İLE
İNVERT ŞEKER ÜRETİMİNDE İYON
DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN
KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

Ali AKBAYRAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

KONYA, 2009

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAKAROZ HİDROLİZİ İLE İNVERT ŞEKER ÜRETİMİNDE İYON
DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI**

Ali AKBAYRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Konya, 2009

Bu tez 12.08.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Emin AYDIN

(Üye)

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

(Danışman)

Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

(Üye)

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SAKAROZ HİDROLİZİ İLE İNVERT ŞEKER ÜRETİMİNDE İYON
DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI**

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Ali AKBAYRAK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

Konya, 2009

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****SAKAROZ HİDROLİZİ İLE İNVERT ŞEKER ÜRETİMİNDE İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERİN KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI****Ali AKBAYRAK**

Selçuk Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

2009, 122 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. M. Emin AYDIN

Doç. Dr. Gülnare AHMETLİ

Bu tez çalışmasında; Lewatit S 8528 kuvvetli anyonik ve Lewatit S 6328A zayıf katyonik iyon değiştirici reçineleri kullanarak, sakaroz demineralizasyonu gerçekleştirilmiştir. 35, 45, 55 °C sıcaklıklarda, Lewatit S 2328, Lewatit S 100, Amberlite IR-120, Dowex 50-W kuvvetli katyonik ve Lewatit M 500 kuvvetli anyonik iyon değiştirici reçineler katalizör olarak kullanılarak, demineralizasyonu yapılan sakaroz kolon sisteminde hidroliz edilmiş ve bu hidroliz sonucu invert şekerler elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sonunda elde edilen invert şekerler için pH, % inversiyon, iletkenlik, renk, bulanıklık, reaksiyon hızı, HMF, Bx, % glikoz, % fruktoz, % sakaroz parametreleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, İyon Değiştirici Reçineler, Demineralizasyon, Sakaroz, İversiyon

ABSTRACT**M. Sc. THESIS****USING ION EXCHANGER RESINS AS CATALYST IN
THE PRODUCTION OF INVERT SUGAR WITH SUCROSE HYDROLYSIS****Ali AKBAYRAK**

Selcuk University,
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Erol PEHLIVAN

2009, 122 Pages

Jury: Prof. Dr. Erol PEHLIVAN

Prof. Dr. M. Emin AYDIN

Assoc. Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ

In this thesis; sucrose demineralization was realized by using Lewatit S 8528 strong anion ion exchanger resin and Lewatit S 6328 A weak cation ion exchanger resins. At 35, 45 ve 55 °C temperatures, demineralized sucrose was hydrolyzed using Lewatit S 2328, Lewatit S 100, Amberlite IR-120, Dowex 50-W strong cation ion exchanger resin and Lewatit M 500 strong anion exchanger resin as catalysts and invert sugar was obtained as the result of hydrolysis. The parameters such as; pH, inversion%, conductivity, colour, turbidity, HMF, Bx reaction kinetic, glucose%, fructose%, sucrose% were investigated.

Keywords: Catalyst, Ion Exchanger Resins, Demineralization, Sucrose, Inversion

ÖNSÖZ

Bu çalışma esnasında konu seçiminde, çalışmalarımın yönlendirilmesinde, bana yol gösteren en iyiyi oluşturmak için nasıl çalışmam gerektiği hedefinde rehber olan, araştırma imkanlarının sağlanmasında değerli katkılarını esirgemeyen, destek ve ilgisinden dolayı değerli hocam Prof. Dr. Erol PEHLİVAN 'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatım boyunca vermiş oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı başta babam Hasan AKBAYRAK olmak üzere aileme sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunmayı ve minnettarlığımı bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarımda vermiş oldukları desteklerinden dolayı Konya Şeker Sanayi ve Ticaret A.Ş Çumra Şeker Entegre Tesisleri Yönetici ve Personeli' ne teşekkürlerimi sunarım.

Ali AKBAYRAK

Konya, 2009

KISALTMA VE SEMBOLLER

Bx: % Kuru Madde

HMF: Hidroksi Metil Furfural

TSE : Türk Standartları Enstitüsü

ICUMSA : International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
ÖNSÖZ	III
KISALTMA VE SEMBOLLER	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ	XIII
1.GİRİŞ	1
2. İYON DEĞİŞTİRME VE İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER	2
2.1. İyon Değıştirici Reçinelerin Tarihçesi	2
2.2. İyon Değıştirme Kimyası	3
2.2.1. İyon Değışimine İlişkin Yasalar	5
2.2.2. Şişme	5
2.2.3. İyon Değıştirme Kapasitesi	6
2.2.3. a) Toplam Kapasite	6
2.2.3. b) Etkin Kapasite	6
2.2.3. c) Breakthrough Kapasitesi	7
2.3. İyon Değıştirici Reçineler	9
2.3.1. İyon Değıştirici Reçinelerin Özellikleri ve Yapıları	10
2.3.1.1. Fiziksel Özellikleri	10
2.3.1.2. Kimyasal Özellikleri	11
2.3.2. İyon Değıştirici Reçine Çeşitleri	14
2.3.2.1. Katyon Değıştirici Reçineler	14
2.3.2.1. a) Kuvvetli Asidik Katyon Değıştirici Reçineler	15
2.3.2.1. b) Zayıf Asidik Katyon Değıştirici Reçineler	15
2.3.2.2. Anyon Değıştirici Reçineler	16
2.3.2.2. a) Kuvvetli Bazik Anyon Değıştirici Reçineler	17
2.3.2.2. b) Zayıf Bazik Anyon Değıştirici Reçineler	18
2.3.2.3. Şelat Reçineler	18
2.3.3. İyon Değıştirici Reçinelerin Kullanım Alanları	19
2.3.3.1. Katyon Değıştirici Reçinelerin Kullanım Alanları	20

	VI
2.3.3.2. Anyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları	20
3. KARBONHİDRATLAR	22
3.1. Tanım	22
3.2. Karbonhidratların Sınıflandırılması	23
3.2.1. Monosakkaritler	23
3.2.1.1. Glikoz	25
3.2.1.2. Fruktoz	26
3.2.1.3. Galaktoz	27
3.2.1.4. Mannoz	27
3.2.2. Oligosakkaritler (di-, tri-...sakkaritler)	28
3.2.2.1. Sakaroz (Sükroz)	28
3.2.2.2. İvert Şeker	33
3.2.2.2.1. İvert Şeker Elde Etme Yöntemleri	37
3.2.2.2.1. a) Serbest Asitlerle İversiyon	37
3.2.2.2.1. b) Enzim Yoluyla İversiyon	38
3.2.2.2.1.c) Kuvvetli Katyonik İyon Değiştirici Reçine İle İversiyon	38
3.2.2.2.1. d) Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçinelerle Epimerizasyon	40
3.2.2.2.2. İversiyon Reaksiyon Hızı	40
3.2.2.2.2. a) İversiyon Hızına Derişimin Etkisi	43
3.2.2.2.2. b) İversiyon Hızına Sıcaklığın Etkisi	43
3.2.2.2.3. İversiyonda HMF (Hidroksi Metil Furfural) Oluşumu	43
3.2.3. Polisakkaritler	44
3.2.3.1. Homopolisakkaritler	45
3.2.3.1. a) Nişasta	45
3.2.3.1. b) Glikojen	46
3.2.3.2. Heteropolisakkaritler	47
4. KAYNAK ARAŞTIRMASI	48
4.1. Literatür Özetleri	48
5. MATERYAL VE METOT	54
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	54
5.2. Kullanılan Cihazlar	54
5.3. Sakaroz Çözeltisinin Hazırlanması	55
5.4. Sakaroz Çözeltisinin (≈ 60 Bx) Demineralizasyon İşlemi	58

5.4. a) İyon Değişirici Reçinenin Kolon Sistemine Doldurulması	58
5.4. b) Kolon Sisteminde Uygun Akışın Belirlenmesi	60
5.5. Demineralize Sakaroz Çözeltisi (60 Bx) ile Yapılan İversiyon Reaksiyonu Hız Tayin Çalışması	64
5.6. İversiyon Reaksiyon Çalışmaları İçin Uygun İyon Değişirici Reçinelerin Belirlenmesi	66
6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR	69
6.1. İyon Değişirici Reçineleri Katalizör Olarak Kullanarak Sakaroz İversiyonu Çalışmaları	69
6.1.1. Amberlite IR-120 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmaları	69
6.1.1. a) 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	69
6.1.1. b) 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	70
6.1.1. c) 55 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	71
6.1.1. d) Amberlite IR-120 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	72
6.1.2. Dowex- 50 W (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmaları	75
6.1.2. a) 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	75
6.1.2. b) 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	76
6.1.2. c) 55 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	77
6.1.2. d) Dowex 50 W (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	78
6.1.3. Lewatit S 100 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmaları	81
6.1.3. a) 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	82
6.1.3. b) 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	83
6.1.3. c) 55 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	84
6.1.3. d) Lewatit S 100 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	85
6.1.4. Lewatit S 2328 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmaları	88
6.1.4. a) 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	88
6.1.4. b) 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	89
6.1.4. c) 55 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	90
6.1.4. d) Lewatit S 2328 (H ⁺ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	91
6.1.5. Lewatit M 500 (OH ⁻ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmaları	94
6.1.5. a) 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	94
6.1.5. b) 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	95
6.1.5. c) 55 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışması	96
6.1.5. d) Lewatit M 500 (OH ⁻ Form) ile Yapılan İversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi	97

6.2. İyon Değiştirici Reçineleri Katalizör Olarak Kullanarak Sakaroz İnversonu Çalışmalarının Karşılaştırılması	101
6.2.1. 35 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmalarının Karşılaştırılması	101
6.2.2. 45 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmalarının Karşılaştırılması	103
6.2.3. 55 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmalarının Karşılaştırılması	106
7. SONUÇ VE ÖNERİLER	110
8. KAYNAKLAR	113
ÖZGEÇMİŞ	122

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	İyon Değişirici Reçinede Anyon ve Katyonların Tutulması	4
Şekil 2.2.	a) Anyon Değişirici Reçine b) Katyon Değişirici Reçine	4
Şekil 2.3.	İyon Değişirici Kolonunun Verimi	8
Şekil 2.4.	Çözeltideki Karşıt İyonun Sızıp Geçme (Breakthrough) Eğrisi	9
Şekil 2.5.	İyon Değişirici Reçinenin Yüzey Görünüşleri	10
Şekil 2.6.	a) İyon Değişirici Reçinenin Mikroskop Görüşü b) İyon Değişirici Reçinenin Dış Görünüşü	11
Şekil 2.7.	a) İyon Değişirici Reçine Na ⁺ Form b) İyon Değişirici Reçine H ⁺ Form	13
Şekil 2.8.	Kuvvetli Asidik Katyon Değişirici Reçinenin Kimyasal Yapısı	15
Şekil 2.9.	Zayıf Asit Katyon Değişirici Reçine a) Akrilik Asit Tipi b) Metakrilik Asit Tipi	16
Şekil 2.10.	Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici Reçine	17
Şekil 2.11.	Tersiyeramin Zayıf Bazik Anyon Değişirici Reçine	18
Şekil 2.12.	İminodiasetat Şelat Reçinelerin Genel Yapısı	19
Şekil 3.1.	Glikoz ve Fruktoz Molekülleri	22
Şekil 3.2.	Glikoz Molekülü	25
Şekil 3.3.	Fruktoz Molekülü	26
Şekil 3.4.	Galaktoz Molekülü	27
Şekil 3.5.	Mannoz Molekülü	27
Şekil 3.6.	Kristal Sakaroz	28
Şekil 3.7.	Sakarozun Kristal Yapısı	29
Şekil 3.8.	Sakaroz Molekülündeki Gruplar ve Çevirme Açısı	30
Şekil 3.9.	Sakaroza Baz Etkisi	32
Şekil 3.10.	Sakarozun Kuvvetli Baz Etkisi İle Laktik Asite Parçalanması	32
Şekil 3.11.	Sakarozun İversiyon Reaksiyonu	33
Şekil 3.12.	İnvert Şeker Oluşumunda pH Etkisi	34
Şekil 3.13.	Sakaroz İversiyon Reaksiyon Hız Mekanizması	40
Şekil 3.14.	İversiyonda HMF (Hidroksimetil Furfural) Oluşumu	44
Şekil 3.15.	Nişasta Molekülü	46
Şekil 3.16.	Glikojen Molekülü	46
Şekil 5.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kristal Sakaroz	56
Şekil 5.2.	a) Sakaroz Çözeltisini Süzme Düzeneği	

	b) Süzölmüş Demineralizasyon Öncesi Sakaroz Çözeltisi	57
Şekil 5.3.	a) Kolonun İyon Değiştirici Reçine ile Doldurulması	
	b) Kolonun Çalışmaya Hazır Hale Getirilmesi	59
Şekil 5.4.	Sakaroz Çözeltisi ile Reçinenin Temas Etmesi	61
Şekil 5.5.	Demineralizasyon İşlemi İçin Akış Grafikleri	
	a) 20 rpm 'de Yapılan Akış Grafiği	
	b) 40 rpm 'de Yapılan Akış Grafiği	
	c) 60 rpm 'de Yapılan Akış Grafiği	
	d) 80 rpm 'de Yapılan Akış Grafiği	
	e) 100 rpm 'de Yapılan Akış Grafiği	
	f) Akış-Devir Grafiği	61
Şekil 5.6.	Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Elde Edildiği Düzenek	62
Şekil 5.7.	Demineralizasyon Öncesi ve Sonrası Sakaroz Çözeltisinin HPLC Diyagramı	63
Şekil 5.8.	% 100 İnvrsiyonda HPLC Kromotogramı	65
Şekil 5.9.	Demineralize Sakaroz Çözeltisi ile Yapılan Hız Tayin Çalışma Grafiği	65
Şekil 5.10.	Demineralize Sakaroz İnvrsiyon Çalışması Kullanılan Reçineler	67
Şekil 5.11.	Demineralize Sakaroz İnvrsiyon Çalışmasının Yapıldığı Düzenek	67
Şekil 5.12.	Demineralize Sakaroz İnvrsiyonu İle Elde Edilen Ürünler	67
Şekil 5.13.	Sakaroz İnvrsiyon Çalışmalarında Elde Edilen HPLC Kromotogramı	68
Şekil 5.14.	Lewatit M 500 ile Yapılan Çalışmada Elde Edilen Epimerizasyon ve Organik Asit Parçalanmalarında (Laktik Asit Oluşumu) HPLC kromotogramı	68
Şekil 6.1.	35, 45, 55 °C 'de Amberlite IR-120 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx, c) %Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnvrsiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, i) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri	73
Şekil 6.2.	35, 45, 55 °C 'de Amberlite IR-120 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnvrsiyon Hızı İçin;	

	a) y-t (zaman) b) ln y - t (zaman) Değerleri	74
Şekil 6.3.	35, 45, 55 °C 'de Dowex-50 W ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Sakaroz, k) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri	80
Şekil 6.4.	35, 45, 55 °C 'de Dowex 50W ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y - t (zaman) Değerleri	81
Şekil 6.5.	35,45,55 °C 'de Lewatit S 100 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx, c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, i) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri	86
Şekil 6.6.	35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 100 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y - t (zaman) Değerleri	87
Şekil 6.7.	35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 2328 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH , b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, i) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri	92
Şekil 6.8.	35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 2328 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y - t (zaman) Değerleri	93
Şekil 6.9.	35, 45, 55 °C 'de Lewatit M 500 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH , b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, i) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri	98
Şekil 6.10.	35, 45, 55 °C 'de Lewatit M 500 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y - t (zaman) Değerleri	100

- Şekil 6.11.** 35 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresi
a) pH , **b)** Bx (Kuru Madde), **c)** % Polarizasyon, **d)** HMF,
e) İletkenlik, **f)** İletkenlik Külü, **g)** % İnversiyon, **h)** Renk,
ı) Bulanıklık, **i)** % Sakaroz, **j)** % Glikoz,
k) % Fruktoz İlişkilerinin Karşılaştırılması 102
- Şekil 6.12.** 35 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için
a) y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması 103
- Şekil 6.13.** 45 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresi
a) pH , **b)** Bx (Kuru Madde), **c)** % Polarizasyon,
d) HMF, **e)** İletkenlik, **f)** İletkenlik Külü, **g)** % İnversiyon,
h) Renk, **ı)** Bulanıklık, **i)** % Sakaroz
j) % Glikoz, **k)** % Fruktoz İlişkilerinin Karşılaştırılması 105
- Şekil 6.14.** 45 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için
a) y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması 105
- Şekil 6.15.** 55 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresi
a) pH , **b)** Bx (Kuru Madde), **c)** % Polarizasyon, **d)** HMF,
e) İletkenlik, **f)** İletkenlik Külü, **g)** % İnversiyon,
h) Renk, **ı)** Bulanıklık, **i)** % Sakaroz,
j) % Glikoz, **k)** % Fruktoz İlişkilerinin Karşılaştırılması 107
- Şekil 6.16.** 55 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için
a) y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması 108
- Şekil 7.1.** Kesikli Prosesler İçin;
a) Demineralizasyon İşlemi **b)** İnversiyon İşlemi 112
- Şekil 7.2.** Sürekli Prosesler İçin Demineralizasyon ve İnversiyon İşlemi 113

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Katyon Değişirici Reçinelerin Kullanım Alanları	20
Tablo 2.2. Anyon Değişirici Reçinelerin Kullanım Alanları	20
Tablo 3.1. Karbonhidratların Tatlılık Dereceleri	23
Tablo 3.2. Karbonhidratların C Sayılarına Göre Sınıflandırılmaları	24
Tablo 3.3. Karbonhidratların C Sayılarına Göre Gösterimi	24
Tablo 3.4. Sakarozun Genel Özellikleri	30
Tablo 3.5. Sakarozun Belli Konsantrasyondaki Yoğunluk ve Kırılma İndisleri	31
Tablo 3.6. İvert Şekerin kullanım Alanları ve Avantajları	35
Tablo 3.7. Polisakkaritlerin Tanınma Reaksiyonları	45
Tablo 5.1. Kullanılan Kristal Sakaroz Analiz Sonuçları	56
Tablo 5.2. Demineralizasyon İşlemi Öncesi Sakaroz Çözeltisi Analiz Sonuçları	56
Tablo 5.3. Kullanılan İyon Değişirici Reçinelerin Özellikleri	58
Tablo 5.4. İyon Değişirici Reçine-Kolon Sisteminin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Miktarları	59
Tablo 5.5. Demineralizasyon İşlemi İçin Peristaltik Pompa Akış Verileri	60
Tablo 5.6. Demineralizasyon İşlemi İçin Peristaltik Pompa Akış Değerleri	60
Tablo 5.7. Demineralize Sakaroz Çözeltisi Analiz Sonuçları	63
Tablo 5.8. 1 M HCl ile Yapılan Demineralize Sakaroz (≈ 60 Bx) Çözeltisi . İversiyon Reaksiyon Kinetiği Çalışması	64
Tablo 5.9. Asit Katalizi ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisi (≈ 60 Bx) İversiyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar	64
Tablo 6.1. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	69
Tablo 6.2. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	69
Tablo 6.3. 35 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	70
Tablo 6.4. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	70
Tablo 6.5. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	70
Tablo 6.6. 45 °C 'de Yapılan İversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	70
Tablo 6.7. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	71
Tablo 6.8. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak	

İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	71
Tablo 6.9. 55 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	72
Tablo 6.10. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	75
Tablo 6.11. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	76
Tablo 6.12. 35 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	76
Tablo 6.13. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	76
Tablo 6.14. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	77
Tablo 6.15. 45 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	77
Tablo 6.16. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	77
Tablo 6.17. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	78
Tablo 6.18. 55 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	78
Tablo 6.19. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	82
Tablo 6.20. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	82
Tablo 6.21. 35 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	82
Tablo 6.22. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	83
Tablo 6.23. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	83
Tablo 6.24. 45 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	83
Tablo 6.25. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	84
Tablo 6.26. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	84
Tablo 6.27. 55 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı	84
Tablo 6.28. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	88

Tablo 6.29. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	88
Tablo 6.30. 35 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	88
Tablo 6.31. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	89
Tablo 6.32. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	89
Tablo 6.33. 45 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	89
Tablo 6.34. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	90
Tablo 6.35. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	90
Tablo 6.36. 55 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	90
Tablo 6.37. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	94
Tablo 6.38. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	94
Tablo 6.39. 35 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	95
Tablo 6.40. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	95
Tablo 6.41. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	95
Tablo 6.42. 45 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	95
Tablo 6.43. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler	96
Tablo 6.44. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi	96
Tablo 6.45. 55 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı	96

1.GİRİŞ

Bilim ve teknolojinin gelişimiyle birlikte, gıda ihtiyacı sürekli değişerek, beraberinde yeni gereksinimleri ve arayışları getirmektedir. Bu sebeple insanoğlu gerek kazanç sağlamada gerekse temel ihtiyaçlarını gidermede yeni üretim teknolojileri oluşturmada ve geliştirme yolunda tüm hızıyla çalışmaktadır. Bunlardan yaşamın sürdürülebilmesi için en önemli temel besin ve enerji kaynaklarını daha iyi sağlıklı, güvenilir, doğal ve tasarruflu elde etmenin yollarının aranması olmaktadır.

Bu sebeple, temel besin kaynaklarımızdan günlük hayatta sürekli kullandığımız şeker ve türevlerinin elde edilmesi büyük bir önem arz etmektedir. Alışlagelmiş kimyasal elde etmelerin dışında elde ettiğimiz şeker ve türevlerinin elde edilmesinde hijyenik yeni üretim teknolojileri geliştirilmiştir.

Bu alışmamızda, iyon değiştirici reçinelerin iyon değiştirme ve katalizör özelliklerinden yararlanarak, sakaroz inversiyonu incelenmiştir. Temel kimyasal reaksiyonların ışığında, kimyasalların kullanımından uzak şeker ve türevlerinin elde edilmesinde yeni bir üretim teknolojisinin kullanılması düşünölmüştür. Ürünlerin elde edilmesinde değişik parametreleri incelenmiş, kullanılan iyon değiştirici reçinelerin performansları kıyaslanmış ve değişik proseslere uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda elde edilecek olan invert şekerler; kullanım yerleri, tatlılık özellikleri ve maliyeti düşünöldüğü zaman diğer benzerlerine göre tercih edilecektir. Çünkü daha ucuza malolmakla birlikte doğallığı, tatlılık oranı daha fazladır.

Sakaroz inversiyon çalışmaları ile elde edilen invert şekerlerin, uygun parametrelerin hangi koşularda sağlandığı, kullanım avantajları, standartlara uygunluğu ve üretim proseslerine uygulanabilirliği ortaya konulacaktır.

2. İYON DEĞİŞTİRME ve İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

2.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Tarihçesi

Doğadaki sürekli değişimin önemli nedenlerinden biri iyon değişimidir. Toprak, kum ve kayalar gibi cansız varlıklarda ve canlı organizmalardaki yaşamsal fonksiyonlarda iyon değişimine ait birçok örnek mevcuttur.

İyon değiştirme ile ilgili çalışmaların başlangıç tarihi bilim adamlarına göre tam olarak bilinmemektedir. Eski kaynaklara göre iyon değiştiriciler ile ilgili elde edilen bir deneme, Aristotle 'nin çalışmalarında bazı kumlardan, tuzlu suların birkaç defa geçirilmesi ile su içerisinde bulunan tuz miktarının azaldığını tespit etmesidir. Bu çalışma halkası 1850–1852 yıllarına, Thompson ve Way 'a kadar devam etmiştir.

İlk sentetik iyon değiştiriciler, 1903 'te Harm ve Rümpler ile 1905 'te Gans tarafından hazırlanmıştır. Modern iyon değiştirici teknolojisi, 1935 yılında Adams ve Holmes 'in şimdiki klasik araştırmalarıyla başladı. Adam ve Holmes genel olarak reçine olarak bilinen iyonları değiştirme özeliğine sahip olan sentetik polimerleri keşfeden kişilerdir. Endüstrileşme ile birlikte iyon değiştirme teknolojisine, tabii ve sentetik inorganik reçineler üzerine ilgi artmıştır. Diğer önemli buluşlar; 1940 yılında I. G. Farben Industrie tarafından Almanya 'da Wofatit adlı reçinenin elde edilmesiyle gerçekleşmiştir. II. Dünya savaşı sırasında Manhattan Projesi ile iyon değiştirme teknolojisi nadir toprak elementlerinin ve fizyon ürünlerinin ayrılmasına kaymıştır. Savaş sonrası yapılan ilk önemli sentetik reçineler; stiren-divinil benzen polimeri temeline dayanılarak yapılan kuvvetli baz anyon değiştiricilerinden olan kuarterner amonyum gruplu reçinelerdir. Diğer iki önemli yenilik ise; zeolitler halindeki inorganik iyon değiştiriciler ve büyük gözenekli sentetik reçinelerin yapılmasıdır. Polikondensasyon yöntemiyle elde edilen ilk iyon değiştiricileri yerini 1945 'ten sonra D'Alelio 'nun sülfonik asit gruplarının çapraz bağlanmış polistiren reçineye bağlanmasında, izlediği yöntem kullanılarak elde edilen polimerizasyon ürünleri almıştır. 1945 'lerden günümüze değin, iyon değiştiricilerle ilgili araştırmalar, çevresel sorunların önem kazanmasıyla giderek artan ilgiyle sürmektedir (ekimya.com).

İyon değiştirme, prensip olarak kimyasal ayırmalar için iyi bir metottur. Önceleri nadir toprak elementlerinin ayrılması imkansız gibi görülürken, şimdi iyon değiştiriciler vasıtasıyla optik ayırmalar bile mümkün hale gelmiştir (Göde, 2002).

2.2. İyon Değiştirme Kimyası

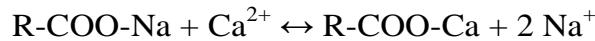
İyon değişimi bir organik molekülün asit veya baz ile yer değiştirdiği basit bir sistemdir. Çözünür olmayan katı maddenin yüzeyindeki anyon veya katyonun, çözeltildeki benzer yüklü iyon ile yer değiştirmesi ilkesine dayanır. Değiştirilebilir iyonlar içeren bir çözeltil, reçine içinden geçirilerek iyonlar tutulur ve değiştirilir.

İyon değiştirme reaksiyonu sıcaklık ve pH 'ın etkin rol oynadığı tersinir bir reaksiyondur. Sağa doğru yürüyen reaksiyonun derecesi, reçinelerin tercihine ya da seçimliliğine bağlıdır. İdeal bir değiştiricinin bazı önemli özellikleri; düzenli bir yapıda olmaları, kontrollu ve etkin iyon değiştirici kapasiteye sahip olmaları, hızlı değiştirme, kimyasal kararlılık, fiziksel kararlılık, ısısız kararlılık ve tanecik büyüklüğünün uygun olmasıdır.

Değiştirme işlemi şunlara bağlıdır;

- a) Değişmedeki giriş iyonlarının valans değeri (yükü) ve boyutu
- b) Sudaki ya da çözeltildeki iyonların konsantrasyonu
- c) İyon değiştirici maddenin kimyasal ve fiziksel yapısı
- d) Sıcaklık

Örneğin sodyum formu içinde R-COO-Na bazı zayıf asit iyon değiştirici reçineleri karboksilik asit radikali kullanılır. Mg, Ca, Cu gibi metal iyonları çözeltilerin reçine içinden geçirilerek bu çözeltiler Na ile yerdeğiştirilir. Molekül R-COO-Ca gibi bir forma dönüşür (Ca değişimi) .

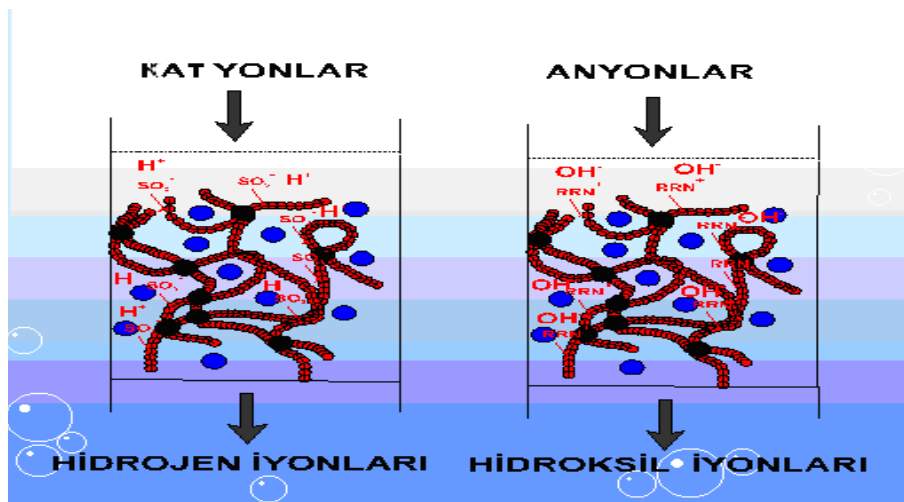


Sentetik iyon değiştirici reçineler genellikle poröz boncuk şeklinde taneciklerdir. Büyük yüzey alanı olduğunda adsorpsiyon önemli rol oynar. Eğer bir madde iyon değiştirici reçinede adsorplanırsa, hiçbir iyon serbest değildir. Atık sulardaki iyonların tutulmasında, adsorpsiyon ve iyon değiştirme işleminin her ikisi de olabilir. Elbette her iki mekanizma da belli durumlarda önemlidir ve serbest bırakılan iyonların mollarıyla, uzaklaşan iyonların mollarının kütle denkliği karşılaştırması iyon değiştirme ve adsorpsiyon miktarını belirleyecektir. İyon

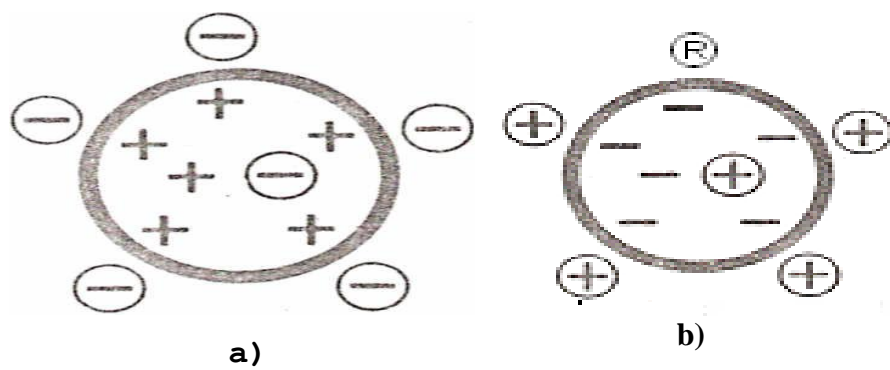
değiştirici reçinelerde bulunan gruplara ve kuvvetliliklerine göre, iyon değiştirme işlemlerinde metal iyonlarına karşı farklı seçimlilik gösterirler. Aşağıda bu gruplar verilmiştir.

- COO⁻ ve zayıf olarak iyonlaşan -COOH
- SO₃⁻ ve kuvvetli iyonlaşan -SO₃H
- NH₃⁺ haline zayıf olarak tutma yapan -NH₂
- Zayıf protonları tutan sekonder ve tersiyer aminler
- NR₃⁺ kalıcı yüklü, kuvvetlidir (R; bazı organik gruplar)

Bu gruplar kuvvetli ya da zayıf, pozitif ya da negatif yüklü olmasına göre, iyon değiştirici seçiminde etkilidir. Aşağıda Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 'de anyon ve katyon tutulması ve reçine türlerini gösterilmektedir.



Şekil 2.1. İyon Değiştirici Reçinede Anyon ve Katyonların Tutulması

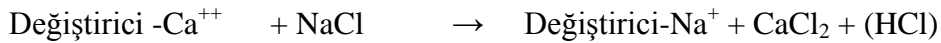
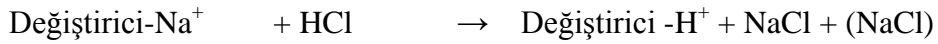


Şekil 2.2. a) Anyon Değiştirici Reçine b) Katyon Değiştirici Reçine

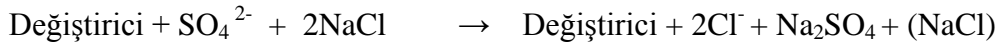
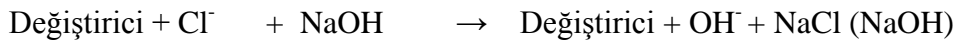
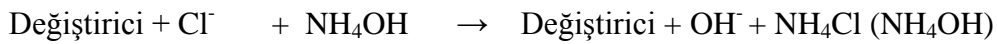
2.2.1. İyon Değişimine İlişkin Yasalar

Aktif değiştirici grupların karakterlerine göre katyon ve anyon değiştiriciler arasındaki fark şu şekilde ayırt edilebilir.

Katyon değiştirici rejenerasyonunda, sulandırılmış asit veya dūřuk konsantrasyondaki tuz çözeltilsinin aşırısı ile değişim reaksiyonun tersi uygulanır.



Anyon değiştirici rejenerasyonunda, seyreltik bazlar, amonyak, sodyum hidroksit, sodyum karbonat veya büyük konsantrasyondaki tuz çözeltilsinin aşırısı kullanılır.



2.2.2. şişme

Havada kurumuş iyon değiştiricilerin kapsadığı su miktarı yaklaşık olarak % 10 'dur. İyon değiştirici sulu bir çözeltili içine konduğunda bünyesine normal olarak su oranı % 40 ila 60 oluncaya kadar su alarak şişer. Reçine kuru olarak bir kaba konur ve sonradan su ilave edilirse reçinenin civarında büyük bir basınç oluşur. Oluşan bu basınç da bir kolonu patlatmaya yeterli olur.

İyon değiştiricilerin su alarak şişmelerinin sebebi sabit ve karşıt iyonlanan osmotik ilişkilerinin esasını düzenlemektir. İyon değiştirici bünyesine gözenek yüzeyindeki iyonların konsantrasyonunun bunu çevreleyen çözeltilinin iyonlarının, konsantrasyonuna eşit oluncaya kadar su alır. Fakat iyon değiştiricinin bünyesine su almasına paralel olarak esas gövde genişler ve böylece esnek bir yay olarak tasavvur edilebilen tekli karbonlu hidrojen zinciri de gerilir. Bu yalnız kendi tarafından gözenek yüzeyine bir basınç yapar. Bu basınca su alarak şişmeden meydana gelen basınç ismi verilir. Bu basınç yüksek şebekeli değiştiricilere 1000 atmosfer üzerinde

olabilir. Genişleyen esas gövdenin şişme basıncı (su aldığı için) ve çözelti ile gözenek sıvısı arasındaki osmotik basınç farkı dengede, kaldığı zaman su alarak şişmenin son durumuna erişilir. Değiştiricinin kapasitesi ve seçimliliği üzerinde su alarak şişmeden meydana gelen basıncın etkisi büyüktür.

2.2.3. İyon Değiştirme Kapasitesi

İyon değiştirme işlemi sistemin belli özelliklerine bağlıdır ve reçinenin özellikleri iyi anlaşılmalıdır. Reçinenin birim hacmindeki fonksiyonel grupların toplam sayısı onun teorik iyon değiştirme kapasitesini belirler. Suyla şişmiş reçine yoğunluğu, kuru reçinenin yoğunluğu yanında iyon yükünün çeşidine, sıcaklığa, çözeltideki katyon türlerinin cinsine ve konsantrasyonuna, reçinenin tane boyutu dağılımına, şişme kapasitesine ve çapraz bağlanma derecesine bağlıdır. Bir iyon değiştiricinin en önemli özelliği, *iyon değişim* kapasitesi olup, bir iyon değiştiricinin kaç karşıt iyon tutabileceğinin nicel bir tanımına imkan sağlar. Kapasite için, çeşitli tanımlar ve ölçüm birimleri verilmiştir. İlk olarak, toplam kapasiteyle etkin kapasiteyi ayırtetmek gerekecektir.

2.2.3. a) Toplam Kapasite

İyon değiştiricinin toplam karşıt iyon sayısından elde edilir. Toplam kapasite, iyon değiştiricinin hızı için kullanılan bir ölçüm aracıdır. Toplam kapasite reçinenin birim ağırlığının değişebilen iyonlarının miktarıdır. Toplam kapasitenin birimi kuru ya da şişmiş iyon değiştiricinin ağırlık veya hacim tanımlanmasına göre elde edilir. Kuru veya şişmiş halde, iyon değiştiricinin ağırlık ve hacmi büyük ölçüde farklı olduğundan tanımlanan değerlerin bağlı olduğu parametrenin fonksiyonu olarak, kapasiteye ait oldukça farklı değerler elde edilir. Bu nedenle, kapasite değeri verildiğinde, birimler ve şartların mutlaka belirtilmesi gerekir .

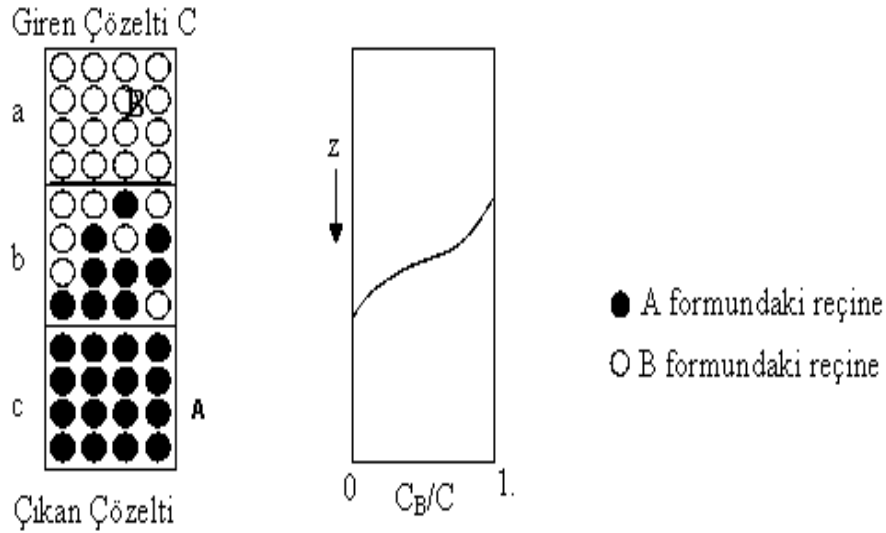
2.2.3. b) Etkin Kapasite

Belirlenmiş şartlarda iyon değişim kolonundan yararlanılabilen kapasitedir. Bu, birim hacim ya da birim ağırlık tarafından serbest bırakılan hidrojen ya da

sodyum klorür çözeltisinden gelen, hidrojen formundaki katyon değiştirici tarafından adsorbe olan sodyum iyonları miktarıdır.

2.2.3. c) Breakthrough Kapasitesi

Kolon işlemi, sık kullanılan bir laboratuvar tekniğidir. İyon değiştirici bir cam kolona paketlenir ve bütün işlemler bu yatakta meydana gelir. BY elektrolitinden B iyonunun iyon değiştiricideki A iyonu ile yerdeğiştirdiğini kabul edelim. İlke olarak B ile A 'nın yerdeğişimi, A formundaki iyon değiştirici ile çözeltinin birbiri ile temas ettiği kesikli sisteme de uygulanabilir. Bununla beraber B, çözeltiden tamamen uzaklaştırılmadan önce, iyon değişim dengesine ulaşılır. B 'nin tamamen uzaklaştırılması ya oldukça uzun bir iyon değiştirici kolonu bulunması ya da çözeltinin kolondan tekrar tekrar geçirilerek, değiştiricinin tamamen A formundaki parçacıklarından oluşan katmanlarıyla temas etmesi halinde mümkündür. Kolonda çözeltinin bir seri batch dengelerinden geçtiği söylenebilir. Böylece B iyonlarının hepsi, çözelti kolonu terketmeden önce yerdeğiştirir. Çözelti kolona ilk kez gönderildiğinde, yatağın tepesindeki dar bir bölgede B iyonlarının tümü A 'larla yerdeğiştirecektir. şimdi AY elektrolitini içeren çözelti, kolonun alt kısmından değişim yapmaksızın geçecektir. Kolondan çözelti geçişi sürerken, yatağın üst tabakaları, yeni BY çözeltisi ile karşılaşacak, belki de tamamen B formuna dönüşecek ve böylece B iyonu içermeyen çözelti dışarı atılacaktır. İyon değişiminin meydana geldiği bölge, aşağı doğru genişleyecektir. Sonunda bu bölge kolonun tabanına ulaşacaktır. Bu ise B 'nin kolondaki değiştiriciden *sızıp geçmesi* (breakthrough) demektir. Bunu izleyen durumda, kolondan çıkan çözeltide, B iyonları görülmeye başlayacaktır. Değişim işlemi, sızıp geçmeden önce veya sızıp geçme anında, kesilecektir. Sızıp geçmenin ötesinde süren işlem, kolondaki B ile A 'nın yerdeğiştirmesine neden olacaktır. Daha sonra, herhangi bir değişme yapmaksızın kolondan geçen BY çözeltisi ile bütün yatak dengede olacaktır.

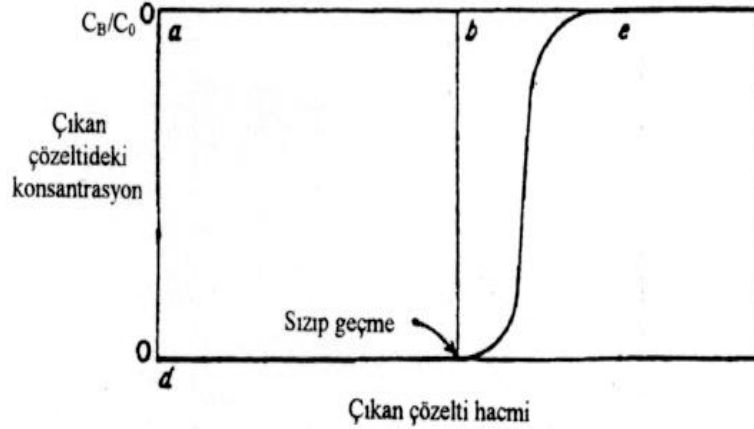


Şekil 2.3. İyon Değişirici Kolonunun Verimi

a, b ve c sırasıyla, iyon değişimini tamamlamış bölge kısmen değişim yapılmış bölge ve değişim yapılmamış bölgedir. Belirli bir anda giren çözeltinin karşıt iyonuna ait C_B konsantrasyon profili Şekil 2.3 'de gösterilmektedir.

Sızıp geçmede (breakthrough) dip tabakaları B formuna tamamen dönüşmemiştir. Sızıp geçme (breakthrough) kapasitesi (yani, sızıp geçmeden önce tutulan B iyonlarının miktarı) kolondaki tüm değişim kapasitesinden küçük olacaktır (Şekil 2.3). Tüm değişim kapasitesi, iyon değişiricinin hacimsel kapasitesi ve yatağın boyutuyla gösterilir. Bunun tersine, sızıp geçme kapasitesi, işlemin koşulları ve şartlarına bağlıdır. Bu sebeple belirlenmeleri gerekir.

İyon değişirici en verimli şekilde kullanılmalıdır. Kolondan faydalanma derecesi, sızıp geçme kapasitesinin tüm değişim kapasitesine oranıdır. Sızıp geçme eğrisi keskin ise yani A ve B bölgelerinin birarada buldukları bölge ne kadar küçükse, faydalanma derecesi o kadar yüksektir. A ve B arasındaki sınırın keskinliği, iyon değişim dengesine, hızına ve çalışma şartlarına bağlıdır. Giren çözeltideki B karşıt iyonu, iyon değişirici tarafından tercih edildiğinde iyon değişim dengesi olur, yataktaki A iyonu tercih edilirse, denge olmaz. Tekrarlanan kesikli dengelerinde yapılan ölçümlerle, B kuvvetle tercih edilirse B iyonunun çözeltiyi terkmesi gerekir.



Şekil 2.4. Çözeltideki Karşıt İyonun Sızıp Geçme (Breakthrough) Eğrisi

Sızıp geçme kapasitesi $abed$ alanıyla orantılıdır. Tüm değişim kapasitesi ise $aecd$ alanıyla orantılıdır (Şekil 2.4). Giren çözeltideki karşıt iyonu, iyon değıştirici ne kadar güçlü şekilde tercih ederse, A ile B 'nin sınırı o kadar belirli olacaktır. Kolondan faydalanma derecesinin yüksek olması için; giren çözeltideki karşıt iyon, iyon değıştiricinin göstereceği tercihin yüksek olması, parçacık boyutunun küçük ve düzgün olması, hacimsel değışim kapasitesinin yüksek olması, çapraz bağlanma derecesinin düşük olması, sıcaklığın yükseltilmesi, çözelti akış hızının düşük olması, giren çözeltideki karşıt iyon konsantrasyonunun düşük olması, kolon uzunluğunun fazla olması gerekir. Kolon işlemlerindeki breakthrough kapasitesi, etkili değıştirme bölgelerinin sayısını bulmada, çok kullanışlı bir değerdir ve bu, pratikte her zaman spesifik iyon değıştirme kapasitesinden düşüktür (Orhun,1997).

2.3. İyon Değıştirici Reçineler

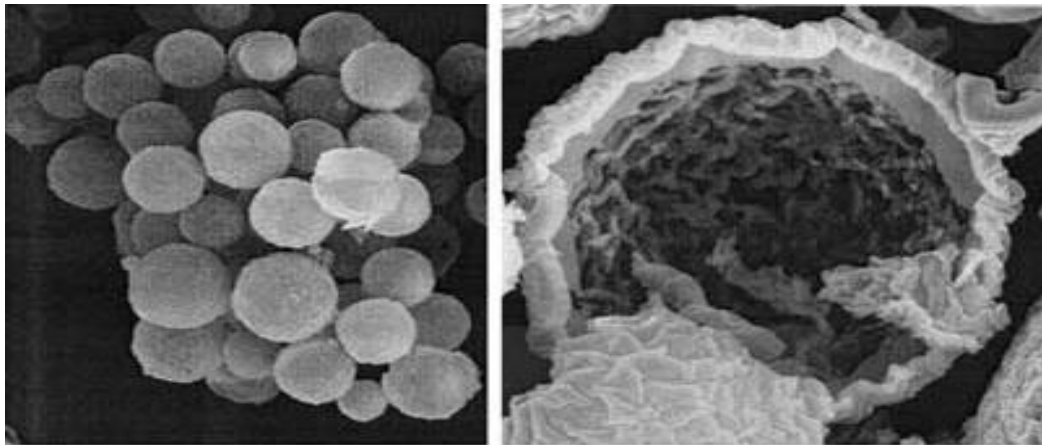
İyon değıştiriciler, çevrelendiği çözeltideki diğer iyonlarla tersinir olarak değışebilen iyonlar içeren, değışebilir katyon ve anyonları taşıyan, çözünür olmayan katı maddelere *iyon değıştiriciler* denir. Bu sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. İyon değıştirici maddelerin yapısını üç boyutlu hidrokarbon ağı ya da (matriks) elastik oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik ađ sabittir ve genel olarak laboratuvarlarda kullanılan çözücülerde çözünmezler. Ayrıca tüm pratik

amaçlar için kimyasal inerttir. Fakat matrice bağlı iyonlaşabilen ya da tepkimeye girebilen aktif iyonlara sahiptir. Bu nedenle eğer bir değiştirici, iyon içeren sulu eriyik ile temasa sokulursa, sonucusu kolayca reçine ya da baştan bağlı olan iyonlarla değiştirilebilir. Yani iyonlaşabilen grupların büyük bir kısmının atak ettiği, elastik üç boyutlu hidrokarbon ağı olarak düşünülebilir.

Bir iyon değiştirici reçinenin çalışma prensibi; hareketli faz olan ve zıt iyonlar taşıyan faz ile, sabit yüklü gruplar ihtiva eden çözünmeyen maddeler arasındaki elektrik yüklerinin dengelenmesi şeklindedir. Birçok farklı tabii ve sentetik reçine iyon değiştirme özelliği gösterir. Mineral iyon değiştiriciler, iyon değiştirici kömürler, sentetik inorganik iyon değiştiriciler örnek olarak gösterilebilir. Bunlar arasında en çok kullanılanları organik iyon değiştirici reçinelerdir. Bu tip reçinelerin iskeleti üç boyutlu hidrokarbon zincirlerinden oluşan matrikslerdir. İyon değiştirme özelliği gösteren maddelerin kimyasal ve fiziksel bileşimleri ne olursa olsun hepsinin genel bir özelliği vardır. Bunlar özellikle çözünmez katı ya da yarı katı elektrolitlerdir. Bu özelliklerinden dolayı bu maddelerin parçacıkları, suya konulduklarında bir dereceye kadar hidratlaşırlar.

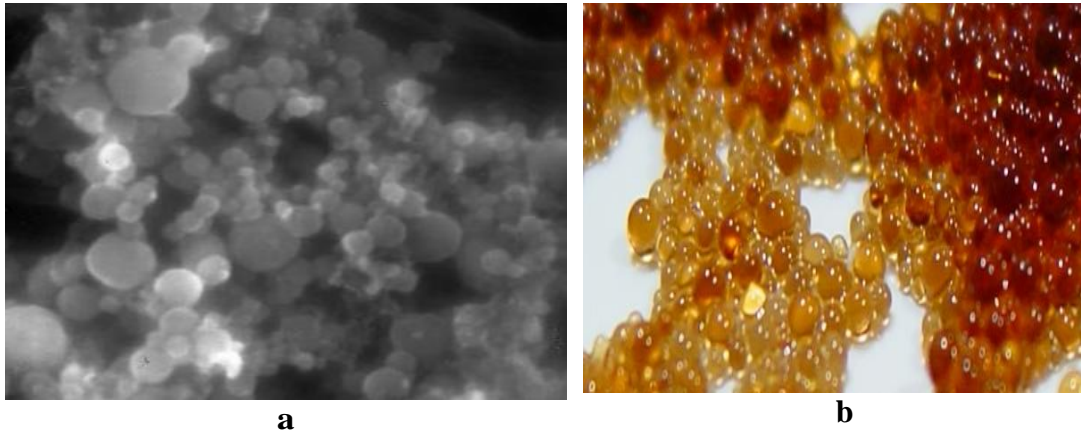
2.3.1. İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri ve Yapıları

2.3.1.1. Fiziksel Özellikleri



Şekil 2.5. İyon Değiştirici Reçinenin Yüzey Görünüşleri

İyon değiştirici reçineler, küresel veya bazen özel boyutta tanecik ve birbirine benzer tanecikler için özel uygulama gereksinimleri için kullanılırlar. Çoğunlukla küresel şekilde hazırlanırlar, ya 0,3 mm 'den 1,2 mm 'ye dağılım göstermiş, polidisper parçacık boyutları ile geleneksel ya da parçacık boyut aralığı sınırlandırılmış tüm küre şekilli tek düze boyutlu üretilirler. Hacim yoğunluğu olarak, bir kolon içerisine yerleştirilmiş küresel parçacık için normal olarak % 35 – 40 boşluk içeren hacim kaplar.



şekil 2.6. a) İyon Değiştirici Reçinenin Mikroskop Görüşü
b) İyon Değiştirici Reçinenin Dış Görünüşü

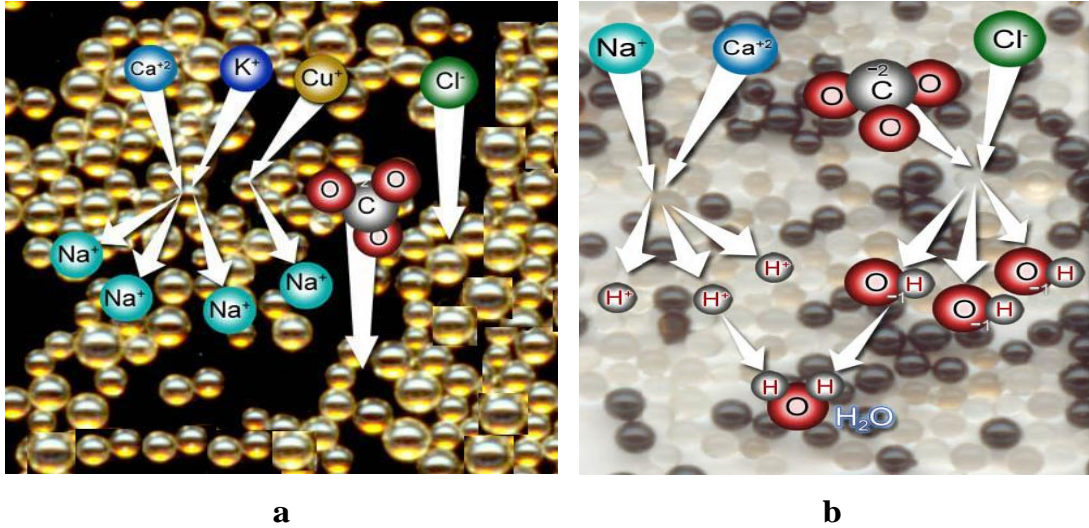
2.3.1.2. Kimyasal Özellikleri

İyon değiştirici reçineler; çapraz bağlanmış polimer matriksi ile yapı boyunca oldukça uniform dağılmış, aktif iyon konumlarını içerir ve iki kısımdan oluşur. Bunlardan birincisi üç boyutlu hidrokarbon ağı (polimer), diğer kısmı ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplardan oluşturur. Bu hidrokarbon aę genel olarak laboratuvarında kullanılan çözücülerde çözünmezler. Fakat polimer oluştuktan sonra matrikse bağlı iyonlaşabilen, tepkimeye girebilen, aktif iyonlara sahip ya da kovalent olarak bağlı polimerler olduklarından eğer bir değiştirici parçası, iyon içeren sulu eriyik ile temasa sokulursa; sabit gruplar, ya formal yüke sahip olur, kalıcı olarak iyonize olurlar, ya da iyonlaşma veya yüklü bölgeleri oluşturan proton alıcısı gibi davranış gösterirler.

Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal tepkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların özellikleri ile belirlenir. Sulu ortamdaki katyonlarla

reaksiyona girebilen veya katyonları değiştirenlerine **katyon değiştiriciler** ve fonksiyonel grupları, sulu ortamdaki anyonlar ile reaksiyona girebilen veya anyonları değiştirenlerine **anyon değiştiriciler**, hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olan veya hem katyonları hem anyonları değiştirebilenlerine de **amfoterik iyon değiştiriciler** denir. Katyon değiştirici hidrojen formundaysa, g¼c¼, değişebilir hidrojen ve değiştiricinin anyon yapısı arasındaki bağlanma enerjisiyle belirlenen asit olarak davranır. Anyon değiştiriciler hidroksit formundalarsa, anyon değiştirici maddeler değişen g¼çteki bazların bir serisi olarak Şekil alırlar. Örneğin; s¼lfonik asit katyon değiştirici reçinenin asit formu, kuvvetli asittir. Bazık ya da bazı kuarternler amonyum anyon değiştirici reçinelerin hidroksit formları, kuvvetli baz olarak g¼rev yaparlar. Reçine, ç¼zeltiden gelen hareketli iyonla reaksiyona girer. Reçine üzerinde zıt y¼kl¼ iyonlar ve reçine tarafından değişebilen iyonlar zıt iyonlar olarak, değiştirme b¼lgelerindeki benzer y¼kl¼ iyonlar ise eř iyonlar olarak bilinmektedir. Zıt y¼kl¼ iyonlar çekilmektedir, fakat konsantrasyonlarına ve b¼lgelerin afinitelerine bağlı olarak diğer iyonlar tarafından yeniden yer değiştirebilirler. İyon değiştirici reçinenin etkinliği tayininde iki anahtar fakt¼rden birisi, herhangi verilen bir iyonun g¼zdelięi ve diğeri bu değişim için uygun aktif b¼lgelerin sayısıdır. Aktif b¼lgeleri çoğaltmak için y¼zey alanları önemlidir. Çapraz bağlar, genellikle reçine üretimi boyunca reaksiyon karışımına polimer (Örneğin; divinil benzen gibi) eklenerek % 0,5-15 'e kadar çıkarılabilir. Tanecik boyutu önemlidir. Daha k¼ç¼k taneciklerin y¼zey alanı b¼y¼k olduğundan daha etkilidir.

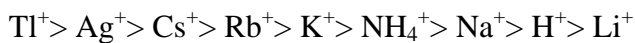
Reçinenin değiştirme tarzı ihtiva ettiği fonksiyonel gruplara bağlıdır. Kuvvetli bir asidik reçine (örneğin, s¼lfonik asit gibi) b¼t¼n Şartlarda az çok hidroliz olur. Karboksilik asit ve fenolik reçineler zayıf elektrolit gibi davranırlar. Bunların teorik kapasitesine sadece bazık ç¼zeltelerde varılır. Zayıf bazık reçineler iyi iyonlaşmadıklarından zayıf asitlerin absorpsiyonunda kullanılmazlar. Kuvvetli bazık reçineler (örneğin, quarterner aminler gibi) yer değiştirme reaksiyonları verirler ve tuzları yıkamayla hidroliz olmazlar. Zayıf reçinelerin tuzları ise zayıfça hidroliz olurlar. Eğer reçine tuz formundaysa değiştirme hızı b¼y¼kt¼r. Hafif ve g¼zenekli katılar olan iyon değiştirici reçineler k¼re, boncuk ya da levhalar halinde hazırlanır.



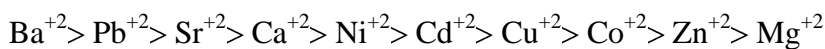
Şekil 2.7. a) İyon Değiştirici Reçine Na⁺ Form b) İyon Değiştirici Reçine H⁺ Form

Reçineler, mükemmel bir termal yatkinlığa ve büyük bir değiştirme kapasitesine sahiptir. Bu stiren divinil benzen matriksinin benzen zincirlerinin büyük orandaki eklenmiş iyonik fonksiyonel grupları içermesi gerektiği anlamına gelir. Reçine matriksine kovalent bağla bağlanmış olan iyonik gruplar sulu eriyiklerde gösterdikleri özelliklerin aynısını gösterirler ve sanki serbert monomerik formlarındaymış gibi davranırlar. Sonuç olarak, polimere bağlı olan iyonik grup, iyon değiştirici materyalin yapısını belirler. Bu nedenle zayıf ve güçlü iyonlu asit ve bazlarda olduğu gibi iyon değiştirici reçinelerinde bu tür sınıflandırılmaları olabilir. Örneğin; sülfolanmış katyon değiştirici reçine için K_d (denge sabiti) değerinin büyük olması katı fazın, katyonu alkoyma eğiliminin kuvvetli olduğunu gösterir. İki çeşit çapraz bağlı vinil benzen polimerlere ek olarak; selüloz, jel, poliakrilamit veya dekstranların, fonksiyonel grupların içerisine girmesiyle hazırlanan, değişim materyalleri ve organik iyon değişim kristalleri gibi yüksek kapasitede diğer tipte iyon değişim maddelerini verebiliriz.

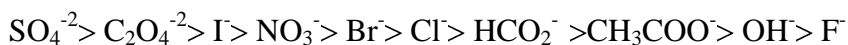
Tek yüklü katyonlar için K_d değerleri şu şekilde azalmaktadır.



İki yüklü katyonlar için K_d değerleri şu şekilde azalmaktadır.



Anyonlarda kuvvetli bazik reçineler için K_d değerleri şu şekilde azalmaktadır.



İyon değiştiricinin diğer özellikleri, kimyasal ve mekanik kararlılıkla birleştirilmiş hızlı kinetikler, iyi seçimlilik ve yüksek kapasitedir. Polimer iskeletinin özellikleri de iyon değiştiricinin performansına etki edebilmektedir.

2.3.2. İyon Değiştirici Reçine eşitleri

İyon değiştirici reçineler dört sınıfa ayrılırlar:

1. Katyon Değiştirici Reçineler

- a) Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçineler
- b) Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler

2. Anyon Değiştirici Reçineler

- a) Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçineler
- b) Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçineler

3. şelat Değiştirici Reçineler

2.3.2.1. Katyon Değiştirici Reçineler

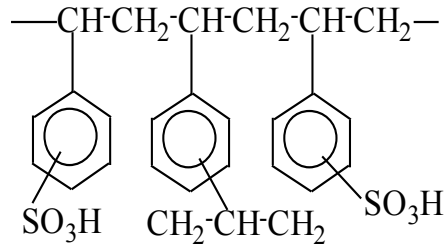
Katyon değiştiriciler, fenol hidroksil ($-O-H^+$), sülfon asidi ($-SO_3-H^+$), karboksil ($-COO-H^+$), fosfon asidi ($[-PO_3]-2H^+$), fosfin asidi ($-HPO_2-H^+$), arson asidi ($[-AsO_3]-2H^+$), selenon asit grubu ($-SeO_3-H^+$) v.b 'lerini kapsarlar ve bunlar sabit iyonun hidrojen iyonu ile tutarlar. Sabit iyonun disosiasyon değişmezine göre iyon değiştiricinin kuvveti, orta ve zayıf asit karakterde olarak ayırt edilir. Bir değiştiricide sadece bir cins sabit iyon mevcut ise tek fonksiyonlu değiştirici şayet esas gövdenin içersinde iki veya daha fazla cins aktif değiştirici grup varsa bu tip değiştiricilere bi ve poli fonksiyonlu iyon değiştiriciler denir.

Katyon değiştiriciler pozitif iyonların birbirleri ile değişimini sağlarlar. Zayıf asit değiştiriciler ise yalnız katyonları alkali çözeltiden hidrojen iyonlarına karşı değiştirme yeteneğine sahiptirler. Buna karşılık kuvvetli asit değiştiriciler nötr tuzlara bölünebilirler. Hidrojen formundaki kuvvetli asit katyon değiştiriciler amino asit, betain v.s. gibi amfoter bileşikleri ortamın pH değeri bu i tuzların izoelektrik noktalarından daha düşük

oluncaya, kadar bünyelerinde tutarlar. Bu gerçek, asit usulüne göre şeker çözeltilerinin tuzlarının giderilmesi için önemlidir.

2.3.2.1. a) Kuvvetli Asidik Katyon Değişirici Reçineler

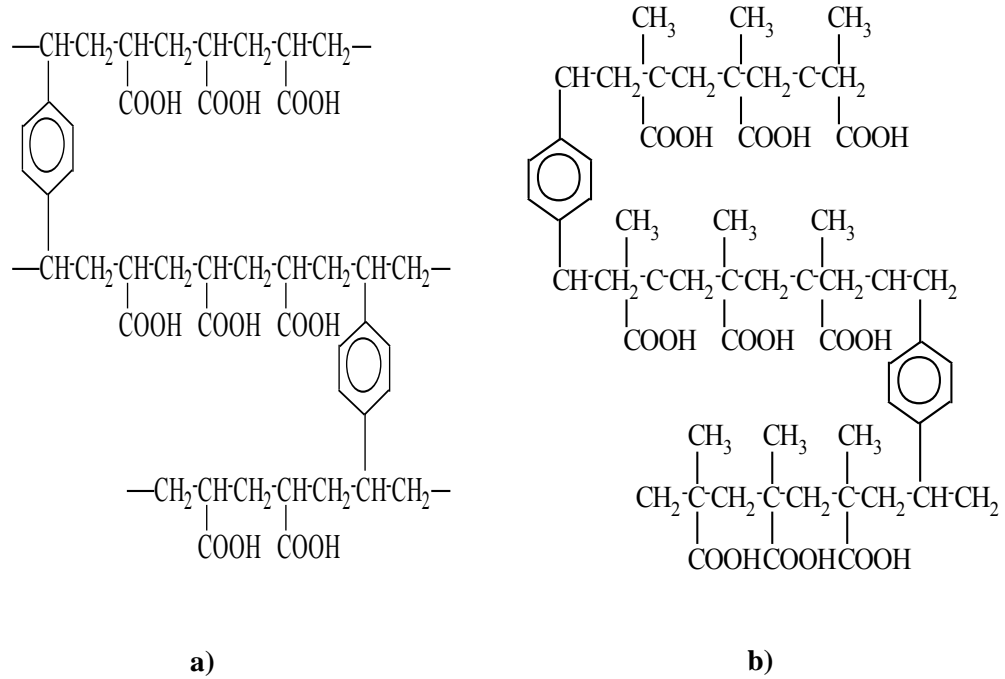
Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler stiren-divinilbenzenin (Şekil 2.8) sülfonlaştırılmış kopolimerleridir. Kuvvetli asitlere benzer davranışlarından dolayı böyle isimlendirilmişlerdir. Reçineler hem asit (R-SO₃H) hem de tuz (R-SO₃Na) formunda oldukça yüksek iyonize olurlar. Reçinenin organik kısmını, SO₃ iyon aktif grubunun hareketsiz kısmını göstermektedir.



Şekil 2.8. Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçinenin Kimyasal Yapısı

2.3.2.1. b) Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler

Zayıf asidik katyon değiştirici reçineler akrilik veya metakrilik asitlerin, divinil benzen gibi iki fonksiyonlu gruplarla veya fenolik gruplara bağlanması ile elde edilebilirler. Zayıf asit reçinede, COOH iyonlaşabilen grup mevcuttur. Zayıf asit reçineler, zayıf dissosiyasyon yapan zayıf organik asitler gibi davranırlar. Zayıf asit reçineler hidrojen iyonları için, kuvvetli asit reçinelerin göstermiş olduğu afiniteden daha yüksek afiniteye sahiptir. Bu özellik, kuvvetli asit reçinelerin gerektirdiği asit miktarından daha az asite ihtiyaç duyduğundan, bu reçinenin hidrojen formuna rejenerasyonu için daha az asit kullanılmaktadır. Zayıf asit reçinenin dissosiyasyon derecesi çözelti pH ile çok kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir. Dolayısıyla reçine kapasitesi çözelti pH 'a bağlıdır.



Şekil 2.9. Zayıf Asit Katyon Değişirici Reçine

a) Akrilik Asit Tipi

b) Metakrilik Asit Tipi

2.3.2.2. Anyon Değişirici Reçineler

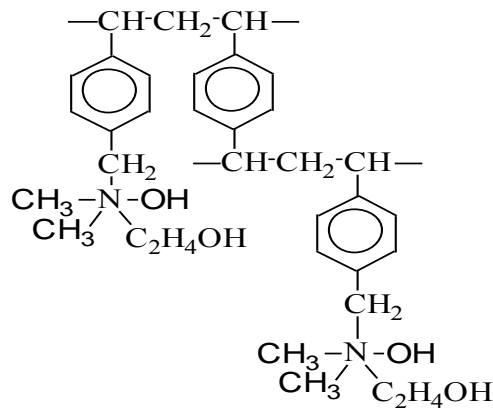
Anyon değiştiriciler, esas kısım olarak, primer amino ($-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$), imino ($=\text{NH}_2^+\text{OH}^-$), sekonder amino ($-\text{NRH}_2^+\text{OH}^-$), tersiyer amino ($-\text{NR}_2\text{H}^+\text{OH}^-$), kuarterner amonyum ($-\text{NH}_3^+\text{OH}^-$), kuarter fosfonyum ($-\text{PR}_3^+\text{OH}^-$) veya tersiyer sülfonyum gruplarını ($-\text{SR}_2^+\text{OH}^-$) taşırlar ve bu gruplar sabit iyonun hidroksil iyonlarının ayrılmasından oluşurlar.

Burada zayıf, orta ve kuvvetli bazik değiştiriciler arasındaki fark ile tek ve çok aktif guruplu değiştiriciler arasındaki fark ayırtdılır. Zayıf ve orta kuvvetteki anyon değiştiriciler sadece asit çözeltideki (pH 6 'ya kadar) anyonları hidroksil iyonlarına karşı değiştirebilirler. Buna karşılık kuvvetli bazik değiştiriciler yaklaşık olarak pH değeri 12 olan durumlara kadar değişim yaparlar. Bu durum değiştiricilerin nötr tuzları ayırma yeteneğine sahip olduğunu ifade eder. Anyonlar aralarında mesela sülfatın klorüre karşı nötr çözeltide değişmesi zayıf ve aynı şekilde orta kuvvette değiştiricilerle

mümkündür. Yalnız bu, değiştiricilerin yukarıda bahsedilen anyonlara karşı özel bir seğme hassasiyetine (selektivite) sahip olması lazımdır. Zayıf ve orta kuvvette anyon değiştiricilerin üstün tarafları zayıf alkali çözeltilerle mesela seyreltilmiş amonyum hidroksit çözeltisi ile tamamen rejenere edilebilmeleridir ve aynı zamanda çok değerlikli asitlere karşı çeşitli ayırşma kademeleri ile kuvvetli bazik anyon değiştirici reğinelerden daha yüksek kapasiteye sahiptirler. Anyon değiştiricilerin sıcaklığa olan dayanıklığı yüklenme durumuna yani karşıt iyonun cinsine bağlıdır. Hidroksil şekli anyon değiştiricinin elde ediliş tarzına bağlı olarak 50 °C, en fazla 60 °C, klorit şekli ise en fazla 100 °C 'ye kadar dayanıklıdır. Diğer yüklenme durumlarında sıcaklığa olan dayanıklılık bu değerlerin arasındadır. Genellikle en iyi anyon değiştiricilerin dahi kimyasal ve termik dayanıklılığı ile ömürlerinin katyon değiştiricilere erişemeyeceği rahatlıkla söylenebilir.

2.3.2.2. a) Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçineler

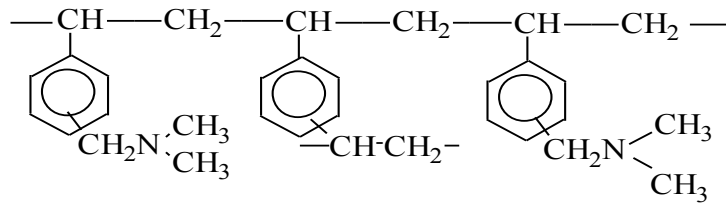
Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler stiren-divinilbenzen kopolimerinin, klorometil-metil eter ile, kloro metilasyon reaksiyonundan sonra trimetilaminin reaksiyona girmesiyle elde edilir. Kuvvetli asidik reçinelere benzer olarak kuvvetli bazik reçineler çok iyonlaşırlar ve çözeltideki anyonlarla reaksiyona girerler.



şekil 2.10. Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçine

2.3.2.2. b) Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçineler

Zayıf bazik anyon değiştirici reçineler, aminlerin, stiren-divinil kopolimerine bağlanmasıyla elde edilirler (Şekil 2.11). İyonlaşma derecesi kuvvetli bir şekilde pH ' dan etkilenmektedir. Zayıf baz reçine, kuvvetli baz reçinede olduğu gibi hidroksit iyon halinde değildir.



Şekil 2.11. Tersiyeramin Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçine

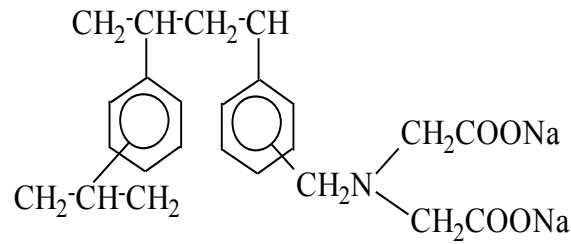
2.3.2.3. Şelat Reçineler

Ligand (şelat) değiştiriciler, değişik fonksiyonel gruplarla kompleks teşkil eden metal iyonlarını taşıyan maddelerdir. Şelat reçineler veya ligand değiştirme olayı iyon değiştirmenin kimyasal reaksiyonlarla kompleks teşkil ettirmesini amaçlayan genel bir düşüncenin sonucudur. Bir elementten diğer bir elemente değişen ayırıcı özellikler, atomik çap ve bunu izleyen bu elementlerin şelat yapıcılarla yapabileceği komplekslerdir. Bu özellik iyon değiştiricilerde şelat yapıcılar kullanma fikrini geliştirmiştir. Daha sonraki yıllarda şelatlaşma yanında kullanılacak olan elüsyon çözeltilerin önemi artmış ve şelat reçinelerinde hangi çeşit eluant kullanılması gerektiği üzerindeki çalışmalar yoğunluk kazanmıştır (Pehlivan, 1987).

Ligand değiştirici reçinelerde fonksiyonel gruplar, değiştirici küresinde elektron verici olarak görev yaparlar. Koordinasyon yapan kopolimerler, metallere koordinasyon bağı yapmaya yeteneği olan ve bünyesinde bir donör atomu taşıyan fonksiyonel gruplar ile kovalent bağlar yaparak polimere bağlanmışlardır. Koordinasyon iyon değiştirmeyle sağlanır ve bu kopolimerler özel ve seçici ligand-değiştiriciler olarak kullanılır. Fonksiyonel gruplar içinde elektron verici görevi yapan elementler; oksijen, azot, kükürt fosfor ve arseniktir.

Şelat reçineler ağır metaller için yüksek seçicilik gösterir. Şelat reçine, hidrojen formundan daha çok sodyum formunda olduğunda ağır metaller için daha yüksek seçicilik gösterir. Rejenerasyon özellikleri zayıf asit reçinelerinkine benzerdir. Şelat reçine, düşük pH şartları altında daha az kararlı olan ağır metal kompleks eğilimi yüzünden stokiometrik dozdaki asitin biraz fazlası kullanılarak hidrojen formuna dönüştürülebilir .

Ligand değiştirme kromatografisi, bir katı destek içine oturtulan kompleksin parçası olan bir molekülün, farklı bir molekülün veya iyonun bu komplekse girmesi ve daha kararlı bir kompleks oluşturmasıyla, değiştiricideki molekülün serbest hale geçmesi olayıdır. Diğer bir ifadeyle ortamın değişmesiyle kompleksin dağılarak bir molekül veya iyonun kurtulup yerine bir başkasının geçmesidir .



Şekil 2.12. İminodiasetat Şelat Reçinelerin Genel Yapısı

2.3.3. İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları

İyon değiştirici reçinelerin başlıca genel kullanım alanları şunlardır;

- Su içerisindeki Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ve Mn^{2+} iyonlarının uzaklaştırılmasında,
- Deiyonize su üretiminde,
- Şekerin saflaştırılmasında,
- Metallerin ve anyonların ayrılmasında,
- Renk giderici olarak,
- Katalizör olarak

2.3.3.1. Katyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları

Tablo 2.1. Katyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları

Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici (Jel Tip)	Yumuşatma, demineralizasyon, karma yatak ultra saf su, akışkan yatak, antibiyotik saflaştırma.
Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici (Makroporöz)	Fiziksel kırılmaya ve ozmotik şoka dayanıklı ve organik kirlenmeye karşı dirençli tip reçineler. Demineralizasyon, karma yatak ve ultra saf su temininde.
Zayıf Asidik Katyon Değiştirici (Makroporöz)	Fiziksel kırılmaya ve ozmotik şoka dayanıklı ve organik kirlenmeye karşı dirençli tip reçineler. Yumuşatma, demineralizasyon ve dealkalizasyon amaçlı yüksek kapasiteli reçinelerdir.

2.3.3.2. Anyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları

Tablo 2.2. Anyon Değiştirici Reçinelerin Kullanım Alanları

Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici (Jel Tip)	Demineralizasyon, silis giderimi, karma yatak ultra saf su, akışkan yatak, antibiyotik ekstraksiyonu, organik asit adsorpsiyonunda, gıda endüstrisinde.
Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici (Makroporöz)	Fiziksel kırılmaya ve ozmotik şoka dayanıklı ve organik kirlenmeye karşı dirençli tip reçineler. Demineralizasyon, karma yatak ve ultra saf su temininde.
Zayıf Bazik Anyon Değiştirici (Makroporöz)	Fiziksel kırılmaya ve ozmotik şoka dayanıklı ve organik kirlenmeye karşı dirençli tip reçinelerdir. Çok yüksek kapasiteli ve iyi kinteki özelliğe sahiptirler. Demineralizasyon, akışkan yatak, sakaroz, fruktoz, glikoz ve diğer organik solüsyonların renk gideriminde, siyanür solüsyonundan altın rafine edilmesinde kullanılmaktadır.

İyon değiştiricilerin en önemli uygulama alanlarından birisi de katalizleme olayıdır. Birçok organik kimya reaksiyonu, çözeltideki iyonlar tarafından katalizlenir. Sakarozun hidrojen iyonları ile katalizlenerek (inversiyona uğrayarak) çok fazla miktarda glikoz ve fruktoz vermesi buna örnek olarak gösterilebilir.

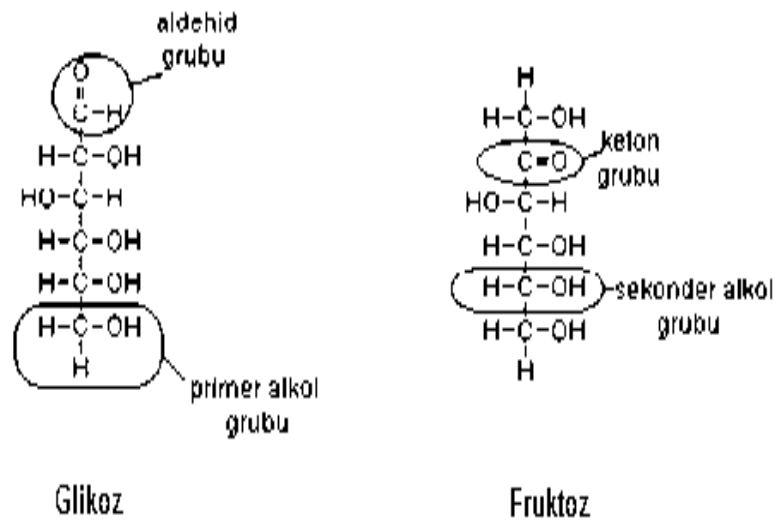
İyon değiştiricilerin, iyon katalizleme reaksiyonlarında kullanılması ilgi çekicidir. Örneğin, katı katalizleme öyle yapılabilir ki; sadece küçük molekülleri kabul edip, büyük molekülleri kabul etmez veya belli şekilde molekülleri kabul edip, diğerlerini kabul etmeyerek bünyesine alacağı molekülleri seçimli bir şekilde katalizler.

Sonuç olarak, iyon değiştirici reçineler, son yıllarda kimyanın hemen her alanında başarıyla kullanılmıştır. Günümüzde özel amaçlar için laboratuvarlarda, rafinerilerde, katalizlerden organik sentezlere kadar, biyomedikal uygulamalarda, kimyasal analizlerde ve buna benzer birçok önemli sahada kullanılabilen, geliştirilmiş özel organik ve inorganik reçineler yapılmış ve hala yapılmasına devam edilmektedir. Reçineler konusunda kolon elüsyon hızının, kolona verilen numune miktarının, iyon değiştirici iskeletinin, elüent içerisindeki kompleksleşmenin tabiatındaki değişiklikler üzerinde çalışmalara devam edilmektedir.

3. KARBONHİDRATLAR

3.1. Tanım

Yapılarında C, H ve O bulunan, hidrojen ile oksijeni sudaki oranda olan, su buharı ile destillenemeyen ve ısıtıldıklarında geriye karbon bırakan maddelerdir. OH grubu bulundurduklarından dolayı alkollerin türevi denilebilir. Mono, di, tri ve polisakkaritler olmak üzere çeşitli gruplara ayrılabilirler. Genel bir kural olarak bir karbonhidrat kendi karbon atom sayısı kadar su molekülüne sahiptir. Zaten karbonhidrat sözcüğü de buradan gelmektedir. O halde karbonhidrat formülünü $C_n(H_2O)_n$ şeklinde yazabiliriz. Bu formül monosakkaritler için geçerli olmakla birlikte oligo ve polisakkaritlerde molekül oluşurken bir molekül suyun çıkması nedeniyle bu düzen kaybolur. Ancak aynı oranlamaya sahip, karbonhidrat olmayan maddelerde vardır. Örneğin; asetik asit, formaldehit...gibi. Bu nedenle karbonhidratları başka özelliklerini de belirterek tanımlamamız gerekir. Karbonhidratlar aktif aldehit veya keton grubuna sahip polialkollerin oluşturduğu maddelerdir.



Şekil 3.1. Glikoz ve Fruktoz Molekülleri

Karbonhidratlar dünyada en çok bulunan maddelerden biridir. Genellikle basit şekerler (monosakkaritler) veya bunların bir araya gelmesiyle ortaya çıkan oligo ve polisakkaridler halinde bulunurlar. Glikoz, fruktoz, galaktoz birer monosakkarittir. Çay şekeri olan sükroz (sakaroz) oligosakkarit, nişasta ise polisakkarittir. Mono ve oligosakkaritler beyaz renkli, suda kolay çözünen ve tatlı olan maddelerdir. Şeker olarak isimlendirilmeleri bu özelliklerinden kaynaklanır. Aşağıdaki Tablo 3.1 'de tıpta kullanılan bazı maddelerin sakarozla kıyaslanmış tatlılık dereceleri görülmektedir.

Tablo 3.1. Karbonhidratların Tatlılık Dereceleri

Maddenin İsmi	Tatlılık derecesi	Maddenin İsmi	Tatlılık derecesi
Laktoz	16	Glikoz	74
Galaktoz	32	Fruktoz	173
Maltoz	32	Sakaroz	100
Ksiloz	40	İnvert Şeker	130
Sorbitol	54	Gliserol	108
Mannitol	57	Sakarın	55000

Karbonhidratların sentezi; bitkiler kökleri vasıtasıyla topraktan aldıkları suyu, havadan aldıkları CO₂ 'yi, yapraklarındaki klorofil maddesi ile güneş ışığında birleştirerek formaldehite dönüştürürler. Karbonhidratlar bitkisel gıdalarda daha çok, hayvansal gıdalarda ise daha az bulunur. Özellikle nişasta, patates, bal vb. maddelerde çok bulunurlar.



Monosakkarit

3.2. Karbonhidratların Sınıflandırılması

1. Monokarbonhidratlar (Monosakkaritler)
2. Oligokarbonhidratlar (Oligosakkaritler)
3. Polikarbonhidratlar (Polisakkaritler)

3.2.1. Monosakkaritler

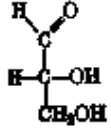
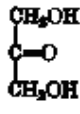
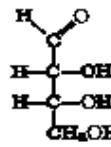
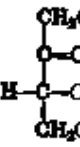
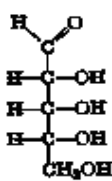
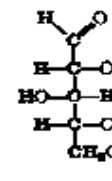
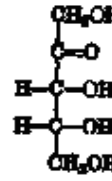
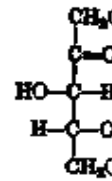
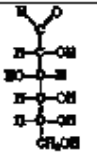
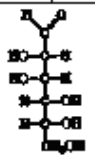
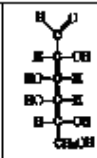
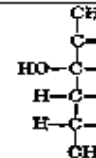
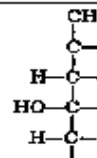
Basit şekerler olarak bilinirler. Temel karbonhidrat üniteleridir. Genel formülleri (CH₂O)_n 'dir. Bir tek karbon zinciri bulunan karbonhidratlardır.

Yapılarında aldehit veya keton grubu taşımalarına göre aldo şekerler (aldoz) ve keto şekerler (ketoz) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Ayrıca her bir grupta karbon sayısı 3 ile 7 arasında değişen şekerler bulunur. Keto grubu içeren monosakkaridin isminin sonuna -üloz eki eklenir. Bu bilgiler ışığında aşağıdaki düzenlemeler yapılabilir (Tablo 3.2, Tablo 3.3). Glikoz, fruktoz, galaktoz bunlara örnek olarak verilebilir.

Tablo 3.2. Karbonhidratların C Sayılarına Göre Sınıflandırılmaları

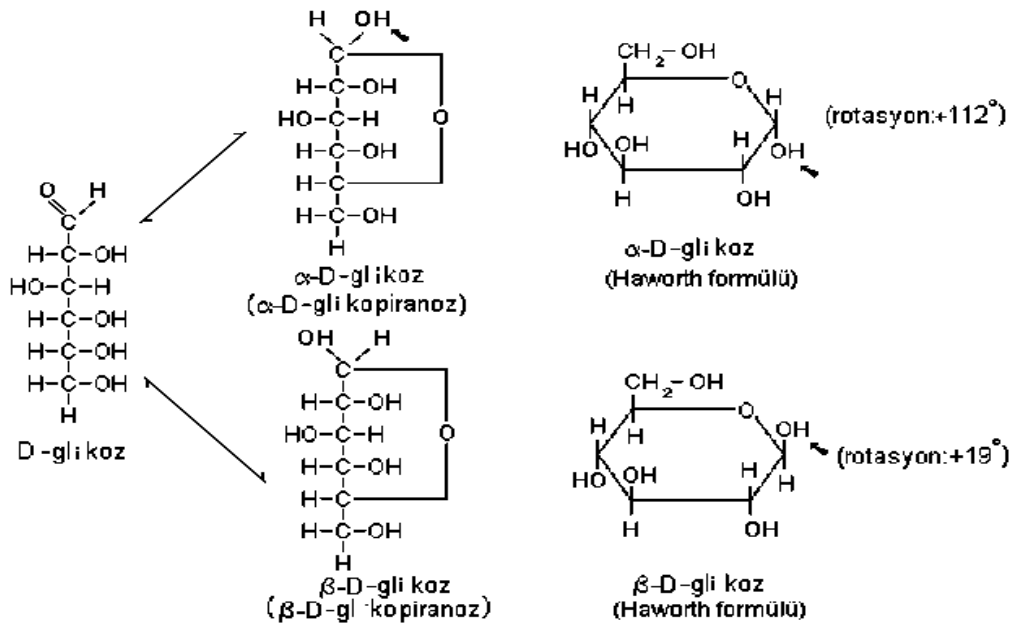
Karbon Sayısı	Formül	Aldoz	Ketoz
Trioz	$C_3H_6O_3$	Gliseraldehit	Dihidroksiaseton
Tetroz	$C_4H_8O_4$	Eritroz	Eritruloz
Pentoz	$C_5H_{10}O_5$	Riboz	Ribuloz
Heksoz	$C_6H_{12}O_6$	Ksiloz	Ksiluloz
Heptoz	$C_7H_{14}O_7$	Glikoz	Sedoheptuloz

Tablo 3.3. Karbonhidratların C Sayılarına Göre Gösterimi

Karbon sayısına göre	Karbonil grubunun cinsine göre				
	Aldoz		Ketoz		
Trioz (3 karbonlu)					
	Gliseraldehit		Dihidroksi aseton		
Tetroz (4 karbonlu)					
	Eritroz		Eritruloz		
Pentoz (5 karbonlu)					
	Riboz	Ksiloz	Ribuloz	Ksiluloz	
Heksoz (6 karbonlu)					
	Gli koz	Mannoz	Galak toz	Fruktoz	Sorboz

3.2.1.1. Glikoz

Glikoz, monosakkaritleri temsil eden en önemli şekerdir. Metabolik olaylarda karbonhidratlar glikoza çevrilmek suretiyle kullanılır. Glikoz bir aldozdur. Altı karbonludur. Hemen hemen tüm sakkaritlerin (oligosakkarit, polisakkarit, süt şekeri, malt şekeri, nişasta, selüloz) temelini teşkil eder. Teknikte enzimlerin katalitik etkisi ve asitlerle nişasta ve selülozun hidrolizinden elde edilir.



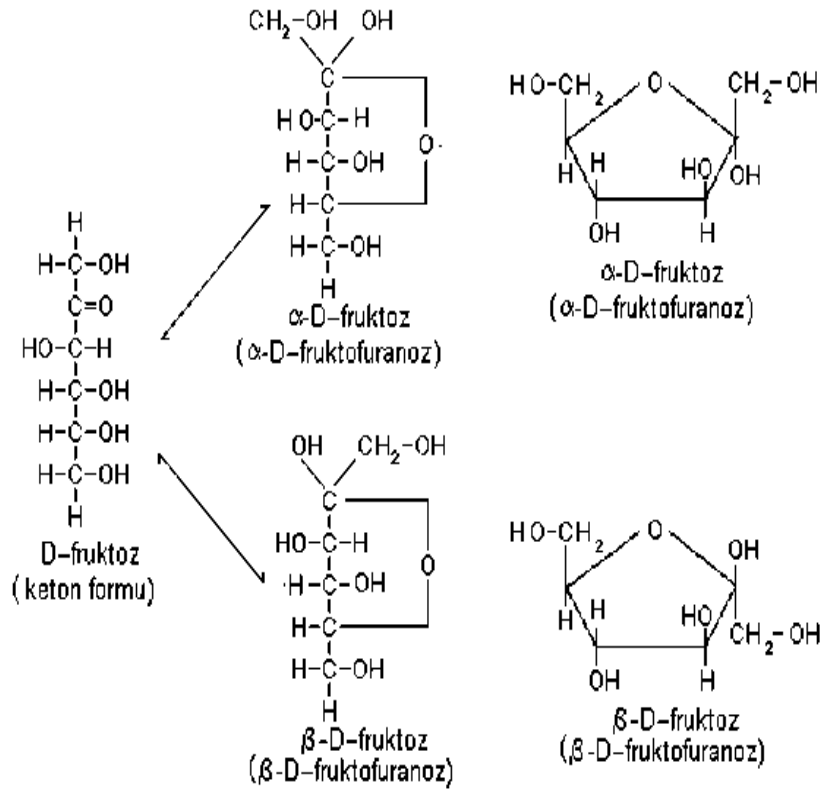
Şekil 3.2. Glikoz Molekülü

Glikoz, molekülü optikçe aktiftir. Glikoz polarize ışığı sağa çevirdiği için dekstroz olarakta anılır. Bir molekül optikçe aktif olabilmesi için bir karbona 4 farklı grubun bağlanması gerekir. Bir moleküldeki optikçe izomer sayısı 2^n formülü ile bulunur. n asimetrik karbon atomu sayısıdır. Renksiz, kokusuz, beyaz renkli, suda kolay eriyen (1 g/1 mL), kristal halde bir maddedir. Suda çözüldüğü zaman, α-D-glikoz polarize ışığı 112° sağa, β-D-glikoz 19° sağa çevirir. Meyve ve sebzelerde serbest olarak bulunur. Bu nedenle üzüm şekeri veya mısır şekeri olarakta bilinir. Nişasta, glikojen ve selülozda glikozit bağı yaparak, birleşik vaziyette bulunur. Glikozun 5. karbonu üzerindeki hidrojen, birinci karbonu üzerine geçebilir ve glikozun yan asetal denenen şekli meydana gelir. Bu olaya **tautomerlik** denir.

Tautomerlik, iskelet aynı kalmak üzere küçük grupların özellikle hidrojenin bir yerden başka bir yere geçmesidir. Bu yarı asetal halin polarize ışığı farklı yöne çevirmelerine göre α ve β şekilleri vardır.

3.2.1.2. Fruktoz

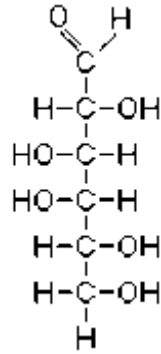
Fruktoz, bir ketozdur. Bütün meyvelerde ve balda serbest halde bulunur. Ayrıca fruktoz, sakaroz, rafinoz ve birçok polisakkaritin bileşiminde bulunur. Glikoza nazaran daha tatlıdır. Meyve şekeri olarak isimlendirilir. Polarize ışık düzlemini sola çevirir. Bu yüzden levülozda denir. Polarize ışığı çevirme açısı $(\alpha)_D = -92^\circ$ 'dir. Molekülünde birçok halka-zincir tautomerliği yazılabilir. 5. karbondan halkalaşırsa fruktofuranoz, 6. karbondan halkalaşırsa fruktopiranoz oluşur. İndirgendir.



Şekil 3.3. Fruktoz Molekülü

3.2.1.3. Galaktoz

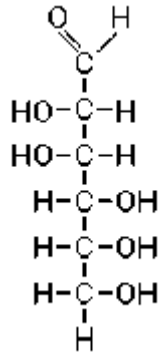
Bitki ve hayvan organizmalarında daima bileşik halinde bulunur. Glikoz kadar tatlı değildir ve glikoza göre suda daha az çözünür. Sudan monohidrat halinde, alkolden susuz olarak kristallenir. Susuz α şeklinin erime noktası, 165 °C 'dir. Polarize ışığı sağa çevirir. Laktozun hidrolizi sonucu elde edilen indirgen bir maddedir.



Şekil 3.4. Galaktoz Molekülü

3.2.1.4. Mannoz

Bazı şekerler içinde az miktarda bağlı halde bulunur. Suda çok, etil alkolde az çözünür. Hayvanlarda ovalbumin, serumalbumin ve serumglobulin'in karbonhidrat bileşenini teşkil eder. Teknikte, bitkisel fildişi denilen, bir çeşit hurma ağaçlarından düğme imalı sırasında çıkan kırıntılarını seyreltik H_2SO_4 ile hidrolizinden elde edilir.



Şekil 3.5. Mannoz Molekülü

3.2.2. Oligosakkaritler (di-, tri-...sakkaritler)

2-20 monosakkaritin glikozit bağla bir araya gelmesiyle oluşan karbonhidratlar **oligosakkaritler** olarak adlandırılır. Glikozit bağı oluşumu bir monosakkaritin anomerik karbon atomuna bağlı OH grubunun başka bir monosakkaritin anomerik olmayan bir C atomuna bağlı hidroksil grubuyla etkileşime girip bir mol su ıkartmasıyla oluşur. Oligosakkaritler kendilerini oluşturan monomer sayısına göre adlandırılır. Disakkaritler iki monosakkarit ünitesinin glikozit bağla bir araya gelmesiyle oluşur.

Disakkaritler, monosakkaritlerdeki reaktif aldehit veya keton gruplarıyla alkolik hidroksil grubunun birleşmesi ve bir molekül su çıkması ile oluşur. Bu Őekliyle iki monosakkaridi bağlayan bağ glikozit bağdır. Disakkaritlerde aldehit veya keton gruplarının glikozit bağa katılması veya serbest halde bulunuşu disakkaridin davranışını belirler. Şöyle ki bu gruplar bağa katılmışsa o disakkarit indirgen değildir ve osazon teşkil etmez.

3.2.2.1. Sakaroz (Sükroz)



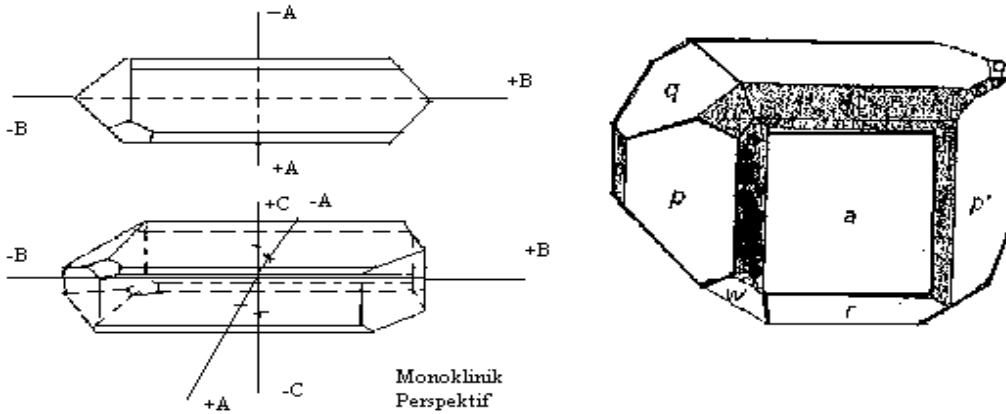
Şekil 3.6. Kristal Sakaroz

Sakaroz, Şeker pancarı ve Şeker kamışı başta olmak üzere pek çok bitkinin yapısında bulunan, doğal maddeler grubuna da yer alan bir dissakarittir. ay Şekeri

olarak da bilinir. Bir glikoz ve bir fruktoz ünitesinden oluşur. Fotosentez sırasında üretilen glikoz bitkinin diğer bölgelerine genellikle sakaroz formunda taşınır.

Sakaroz, glikoz piranoz formunda fruktoz ise furanoz formunda bulunur. α , β (1→2) glikozit bağla bağlanması ile meydana gelir. Bu bağ her iki monosakkaridin reaktif hemiasetal hidroksil grupları arasında olduğu için (α -D-Glikopiranozid (1→2)- β -D-Fruktofuranozid, $C_{12}H_{22}O_{11}$), sükroz olarakta bilinir.. Her iki heksozda sakarozda birbirine glikozit bağı ile kenetlenmesinden dolayı Fehling çözeltisini indirgemez. Yani sakaroz **indirgen değildir** ve **osazon** oluşturmaz.

Sakaroz monoklin sistemde yontulmuş prizmalar biçiminde kristallenir. Sakarozun polarize ışığı çevirme derecesi + 66,47 'dir. Erime noktası 186 °C 'dir. Erime noktası termik parçalanma ürünleri ile eser miktardaki yabancı maddeler tarafından etkilenir. En saf sakaroz kristallerinin özgül ağırlığı 15 °C 'de 1.5879 g/ml 'dir.



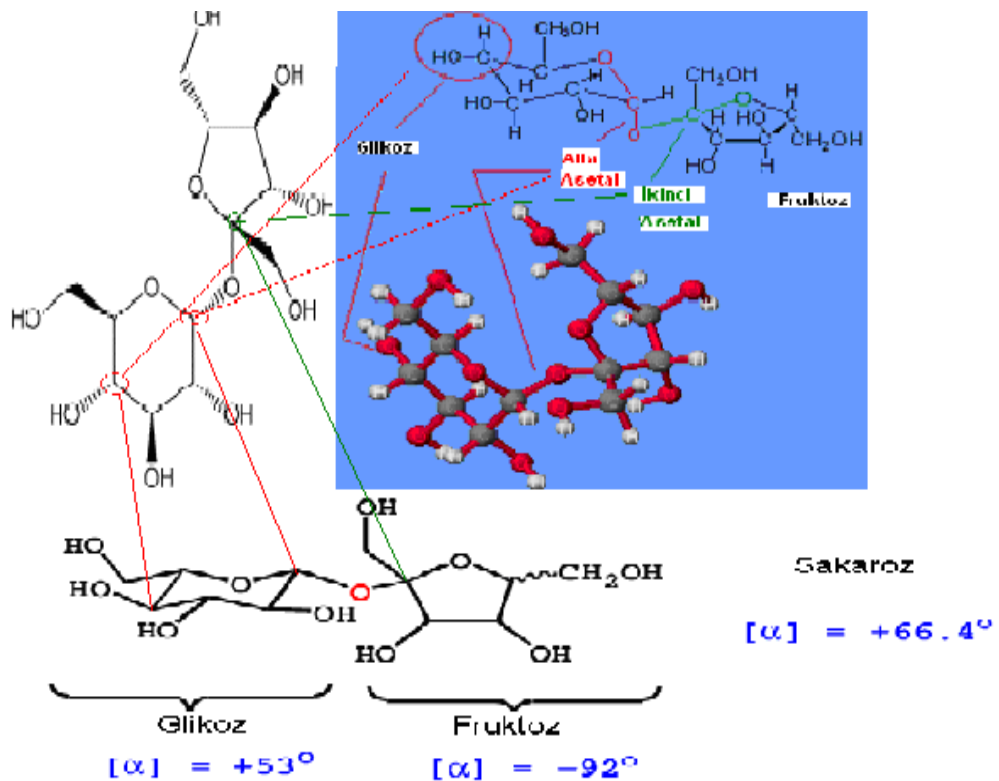
Şekil 3.7. Sakarozun Kristal Yapısı

Sakaroz, birçok asimetrik karbon atomu taşıdığından optikçe aktif bir maddedir. Yani polarize ışık düzlemini döndürür. Ayrıca sakaroz suda çok kolay çözünür ve çözünürlük sıcaklıkla artar. Charles denklemine göre, sıcaklık-sakaroz çözünürlüğü şöyle gösterilir:

$$S = 64,397 + 0,0721 t^2 - 9,035 \cdot 10^{-6} t^3 \quad (S = \% \text{ Sakaroz}, t = \text{Sıcaklık } ^\circ\text{C})$$

Tablo 3.4. Sakarozun Genel Özellikleri

Sistemik Adı	Sükroz
Diğer İsimler	Sakaroz, α -D-glukopiranozid(1 \rightarrow 2)- β -D-Fruktofuranozid
Formül	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Mol Kütle	342.29648 g / mol
Görünüş	Beyaz ,katı
Yoğunluk	1.587 g/cm ³ (20 °C)
Çözünürlük	211.5 g /100 ml (20°C)
Erime Noktası	186°C
Kaynama Noktası	Yanma, Dekomponize
Çevirme Açısı	$[\alpha_{20}] = + 66,47^\circ$
Reflaktif İndeks	15,376
Kristal Data	Monoklinik hemihedral
Analiz Data	UV, IR, NMR, MS

**Şekil 3.8.** Sakaroz Molekülündeki Gruplar ve Çevirme Açısı

Çözeltilerdeki sakaroz varlığını tayin etmek için yararlanılacak yoğunluk ve kırılma indisinden yararlanır. Bunlar için refraktometre, piknometre veya son zamanlarda geliştirilen sıcaklık, yoğunluk, Bx ölçebilen değişik dijital analitik cihazlarla tespit edilir.

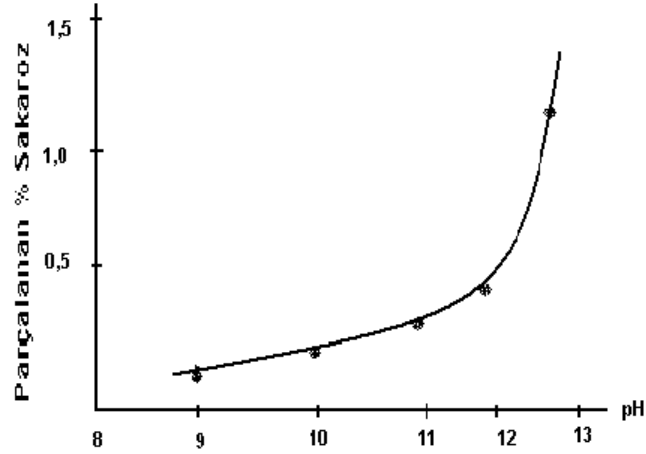
Sakaroz yüzeyi inaktiftir. Bu yüzden arı olmayan şeker çözeltilerinin yüzey gerilimi saf sudan düşüktür.

Gerek asit gerek baz ortamlarında meydana gelen sakaroz parçalanmasından primer ürünler olan heksozlardan meydana gelen türevlerin yanı sıra boyar maddeler de bulunurlar. Bunlar sadece sakaroz parçalanmasından meydana gelmişlerse karamel maddeler adıyla tanımlanırlar. Bu tür maddeler sakarozun kuru madde olarak ısıtılmasından meydana gelir. Renklenmeye sebep olarak, demir tuzlarının ve azotlu bileşikler (melanoid ihtivası gibi) gösterilebilir. Bunlar başka asit ve bazik karakterdeki yabancı maddelerde karartıcı etki yapar.

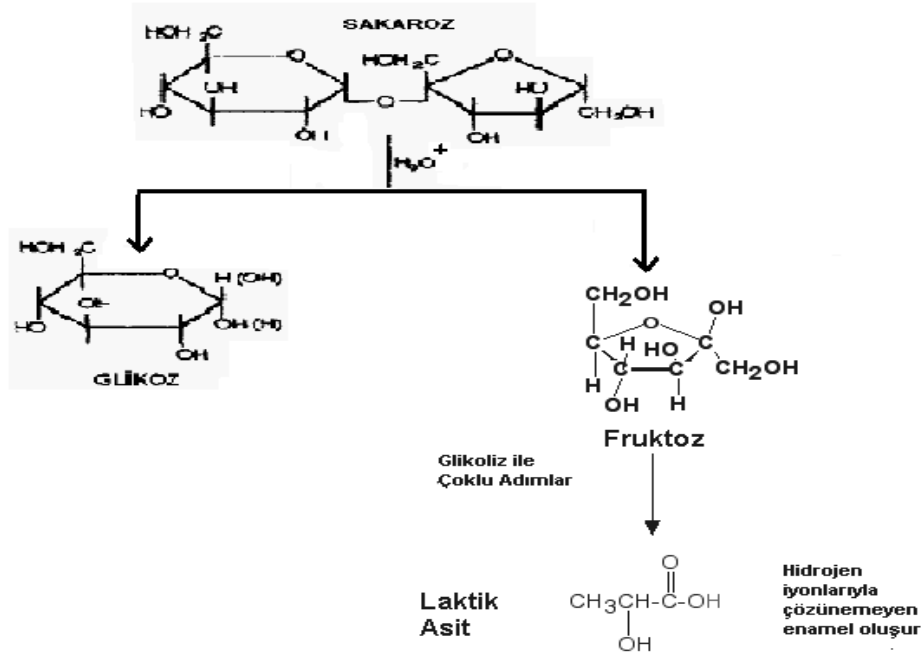
Sakaroz, indirgen özellik göstermediğinden bazlara karşı oldukça dayanıklıdır. Ancak, kuvvetli bazik ortamda ve yüksek sıcaklıkta belirli sakaroz miktarı parçalanmaya uğrar. Burada da ilk reaksiyonun dissakarit bağının kopması şeklindedir. Heksozlardan sonra da bozunmaya devam ederler, bunlar sıra ile izomerleşme, sakarin asitleri varlığı, C zincirinin kopması aldol kopması, fruktozun C₃ bölünmesi, Cannizaro reaksiyonu gibi reaksiyonlar meydana gelir. Kuvvetli bazik ortamda heksozları etkilenmesinden dolayı özellikle laktik asit (Süt Asiti) oluşur. Şekil 3.9 'de görüleceği gibi pH 9 'un üstünde bazik ortamda uzun süre kaynatılırsa sakaroz parçalanır.

Tablo 3.5. Sakarozun Belli Konsantrasyondaki Yoğunluk ve Kırılma İndisleri

Bx, Kuru Madde	d_{4}^{20} Yoğunluk	n_{D}^{20} Kırılma İndisi
0	0,9972	1,33299
5	1,0168	1,34027
10	1,0371	1,34783
20	1,0799	1,36384
30	1,1260	1,3811
40	1,1754	1,3997
50	1,2286	1,42008
60	1,2856	1,44192
70	1,3464	1,46541
80	1,4122	1,49063



Şekil 3.9. Sakaroz Baz Etkisi



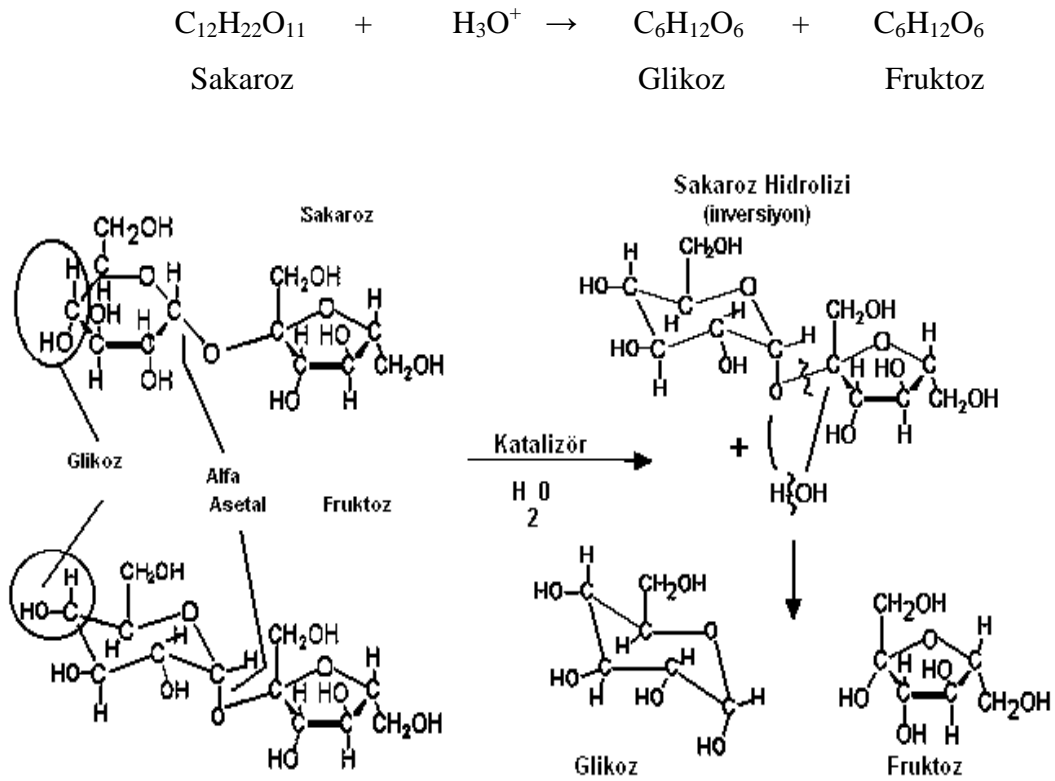
Şekil 3.10. Sakarozun Kuvvetli Baz Etkisi İle Laktik Asite Parçalanması

Sakaroz molekülü seyreltik asitlerle bile bir molekül su olarak kendisini meydana getiren yapı taşlarına yani glikoz ve fruktoza bölünür. En saf sakaroz 100 Z° (veya S°) polarizasyonda iken, asit etkisi ile parçalanmada -33 Z° olarak gösterir. Bu olay inversiyon olarak adlandırılır. pH 'ın düşmesi ile ve sıcaklığın yükselmesiyle de bu parçalanma artar. Parçalanma sonucu meydana gelen invert şeker asit etkisiyle devam eder. Heksozlardan devam eden baş bileşik özellikle fruktozdan

intermoleküler su ayrışması sonucu hidroksi metil furfuraldir. Buda asit ortamında değişmeye devam ederek formik asit gibi asitlere dönüşür.

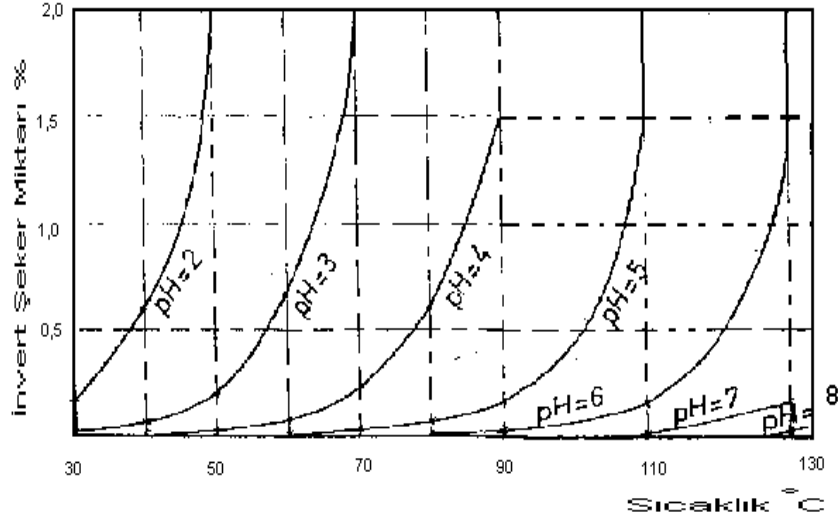
3.2.2.2. İvert Şeker

Kristal beyaz şeker olarak bilinen sakarozun pH 4–6 aralığında sıcaklığın etkisi ile disakkarit bağının kırılarak, birer monosakkarit olan glikoz ve fruktoza parçalanmasıyla oluşan olaya inversiyon; oluşan şekere de invert şeker denir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir (Şekil 3.11)



Şekil 3.11. Sakarozun İversiyon Reaksiyonu

İvertleşme hızı, sıcaklık, konsantrasyon ve pH 'a bağlı olarak değişiklikler gösterir. Herhangi birindeki değişiklik invertleşme hızının artmasına veya azalmasına neden olacaktır. İstenilen yüzdede invert şeker elde edilebilmesi için değişkenlerin optimal değerlerde olması gerekir. İvertleşme oranını kontrol altında tutmak için istenilen invertleşme hızının kontrol altında tutulması gerekir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12. İnvert Şeker Oluşumunda pH Etkisi

İnversiyonda her sakaroz molekülü kendisine bir molekül su alır ve kütlesi % 5 artar. Buna inversiyon kazancı denilir. Tamamı invertleşmiş sakaroz çözeltisi ilk çözeltiye oranla iki kat daha fazla sayıda molekül içerir. Rault yasasına göre bu solüsyonun osmotik basıncı ve Raw değeri artar. Böylece mikrobiyolojik stabilitesi artar ve 75 katı madde oranlarına ulaşılabilir. Sakaroz çözeltilerinin kısmi inversiyonu ile oda sıcaklığında kristallenemeyen ve yüksek oranda katı madde içeren sıvı şekerler elde etmek mümkündür. İnvert şekerin varlığı düşük nem oranı içeren gıda malzemelerinin neminin ayarlanmasında ve sonunda iyi bir kahverengi rengin elde edilmesinde faydalı olmaktadır.

İnvert şekerin gıda ve ilaç endüstrisinde önemli yere sahip olmasını sağlayan fonksiyonel özelliklerinden bazıları şunlardır:

- Yüksek osmotik basınca sahiptir.
- Yüksek çözünürlük özelliğine sahiptir.
- Sıvı (nemli) yapıdadır.
- Kristalizasyon kontrolü sağlar.
- Lezzet zenginleştirici özelliğe sahiptir.
- Saf ve saydamdır.

Tablo 3.6. İnvvert Şekerin Kullanım Alanları ve Avantajları

İNVERT ŞEKER KULLANIM ALANLARI ve AVANTAJLARI			
Bisküvi ve Kurabiye Yapımında	Ekmek Yapımında	Kek, Muffin ve Puding Yapımında	Şekerleme Yapımında
<ul style="list-style-type: none"> - Uzun raf ömrü sağlar. - Geleneksel yapı ve doku sağlar. - İyileştirilmiş kabuk rengi sağlar. - Pişirme sıcaklığında düşüş sağlar. - Kısa pişirme süresi sağlar. - Bisküvilerde kırılmada azalma sağlar. - Uzun süreli tazelik sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Uzun raf ömrü sağlar. - İstenilen yapı ve doku kalitesi sağlar. - Yumuşak kabuk yapısı sağlar. - Kısa pişirme süresi sağlar. - Enerji ve zaman kazancı sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Yumuşak kabuk sağlar. - Ürün neminin korunması sağlar. - Aroma zenginliği katar. - Uzun süreli tazelik sağlar. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nemi muhafaza etme sağlar. - Uzun raf ömrü sağlar. - Aroma zenginliği katar.

Sağlık açısından invert şeker kullanımı, uzun raf ömrü, daha fazla dayanıklılık, kullanıma hazırlık, HMF kontrolü sağlandığında diğer benzeri mısır (glikoz, fruktoz şurubu gibi) şuruplarına nazaran daha doğal olarak kullanılabilir. Mısır şurupları miktarı arttığında, jelatinizasyonun başlangıç sıcaklığı düşmekte ve dolayısıyla yapı çok erken oluşarak, hacmin düşük kalmasına yol açmaktadır. Örneğin; kek içinin beyaz ve açık renkli olması istendiğinde de mısır şurupları kullanımı sorun yaratmaktadır. Kekin pH 'ı 7.1 - 7.5 aralığındadır. Mısır şurubunun renge olan etkisi hamur işlerinde pH 'ı düşürülerek azaltılabilmektedir.

Benzer şuruplarla (mısır şurupları) yapılan süt ürünlerinin bazılarında viskoziteleri arasında farklılıklar görülmekte ve viskozitesinin düşmesine sebep olmaktadır. Bu ürünlerin en önemli karakteristik aroma bileşenleri karbonil, diasetil, aseton ve asetaldehittir. Diasetil ve asetaldehit oluşumu tatlandırıcı tipine göre değişmekle beraber, aseton oluşumu fazla olmaktadır.

Unlu mamüller dokusu, kullanılan şeker miktarı ve tipine göre değişmektedir. Örneğin; kekin tazelik süresini uzatmak için mısır şurupları, invert şeker, bazı oligosakkaritler, modifiye nişastalar ve çeşitli gamlar kullanılmaktadır. Keklerde mısır şurupları kullanıldığında içerdiği yüksek indirgen şekerler nedeniyle esmerleşmeyi arttırmaktadır.

Diğer mısır şurupları, tat verme özelliklerinin yanı sıra gıdalarda lezzetin gelişmesinde de rol oynar. Fruktozun dil üzerinde algılanma yoğunluğu göre çok daha yüksek olup ve hissedilme süresi kısadır. Bu nedenle mısır şurupları gıdalarda karakteristik lezzet özelliklerinin algılanmasını zenginleştirmede etkilidir (gidaraporu.com).

İnvert şeker, bir molekül glikoz ve bir molekül fruktozdan oluştuğundan glikoz / fruktoz oranı %50 / %50 'dir. Benzer nitelikte mısır şurubunda ise bu oran %80 / %20 ile fruktoz lehine kayar.

Mısır şurubu (yüksek miktarlı fruktoz şurubu gibi), tüm şekerler arasında en hızlı yağa dönüşenidir. Bundan dolayı kanda trigliserit düzeyini çok yükseltir. Bu da kalp hastalıklarını arttırır. İnsülin ve leptin salgılanmadığından fruktozdan zengin beslenme tokluk yaratmayarak hızlı kilo alımına ve buna bağlı beslenmeden kaynaklanan hastalıklara yol açar. Mısır şurubu içeren besinler bir türlü tokluk hissi vermez. Yedikçe yeme hissi vermektedir. Bu da aşırı kilo almaya sebep olmaktadır (Özkaya, 2007).

Kontrolsüz ithal mısır girme riski sebebiyle, genetiği değiştirilmiş organizmalı (GDO) ürün oluşma ihtimali olabildiğinden sağlık açısından dikkat edilmesi gerekir. Ayrıca oluşan tatlı şuruplar, genellikle bir ve birden fazla enzimatik çevrimle oluştuğundan farklı şekerlerin ve vücut için zararlı olabilecek yan ürünlerin oluşum ihtimali oldukça yüksektir. Bu sebeple elde edilebilecek kontrollü ve daha doğal, tatlılık derecesi yakın invert şeker kullanımı sağlık açısından daha avantajlı konumda olabildiği düşünülebilir.

3.2.2.2.1. İvert Şeker Elde Etme Yöntemleri

3.2.2.2.1. a) Serbest Asitlerle İversiyon

Sakarozun serbest asitlerle inversiyonu 1. mertebeden kendiliğinden ilerleyen katalizli bir reaksiyondur. Reaksiyon hızı sıcaklığa, asidin konsantrasyon ve gücüne ve şeker solüsyonunun konsantrasyonuna bağlıdır. Tafel ve Grunert (1961) tarafından yapılan ölçümlere göre HCl katalizli bir sakaroz inversiyon reaksiyonu 70 °C 'deki reaksiyon hızı onun 50 °C 'dekine göre 10 kat daha fazladır. Ayrıca asit konsantrasyonu ve sakaroz çözeltisi konsantrasyonu reaksiyon hızına pozitif olarak etkilemektedir. Bu sonuçlara göre inversiyon sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun yüksek tutulması gerekir gibi görünse de pratikte D-fruktozun bu şartlar altında hidroksi metil furfural ve yüksek renk yapıcı istenilmeyen yan ürünler oluşmasına yol açmaktadır.

İvert şeker üretimi, süresiz proseslerde yapılabilmektedir. Sakaroz sıcak suda çözdüldükten sonra 40-70 °C arasında sürekli olarak karıştırılıp, istenilen invert oranına ulaşılır. Asitler gıda tüzüğüne uygun HCl veya H₂SO₄ gibi mineral asit olmalıdır. Bununla beraber şurupların tadlarını etkilemesine rağmen sitrik asit, malik asit, asetik asit gibi organik asitlerde kullanılabilir. Sonra elde edilen invert şeker şurupları, NaOH veya KOH ile nötralize edilip, filtre edildikten sonra oda sıcaklığına soğutulur. Nötralizasyon esnasında pH 12 değerine ulaşılması halinde D-Psikoze oluşur. Başlangıç sakaroz çözeltisinin konsantrasyonunu uygun seçerek buharlaştırma yoluyla istenilen konsantrasyona ulaşılır. 65 °C ve % 70 orandaki sakaroz çözeltisi % 60-70 invert oranı birkaç saat içerisinde ulaşabilmektedir. Süresiz prosesin avantajı olarak, invert şeker kapsamı hassas şekilde ayarlanabilmektedir.

Prensipte inversiyon sürekli proseslerde asit ilave edilmekte olan sakaroz çözeltisinin koni tipi ısıtıcı reaktörlerden veya sürekli karıştırılan kaplardan pompayla basılarak geçirilmesi vasıtasıyla yapılmaktadır. Bu üretimde inversiyon oranı sıcaklığın ayarlanması ile yapılmaktadır.

Serbest asit katalizli inversiyon reaksiyonu ile elde edilen şuruplar nötralizasyonda tuz oluşumu nedeniyle yüksek kül oranı içerirler. Ayrıca dikkat çekici ölçüde HMF oluşumudur. H⁺ iyonlarının tersinir reaksiyonları

da katalizlendiğinden fruktoz-fruktoz, glikoz-glikoz ve değişik formlarda glikoz-fruktoz birleşmelerine yol açmaktadır.

3.2.2.2.1. b) Enzim Yoluyla İncersiyon

Sakaroz, enzim kullanılarak invertleştigi geçen yüzyıldan itibaren bilinmektedir. İncertaz, alfa glikosidaz beta fruktosidaz, beta fruktofuranosidaz gibi uygun enzimler birçok bakteri, mantar, bitki ve topraklarda bulunmaktadır.

İncertaz; *saccharomyces cerevisiae*, *saccharomyces uvarum* ve *candida utilis* 'den endüstriyel ölçülerde üretimi yapılmaktadır. Yüksek incerleştirme etkisine sahip bazı ırkları seçilip uygun yetiştirme şartları altında üretilmektedir. Maya hücre duyan özel bir enzimle kırıldıktan sonra çökeltisi olmayan hücre duyan parçalanarak filtre edilir. İncertaz solüsyonu çözünür. Küçük moleküllerin ayrıştırılmaması için ultrafiltrasyon yapılmaktadır. Solüsyon aktivitesi gliserin ilavesi ile stabilize edilmektedir.

3.2.2.2.1.c) Kuvvetli Katyonik İyon Değıştirici Reçine İle İncersiyon

Kül içermeyen invert şeker şurupları sabit asitlerle elde edilebilmektedir. H^+ formundaki katyon değıştiriciler gıda sanayinde geniş oranda kullanılmakta olup sabit asit görevi yapabilmektedir. Çözelti katyon değıştirici reçine dolu kolona pompalanarak proses sürekli olarak yapılabilir.

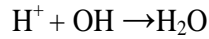
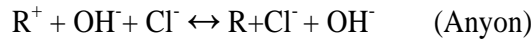
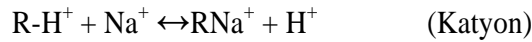
H^+ formundaki katyon değıştiricili sakaroz hidrolizi heterojen H^+ katalizli reaksiyondur. Reaksiyonu parça difüzyon prosesi tespit eder. Organik katyon değıştiricili sakaroz hidroliz reaksiyon hızında tanecik hacminin büyüklüğü nispetinde azalma olur.

Polistiren sülfonik asit reçine çalışmalarında, reçinelerin yüksek oranda çapraz yerleşimi reaksiyon hızını azaltmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda homojen asit katalizli reaksiyonlarda olduğu gibi, reaksiyon hızını reçineler arttırmaktadır. Buna göre sıcaklığın 50 °C 'den 70 °C 'ye yükseltilmesi halinde reaksiyon hız oranı 5 kat artmaktadır.

İncersiyon için tercihen polistiren yapıdaki makroporöz güçlü asit ve zayıf çapraz bağlı katyon değıştiriciler kullanılır. Zeolit gibi inorganik iyon

değiştiriciler suda çözüldüğünden kullanılamamaktadır. Katyon değiştirici ile katalitik etkilerinin iyon değişimi yapamamaları nedeniyle etkilerinin yavaşlamasının azaltılması için pratikte çeşitli kombinasyonlardaki iyon değiştiriciler kullanılmaktadır.

Sakaroz çözeltisi demineralize yapmak için zayıf asidik H^+ formundaki katyon değiştiriciler ve OH^- formundaki çok güçlü bazik anyon değiştiricilerden oluşan sabit yataklı iyon değiştiricilerden geçirilir. Sonraki aşamada da güçlü asidik H^+ formundaki katyon değiştirici reçine inversiyon aşamasında kurulabilmektedir.



Teknik işlemlerdeki katyon değiştiricilerle sakaroz çözeltisinin inversiyonunda meydana gelen iki reaksiyon arasındaki farkı belirtmek gerekir.

a) Değiştiricinin karşıt iyonu olan hidrojen ile sakaroz hidrolizi (heterojen kataliz),

b) Değişim işleminde çözeltiye geçen hidrojen iyonları homojen fazda iyon aktivitelerine eşdeğer olarak inversiyonun katalizi.

Araştırmalara göre toplam hız değişmez, kısmi reaksiyonların toplamından elde edilir. Bu toplam hız değişmezini verdiği değerlerle homojen fazlar için hesaplanmıştır. Heterojen kataliz için hız sabiti değiştirici tipine (aktif gruplar, şebeke ve tane büyüklüğü), hidrojen karşıt iyon aktivitesine, sakaroz çözeltisi ile değiştirici kütlesi arasındaki orana, sakaroz konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır.

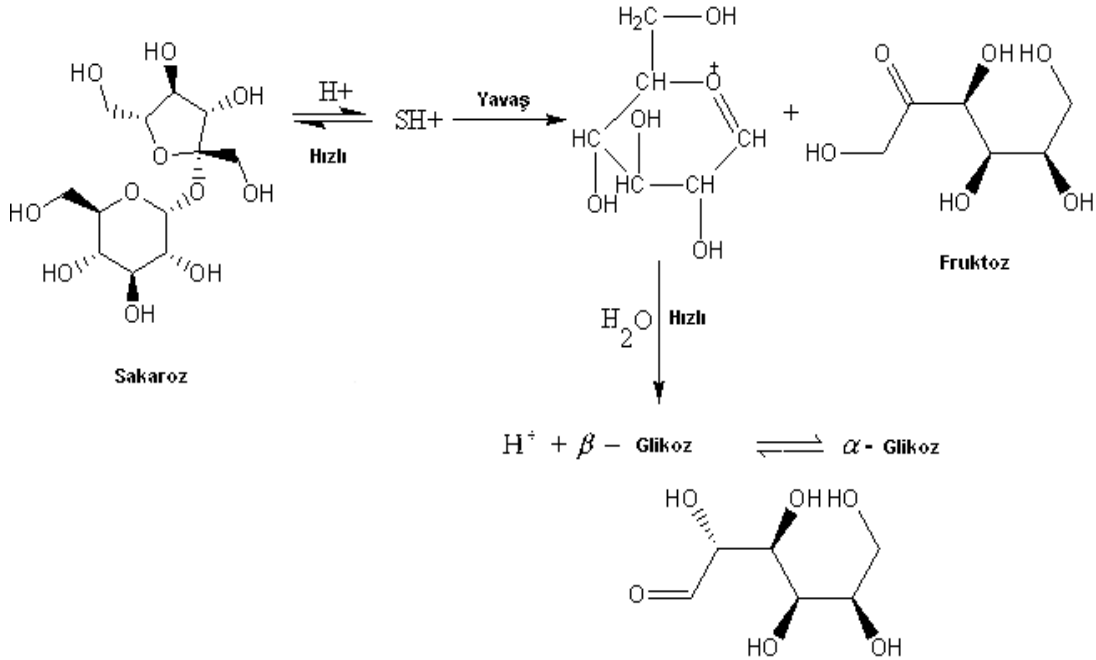
Hidrojen formundaki katyon değiştiricilerle sakarozun inversiyon reaksiyonu birinci mertebede yürümektedir.

3.2.2.2.1. d) Kuvvetli Bazik Anyon Değişirici Reçinelerle Epimerizasyon

Sakarozdaki gibi disakarit bağlarının 60 °C sıcaklıkta hidroksil formundaki anyon değiştiricilerle parçalanması bugüne kadar tespit edilmemiştir. Buna karşıt 20 °C 'de kuvvetli bazik anyon değiştiricilerde indirgen karbonhidratların (mono ve disakarit) disakarit bağlarının parçalanması ve monosakaritlerden aside (süt, glikol, oksal asidi) kadar giden bozunma sonucu izomerizasyon dolayısı ile epimerizasyon meydana gelir. Reaksiyon hızı, kuvvetli asitleme şartlarına bağlıdır. Hidroksil formundaki kuvvetli bazik anyon değiştiricilerde 60 °C 'de epimerizasyon iki saat içinde denge durumuna gelir.

3.2.2.2.2. İnverson Reaksiyon Hızı

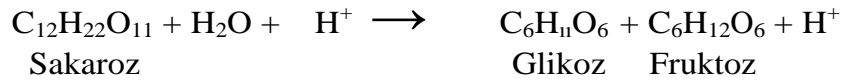
Reaksiyonun hızı, çözeltilinin hidrojen iyonları konsantrasyonu ile sıcaklığına bağlıdır. Bu itibarla eşdeğer miktarlarda alınan çeşitli asitlerin kuvveti, sakarozun invertleşme hızı ile tayin edilir.



Şekil 3.13. Sakaroz İnverson Reaksiyon Hız Mekanizması

Optikçe etkin bir çözeltiliden geçen kutuplaşmış ışın belirli bir açıyla kırılır. Kutuplaşmış ışığın dönme açısı ise *polarimetre* ile ölçülür.

Sakaroza, glikoz ve fruktoz gibi maddeler optikçe aktiftir. Sakaroz kutuplaşmış ışığı sağa, glikoz ve fruktoz karışımı sola çevirir. Glikoz tek başına sağa, fruktoz ise sola çevirir, fakat fruktozun sola çeviren molar dönüş açısı, sağa çeviren glikozunkinden daha büyüktür. Glikoz-fruktoz karışımı, sakarozun inversiyonu ile oluşturulur. Saf suda oluşan tepkime çok yavaş olduğundan H^+ iyonları ile katalizlenebilir.



Tepkime 1. dereceden varsayılırsa, tepkime hız sabiti;

$$k = 1/t \ln (\alpha_{\infty} - \alpha_0) / (\alpha_{\infty} - \alpha_t) \quad (1)$$

bağıntısı ile verilebilir. Bu bağıntıda α_0 ; başlangıçta ölçülen dönüş açısı, α_{∞} ; tepkime sonunda ölçülen dönüş açısı, α_t : t anında ölçülen dönüş açısıdır. Bütün α değerleri, sakarozun C, derişimleri ile orantılıdır.

Guggenheim, sonsuz zaman değeri olmaksızın birinci derece tepkimelerin hız sabitinin bulunması için bir yöntem önermiştir (Saraydın ve Ulusoy, 2001). Eğer bir tepkime bir laboratuvar çalışma süresinde sonlanamıyorsa bu yöntem oldukça kullanışlıdır ve her değer sonsuz zamanda okunan tek bir değere bağlı olmadığından oldukça yararlıdır. Eşit zaman aralığında alınan verilere bu yöntem kolayca uygulanabilir.

Birinci grupta t anındaki bir gözlem (C_1) ve $t + \Delta t$ anındaki (Δt zaman aralığı eşit olmalıdır) diğer gözlem (C_2) olarak veriler iki grupta toplanır. $\ln (C_1 - C_2)$ 'ye karşı t grafiği çizilirse noktalar eğimi, -k olan bir düz doğrunun üzerine düşecektir. Bu yöntem için türetilen eşitlik, birinci dereceden tepkimenin diferansiyel hız eşitliğinin integre edilmiş durumundan;

$$C = C_0 e^{-kt} \quad (2)$$

olur. Böylece Δt ile farklılandırılmış iki zamanda C_1 ve C_2 derişimleri;

$$C_1 = C_0 e^{-kt} \quad (3)$$

$$C_2 = C_0 e^{-k(t+\Delta t)} \quad (4)$$

Bunların birbirinden çıkarılmasıyla;

$$C_1 - C_2 = C_0 e^{-kt} (1 - e^{-k\Delta t}) \quad (5)$$

bulunur. Her iki tarafında doğal logaritması alınırsa ;

$$\ln (C_1 - C_2) = -kt + \ln [C_0 (1 - e^{-k\Delta t})] \quad \text{bulunur.} \quad (6)$$

Böylece $\ln (C_1 - C_2)$ 'ye karşı t grafiğinin eğimi; $-k$ olur. (7)

Eğer doğrudan derişim ölçme yerine, optik dönme açısı ölçülürse, yukarıda verilen bağıntılara benzer bağıntılar elde edilebilir.

$$x = aC + b \quad (8)$$

$$C_1 - C_2 = (X_1 - X_2) / a \quad (9)$$

$$\ln (X_1 - X_2) = -kt + \ln [C_0 a (1 - e^{-k\Delta t})] \quad (10)$$

Sakarozun inversiyon tepkimesinde hız eşitliği;

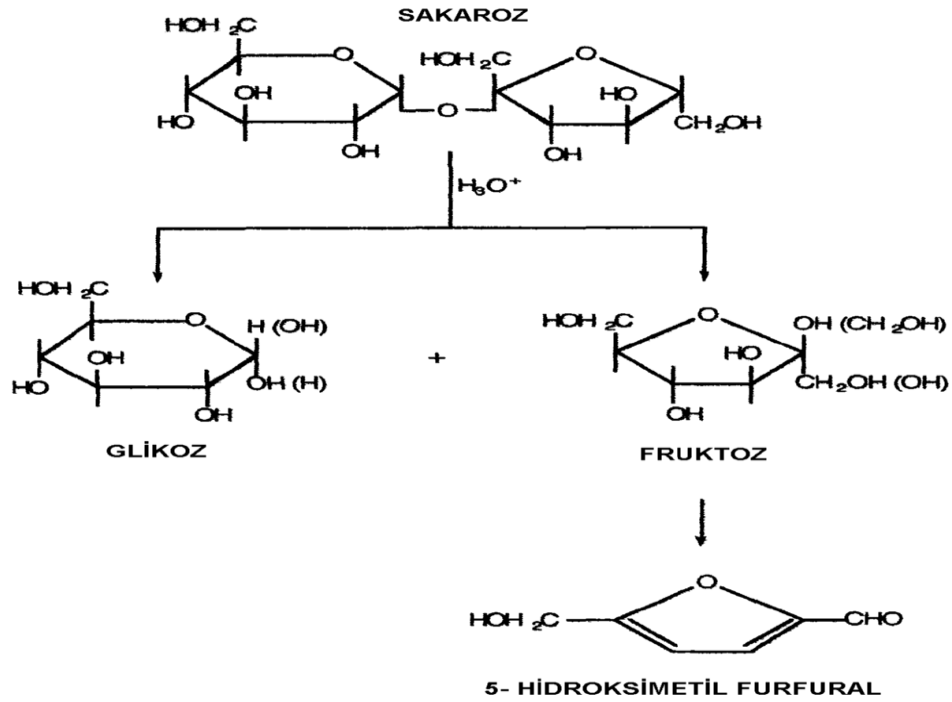
$$\text{Hız} = k' [\text{Sakaroz}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (11)$$

biçiminde yazılabilir. Seyreltik çözeltilerde hidrojen iyonu ve su derişimi sabit kalır ve tepkime birinci dereceden bir kinetik gösterir.

$$\text{Hız} = k' [\text{Sakaroz}] \quad (12)$$

$$k = k' [\text{Sakaroz}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (13)$$

sebepler. Bu durum, 55 °C 'nin üstünde ısı işlemleri uygulandığını belirtir olup, fruktozun bozulduğunu gösterir. + 4 °C 'de muhafaza edilen ürünlerde HMF miktarlarındaki artışların çok düşük oranlarda olduğu tespit edilmiştir. HMF değerinin kül oranıyla ters yönlü ilişkisi vardır. Parçalanma oranı arttıkça (özellikle fruktoz) HMF düzeyi de doğru orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 3.14. İnversiyonda HMF (Hidroksimetil Furfural) Oluşumu

3.2.3. Polisakkaritler

Çok sayıda monosakkaridin oluşturduğu büyük yapıları moleküllerdir. **Glikon** adı verilen bu yapılar monosakkaritler glikozit bağları birbirlerine bağlanır. Tekrarlanan ünitesi aynı tip monosakkaritten meydana gelmiş olan polisakkaritlere **homopolisakkarit**, farklı monosakkaritlerden oluşanlara **heteropolisakkarit** ismi verilir.

3.2.3.1. Homopolisakkaritler

Monosakkaritlerin depolanmış formları (depo polisakkaritleri) olup, başlıcaları şunlardır:

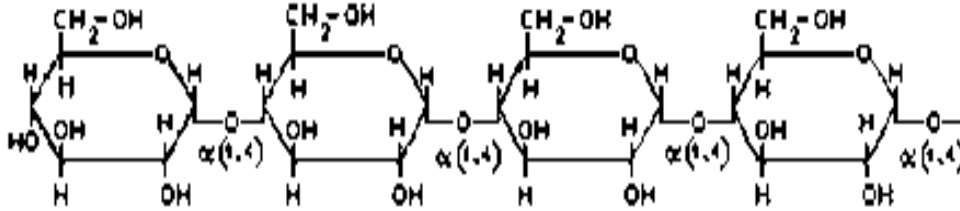
3.2.3.1. a) Nişasta

Bitkisel kaynaklıdır. Amiloz ve amilopektinden oluşur. Amiloz nişastanın % 20-30 unu meydana getirir. Eriyebilen nişasta ismini de alır. Granüler yapıdadır ve bu granüller birbirine α -(1→4) glikozit bağla bağlanmış glikoz moleküllerinden oluşmuştur. Bu itibarla genel formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ dir. n sayısı 100-1000 arasında değişir ve amilozun helikal bir yapıda olduğu düşünülmektedir. Nişastanın içeriğindeki ikinci yapı ise amilopektindir. Bu madde nişastanın % 60-70 'lik kısmını oluşturur ve birbirlerine α -(1→4) ve α -(1→6) bağlanmış glikoz moleküllerinden meydana gelir ve suda çözünmez. Yapısında düz ve dallı zincirleri bir arada içerir. Amilopektinde iki dallanma noktası arasında ortalama 25 glikoz rezidüsü bulunur. Nişastada her zincir indirgeme özelliği olan bir OH grubuyla sonlanır. Ancak bu grupların sayısı toplam glikoz rezidülerinin sayısına kıyasla çok az olduğu için nişastanın indirgen özelliği yoktur. Nişasta iyot ilavesi ile mavi bir renk kazanır. Bu renk, nişasta molekülü parçalanarak küçüldükçe kırmızıya döner. Bu dönüşüm Tablo 3.6 'da gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Polisakkaritlerin Tanınma Reaksiyonları

HİDROLİZ AŞAMASI	İYOTLA VERİLEN RENK
Nişasta	Mavi
Eriyebilen Nişasta	Mavi
Amilo Dekstrin	Mor
Eritro Dekstrin	Kırmızı
Maltoz	Renksiz
Glikoz	Renksiz

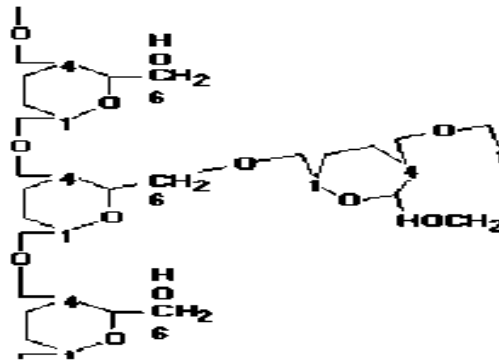
Nişasta soğuk suda özünmez. Sıcak su ile süspansiyon haline gelir ve ısıtılmaya devam edildiğinde giderek jel kıyımını kazanır.



şekil 3.15. Nişasta Molekölü

3.2.3.1. b) Glikojen

Hayvansal nişasta olarak bilinir. Ancak bu özelliğine rağmen bazı maya ve mantarlarda bulunduğu tespit edilmiştir. İnsanda karaciğer ve kas dokusunda bulunur. Glikozun depo edilmiş şeklidir. Dallı yapıdadır. Bu yapıyı birbirlerine $\alpha(1\rightarrow4)$ ve $\alpha(1\rightarrow6)$ glikozit bağıyla bağlanmış glikoz üniteleri oluşturur. Dallanma noktaları arasında ortalama 12 glikoz ünitesi bulunur. Bu hali ile amilopektinin küçültölmüş bir modeline benzer. Glikojenin sudaki çözeltisi opalesan bir görünümdedir. Etil alkol ile çöktürülebilir ve alkol uçurulduğunda beyaz bir toz halinde elde edilir. Sıcak alkali ilavesi ile yapısal bir değişikliğe uğramaz. Molekül ağırlığı, elde edildiği hayvan türüne göre değişir. İyot ile kırmızı renk verir.



şekil 3.16. Glikojen Molekölü

3.2.3.2. Heteropolisakkaritler

Tekrarlayan iki veya daha fazla farklı tip monomerik ünite içeren polisakkaritlerdir. Heteropolisakkaritler, tüm organizmalar için ekstrasellüler destek sağlarlar. Hayvan dokularında ekstrasellüler aralık, tek tek hücreleri bir arada tutan, hücre, doku veya organlara koruma, şekil ve destek sağlayan bir matriks oluşturmak üzere birkaç tip heteropolisakkarit tarafından doldurulur. Bazı heteropolisakkaritler, ekstrasellüler salgıların yüksek viskozite ve kayganlaştırıcı özelliklerinden sorumludurlar.

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

4.1. Literatür Özeti

Arai ve arkadaşları (1980), kopoli (vinil alkol-stirensülfonik asit) reçinesini iki basamaklı polimerizasyon ile hazırlamışlar. Bu iki basamaklı polimerizasyon; sülfolama ile sabunlaştırmanın takip ettiği, başlatıcı olarak tetraetilthiuram disülfür kullanarak divinilbenzen içeren bir stiren süspansiyon polimerizasyonu ve devamında, elde edilen çapraz bağlı polistirene, vinilasetat blok kopolimerizasyonundan oluşmuştur. Daha fazla alkol birimleri içeren kopolimer elde etmek için stiren polimerizasyonunda bazı reaksiyon koşullarını incelemişlerdir. Kopolimerin dekstrin hidrolizi üzerine olan katalitik aktivitesini araştırmışlar ve bu aktivitenin; vinil alkol birimleri miktarının artmasıyla ve çapraz bağlı kopolimer derecesinin düşmesiyle arttığı bulmuşlar. Kopolimerin varlığında elde edilen hızdaki maksimum hızlanma Amberlite 120 B varlığındaki hızlanmanın yaklaşık 6 katı olduğunu tespit etmişler. Kopolimerin sakaroz ve metil asetat üzerine olan katalitik aktivitesini araştırmışlar ve ayrıca birbirleriyle karşılaştırılabilir olduğunu ve dekstrine kıyasla daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

Khan ve arkadaşları (1996), %20, %30, %40 'lık sakaroz çözeltileri için reaksiyon hız sabiti değerlerini hesaplamışlardır. Dağılma katsayılarını belirlemek için sakaroz inversiyonunu dolgu kuvvetli asidik katyon değişim reçine yatağında gerçekleştirmişlerdir, 30 °C 'den 70 °C 'ye kadar sıcaklık aralığında % 30 'luk sakaroz çözeltisi için hız sabitlerinin 0,0115 dak⁻¹ 'den 0,7391 dak⁻¹ 'e kadar çeşitlilik gösterdiğini belirlemişlerdir.

Marquez ve arkadaşları (2008), invert şeker üretimi için Duolite A-568 iyon değiştirici reçinesi ile adsorpsiyon işlemlerinde maya invertaz durdurulma işlemini tamamlamışlardır. Zayıf Duolite A-568 anyonik değişim reçinesinde maya invertaz durdurulduğunu belirlemişlerdir.

Polednick ve arkadaşları (1989), polipropilen damlaları üzerine lineer polistiren aşılama ve uygun fonksiyonlaştırma ile katalizörlerle desteklenmiş kolaylıkla elde edilebilir polimer hazırlamışlar. 60 °C 'ta sakaroz hidrolizinde aşılansız ve akabinde sülfolanmış polistirenin reçinesinin katalitik aktivitesi araştırmışlar ve çapraz bağlı polistiren sülfonik asit reçinelerine kıyasla, aşılansız

katalizörler daha yüksek verim gösterdiğini ve ayrıca homojen asit katalizörlerinkine benzeyen bir aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir.

Moreau ve arkadaşları (2000), alüminyumu alınmış çeşitli H-Zeolit iyon değiştirici katalizör formları (H-BEA, H-MFI, H-MOR, H-Y-FAU) varlığında sulu ortamda sakaroz hidrolizini gerçekleştirmişler. İnversiyon ne olursa olsun tüm katalizörler için hidroliz, yüksek bir seçicilikte olduğunu belirlemişlerdir.

Nasef ve arkadaşları (2005), poli(tetrafloroetilen-co-perflorovinil eter)-graft-polistiren sülfonik asit (PFA-g-PSSA) membranları ile sakarozun glikoz ve fruktoza hidrolizi araştırmışlar. Membranlar anlık radyasyonla hazırlanmış olup bu radyasyon; akabinde klorosülfonik karışımı ile sülfolamanın takip ettiği, γ -radyasyonu kullanılarak poli(tetrafloroetilen-ko-perflorovinil eter) (PFA) filmleri üzerine stirenin aşılması ile indüklendiğini gözlemlemişler. Membranların katalitik aktivitesinin, reaksiyon sıcaklığına ve içindeki sülfonik asit grupları konsantrasyonuna bağlı olduğu tespit ederek, bu çalışmanın sonucunda, PFA-g-PSSA membranların sıvı sülfürik asitin ve şeker hidrolizi prosesinde iyon değişim reçinelerin yer değiştirmesinde kuvvetli bir potansiyele sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Tomotani ve arkadaşları (2006), invertazın, Dowex anyonik reçinesi (tip 1X2:100–400, 1X4:50–400 ve 1X8:50–400) Dowex -1X4–200 üzerinde en iyi destek olarak adsorblanmasını sağlamışlar. Dowex -1X4–200 'ün yüz miligramı, 32 °C 'de, pH 5.5 'da 4 saat 100 rpm 'de çalkalama ile 25 mL invertaz çözeltisi (Toplam aktivite 35 U) içerisinde bekleterek, Dowex -1X4–200/ invertaz kompleksi 45 °C 'de ve pH 4.5 'de optimal bir aktiviteye sahip olduğunu tespit ederek, D1X4–2001 'in katalitik performansı sakaroz hidrolizi boyunca UF membranı veya MF membranı ile sürekli membran reaktör çifti içinde değerlendirerek, % 84 hem de % 95 hidroliz değerlerine ulaşmışlar.

Amaya-Delgado ve arkadaşları (2006), glutaralaldehit kullanarak, naylon–6 mikro boncukları üzerinde, *Saccharomyces cerevisiae* 'den kovalent bağ yaparak, invertazı durdurmuşlar. Enzim, biyokatalizör olarak pH 5,0 'de durdurulduğunda maksimum enzim aktivitesi göstererek, optimum aktivitenin pH 5,5 olduğunu belirlemişler. Boru şeklindeki sabit-yataklı reaktör içinde sürekli sakaroz hidrolizi için mümkün olan uygulamaları araştırmak amacıyla durdurulmuş biyokatalizörü test etmişlerdir. İki farklı şeker konsantrasyonunun ve üç akış hızının, reaktör verimliliği ve

biyokatalizör verimliliği üzerine etkisi çalışmışlar, sistemin, sakaroz konsantrasyonuna bağlı olarak, verimliliğini değerlendirmişlerdir.

Bower ve arkadaşları (2007), biokütle lignoselülozu ön işlemlere uğratarak, belli şartlarda genellikle kullanılan seyreltik sülfürik asit çözelti sisteminden geçirilerek, bu sırada kalan sakaroz ve hidroliz ürünleri olan fruktoz ve glikoz miktarlarını ölçmüşler. Sakaroz, belli şartlarda tamamen hidrolize uğratmışlar, fark edilebilir fruktoz ve glikoz konsantrasyonları incelemiş ve glikoz konsantrasyonu fruktozdan daha değişmez olarak belirlemişlerdir.

Van Riel ve arkadaşları (2001), maltotrioz-sakaroz ve laktuloz- glikoz kombinasyonları, Pb (II) formundaki reçineden geçirmişler ve şekerlerin çöktüğünü gözlemlemişlerdir. Çöktürülmüş şekerlerin yüksek sıcaklıklarda asit katalizli hidroliz ile % 6 'lık gümüş formunda (HPX-65 A) katyon değiştirici reçineden geçirilmesiyle mono-, di-, trisakkaritlerin ayrıldığını gözlemlemişlerdir.

Torres ve arkadaşları (1998), orta halli asit hidrolizi ile sıcaklığı indikatör gibi kullanıp, termal sürekli proses tüplerinde tutarak, sakaroz inversiyonunu gerçekleştirmişler. Teorik analizlerden, dönüşüm ölçümleri (χ) ve hatalar, asit konsantrasyonu ve dönüşüm ölçümlerinin tahmini sıcaklık değerlerinin önemli bir etki gösterdiğini, oysa ki uygulamalardan akıştan gelen anlamlı hataların önemli bir etki göstermediği bulunmuştur. Farklı pastörizasyon sıcaklıklarında ($70\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 86\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve akış değerlerinde ($4800 < Re < 11300$) reaksiyon testi için; asit konsantrasyonu orta halli ayarlanmış, reaksiyon dönüşümünün $[\text{H}^+]$ konsantrasyonunun üstel katsayısı ile arttığı bulunmuştur. Nitrik asit çözeltisi reaksiyon tüpü içerisinde sirküle edilmiş, sakaroz çözeltisi ile sürekli beslenmiş, tüpün yarısında ve tüpü terk ederken sakaroz analiz edilmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda elde edilen ölçümler ve tahmin edilen sonuçlar bölümlere ayrılmıştır. Bu sıcaklık çiftlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak her dönüşümde $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ azalma için 0,4 ile 0,7 sapmanın olduğu bulunmuştur. Sonuçta bu sapmaların yüksek ve düşük değerlerinin büyük hatalar olduğu bulunmuştur.

Kurama ve Çataları (2000), tarafından yapılan çalışmada anyonik iyon değiştirici reçine Lewatit MP 62, bazik çözeltilerinden aşırı miktardaki çinko siyanürün ekstraksiyon işleminde kullanılmıştır. Reçinenin değiştirme kapasitesi ve yüklenme kapasitesine başlangıç pH 'ının etkisini sızıp geçme eğrileriyle

belirlenmiştir. Cam kolonlar reçine ile doldurularak sızıp geçme noktasına ulaşmaya kadar çinko siyanür, geri dönüşümlü olarak çözüldükten tamamen uzaklaştırılmıştır.

Zagorodni ve arkadaşları (1999), iminodiasetikasit Amberlite IRC-718 reçinesi ile sıcaklık değiştirilmek suretiyle bakır ve çinkonun, iyon değiştirme işleminde ayırma üzerine etki eden fizikokimyasal parametreleri incelemişler, geleneksel çift sıcaklık iyon değiştirme ayırma metotlarına ters olarak, iyon değiştirme seçimliliğinin sıcaklığa çok bağımlı olmadığını açıklamışlardır.

Menendez-Alonso ve arkadaşları (1999), Cr(III) ve Cr(VI)'nın önderiştirme, ayırma ve tayinini, iyon değiştirme ortamı ve X-ray floresans spektrofotometrisini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Sulu çözüldükteki türler, Cr(VI) için aktif alümina ve Dowex 1-X8 reçineleri ve Cr(III) için üç farklı katyon değiştirici Dowex 50W-X8, zeolit ve aktif alümina kullanılarak sorpsiyon işlemlerini gerçekleştirmişlerdir.

Lin ve arkadaşları (2000), şelat reçine Amberlite IRC-718 kullanarak çok adımlı adsorbsiyon işlemiyle sulu çözüldükten ağır metalleri uzaklaştırmışlardır. Tek basamaklı çalışmaya alternatif olarak çalışılmışlar, deneysel Freundlich izotermi ile ağır metal kütle denklığı eşitlikleri geliştirilmiştir.

Ferreira ve arkadaşları (2000), tarafından kalmagitle yüklü Amberlite XAD-2 üzerinde doğal su numunelerindeki Cu, önderiştirildikten sonra FAAS kullanarak tayin edilmiştir. Bu çalışmada TAN miktarı, kompleksleştirme üzerinde pH etkisi, TAN kompleksinin sorpsiyonu, metal iyonlarının konsantrasyonu, tam tam sorpsiyon için çalkalama süresi, Amberlite XAD-2 iyon değiştirici reçinenin kütlesi, Amberlite XAD-2 iyon değiştirici reçineden metal iyonlarının desorpsiyonu ve numune hacimleri çalışılmıştır. 0,1-100 µg aralığında, 400 mL çözücü hacminde ve pH 5,70-8,30 bakır ve çinko iyonlarını, XAD-2 reçinesinde tutulmuş olan TAN ile kantitatif olarak kompleks yaptıkları gösterilmiştir. 1,4 g reçine kütlesi kullanıldığında sorpsiyonun tamamlanması için çalkalama zamanı 1 saattir. İyonların desorpsiyonu için 5 mL 2 M hidroklorik asit çözeltisi ile 5 dakika çalkaklanmış, daha sonra indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometrisi yöntemi ile iyonların tayini yapılmıştır.

Ferreira ve arkadaşları (1999), çalışmaları 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN) yüklü Amberlite XAD-2 reçinesi üzerinde nikel(II) iyonlarının adsorbsiyonudur. Ni ekstraksiyonuna pH etkisi, ekstraksiyonda numune hacmi ve akış hızı etkisi, yüklü

reçinenin sorbsiyon kapasitesi, nikelin reçineden desorbsiyonu ve işlemin analitik özellikleri gibi parametreler çalışılmıştır.

Narin ve arkadaşları (2000), Amberlite XAD-2000 iyon değiştirici reçine kullanarak deniz suyu numunelerindeki krom, bakır, nikel ve kurşun AAS yöntemi kullanarak 1-(2 pridiazo)-2-naftol (PAN) ile depolanmış Amberlite XAD-2000 iyon değiştirici reçine kullanılarak tayin edilmiştir. Metal iyonları asetonda çözünmüş 1 M HNO₃ ile elue edilmiştir ve AAS yöntemi ile tayin edilmiştir. PAN miktarı, pH, numune hacmi ve enterferans yapan iyonların etkisi araştırılmıştır.

Buera ve arkadaşları (2000), amorf yapılı camsı geçiş özelliklerine sahip besin maddelerinin viskozite ve akışkanlıklarının arasındaki yakın ilişkilerinin kimyasal reaksiyonlardaki etkilerini incelemişler. Bu amaçla camsı geçiş yapıdaki sakarozu asit katalizli hidrolizini amorf polimerik matriks yapıda polivinilpirolidon (PVP) içerisinde gerçekleştirmişlerdir. PVP- sakaroz sulu çözeltisini amorf matriks yapıda kalması için sitrat tamponu içerisinde kuru-buz içerisinde tutarak, bu çalışmaları belli sıcaklıklarda, nemli ortamlarda, depolayarak dengelenmesini sağlamışlar. Camsı geçiş sıcaklıklarını (T_g) ve depolama sıcaklıklarını (T) olarak sıcaklık farklarını da $T-T_g$ olarak ifade ederek bu farkın sakaroz hidrolizinde anahtar faktör olarak kontrollü sulu bir ortamda olamayacağını susuz bir ortam sağlandığı zaman belli pH 'ta olabileceğini belirlemişlerdir.

Barrera ve arkadaşları (2001), galyum ve indiyum elementlerinin tayini için 1-(2- pridilazo)-2- naftol ile yüklenmiş Amberlite XAD-2 iyon değiştirici reçine kullanmışlar, şelat yapıcı maddenin analitik karakteristikleri incelenmiş ve dinamik şartlarda bu metaller için optimum sorpsiyon şartları tespit etmişlerdir. Çözeltinin akışını ayarlamak için peristaltik pompa kullanılmışlar, amonyum-amonyum klorür tamponu kullanılarak galyum elementi için pH 4-7, indiyum elementi için pH 6-12 aralıkları ayarlanarak bu elementler ikolonda tutturmuşlardır.

Buttersack ve arkadaşları (2007), X-O- α -D- glikopiranoz-D-fruktoz ile X=2 (sakaroz), X=5 (leukroz) ve X=6 (izomaltuloz) 'ların hidrolizi protanlanmış Y-zeolitlerin aliminyumunun alınmasıyla hızlandığını bulmuşlar.

Doğutan ve arkadaşları (2003), yapay ve gerçek deniz sularında eser miktardaki mangan(II) 'nin önderiştirmesi için palmitol kinolin-8-ol(P.Ox) ile yüklenmiş Amberlite XAD-2 kullanılmış ve spektrofotometrik metotla mangan(II)

tayin edilmiştir. Optimum pH aralığı 7-10, en uygun ise pH 8 olarak bulunmuşlardır. Diğer kolon parametreleri elusyon akış hızı ve eluent hacmi optimize edilmiştir.

5. MATERYAL ve METOT

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneyde kullanılan kimyasal maddeler ve bu maddelerin ticari markaları aşağıda verilmiştir.

Amberlite IR-120 (H form) (Merck)

Lewatit S 100 (Sigma-Aldrich)

Lewatit M 500 (Sigma-Aldrich)

Lewatit S 6328 A(Bayer)

Lewatit S 8528 (Bayer)

Lewatit S 2328 (Bayer)

Dowex 50 W (Merck)

Glikoz (Merck)

Fruktoz (Fluka)

Sakaroz (Merck)

Sakaroz (Ticari)

Paratoludin (Merck),

Barbütirik İzopropil alkol(Merck),

Asetik asit (% 100) (Merck),

HCl (Merck),

NaOH (Merck),

5.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan cihazlar ve bu cihazların ticari markaları aşağıda verilmiştir.

pH-metre (İnolab)

Analitik Terazî (0,0000 hassasiyette)(Sartorius)

Yarı Analitik Terazî (0,00 hassasiyette) (Sartorius)

Manyetik Karıştırıcı, Sıcaklık Sabitleyicili Tablalı Isıtıcı (Yellow line MST Basic)

Vakum Aparatı (Sartorius)

Vakum Pompası (Rocker)

İletkenlik Ölçer (İnolab)

HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) (Agilent 1100, Refraktif İndeks Detektörü, UV Detektörü)

HPLC Kolonları (BioRad Aminex HPX-87C, 300 x 7.8 mm i.d., % 8, Ca⁺², Spherisorb C8, 250 x 4,6 mm)

Refraktometre (Dr. Kernschen, Abbemat)

Visible Spektrofotometre (Jenway)

Polarimetre (Dr. Kernschen, Sucromat)

Sakaroz Renk (Dr. Kernschen, Sucroflex)

Dozajlama Cihazı (Dr. Kernschen, Diludos)

Peristaltik pompa (Behr PLP)

Sikülasyonlu Su Banyosu (Nüve ST 402)

İyon Değiştirici Kolon (Pharmacia)

Ultrasonik Banyo (Labomar)

Dairesel Karıştırıcı (Yellowline OS 10)

Kronometre (Casio)

5.3. Sakaroz Çözeltisinin Hazırlanması

Yaptığımız çalışmalarda TSE (TS 861, Haziran 2007)'ye uygun, toz şeker olarak bilinen kristal sakarozdan 60 Bx 'lik çözelti hazırlanmıştır. Temin ettiğimiz katalizör ve iyon değiştirme özelliğinden yararlanacağımız iyon değiştirici reçineler, kolon sistemine doldurulup, çalışma koşullarına hazır hale getirilmiştir. Sakaroz çözeltisi ilk aşamada; iyon değiştirici reçineler ile doldurulmuş kolon sisteminden geçirilmiştir. İkinci aşamada da katalizör olarak kullanacağımız ve sonuçlarını kıyaslayacağımız iyon değiştirici reçinelerle doldurulmuş kolon sisteminden geçirilmiştir. Kullandığımız sakaroz; kristal katı hali, hazırladığımız çözelti hali, iyon değiştirici işlemine tabi tutulma hali, katalizör olarak kullanılan reçineden geçirilme işlemleri sırasındaki sahip olduğu parametreler, ICUMSA (International Commission for Uniform Methods of Sugar Analysis) ve TSE (Türk Standartları Enstitüsü) metodlarına göre tayin edilmiştir.



Şekil 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kristal Sakaroz

Tablo 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kristal Sakaroz Analiz Sonuçları

Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kristal Sakaroz Analiz Sonuçları	
Ölçüm Yapılan Parametreler	Sonuçlar
% Polarizasyon Değeri, °Z,	99,8
% İvert Şeker, (m/m)	0,00
İletkenlik (µS/cm)	21,3
% İletkenlik Külü, (m/m),	0,0109
Renk Tipi (Kristal Rengi), Braunschweig Puanı,	2,2
Çözelti Rengi, ICUMSA Birimi, IU ₄₂₀	37,7
Bulanıklık, ICUMSA Birimi	16,2
Toplam Puan	15,5
% Kurutma Kaybı, (m/m),	0,02

Çalışmanın yapılması için sakarozun sudaki çözünürlüğünden dolayı (kristallenmenin olmaması ve homojen bir çözelti için) ideal konsantrasyon olarak 60 Bx 'lik sakaroz çözeltisi kullanıldı. Katı kristal sakaroz, 60 Bx ve toplamda çözelti 15000 g olacak şekilde tartılır. Bunun için hesaplama şu şekilde yapılmıştır. Kristal sakaroz , % 100 katı olduğu için 60 g alınarak, 100 g 'a saf suyla tamamlanır, iyice karıştırılarak çözülür ve bu çözelti konsantrasyonu \approx 60 Bx olmuş olur. Yapılacak çalışmalar için yaklaşık 15000 g çözelti gerekmektedir. Hazırlamak için \approx 80 °C 'de saf su kullanılır. Toplamda 15000 g olması için ;

$60 \text{ g Sakaroz} / 100 \text{ g Çözelti} \times 15000 \text{ g Çözelti} = 9000 \text{ g Kristal Sakaroz}$ tartılarak kademeli olarak manyetik karıştırıcı ve sıcaklık sabitleyicili tablalı ısıtıcı kullanılarak toplamda 15000 g \approx 60 Bx 'lik sakaroz çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti vakum aparatı ve süzme düzeneği kullanılarak, 0,8 µm gözenekli selüloz asetat membran filtre kâğıdında süzülerek homojen bir çözelti haline getirilmiştir. Yapılan analizlerde, Tablo 5.2 'de yer alan sonuçlar bulunmuştur.



a



b

Şekil 5.2. a) Sakaroz Çözeltisini Süzme Düzenegi

b) Süzölmüş Demineralizasyon Öncesi Sakaroz Çözeltisi

Tablo 5.2. Demineralizasyon İşlemi Öncesi Sakaroz Çözeltisi Analiz Sonuçları

Sakaroz (≈ 60 Bx) Çözeltisi Analiz Sonuçları	
Ölçüm Yapılan Parametreler	Sonuçlar
Bx (% Kuru Madde)	59,86
pH	6,94
Çözelti Rengi, ICUMSA Birimi, IU ₄₂₀	14
Bulanıklık, ICUMSA Birimi , IU ₄₂₀	14
Numune İletkenlik (µS/cm)	18,00
% İletkenlik Külü	0,0095
% İncersiyon	0,00
HMF (ppm)	0,00
% Sakaroz	100,00
% Glikoz	0,00
% Fruktoz	0,00
% Polarizasyon	59,55

Tablo 5.3. Kullanılan İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri

Reçine Adı	Tip	İyonik Form	Fonksiyonel Grup	Matriks	pH Aralığı	Tanecik Büyüklüğü	Kapasite
LEWATİT M 500	Kuvvetli Anyonik	Cl ⁻	Quaterner Amonyum	Poli Stiren	0-14	0,61-1,1 mm	1,9 eq/L (H ⁺)
LEWATİT S 6328 A	Kuvvetli Anyonik	Cl ⁻	Quaterner Amonyum	Stiren Divinil Benzen	0-14	0,4-1,25 mm	≥0,80eq/L(Cl ⁻)
LEWATİT S 8528	Zayıf Katyonik	H ⁺	Karboksilik Asit	Poli akrilat	5-14	0,4-1,4 mm	≥4,0eq/L(H ⁺)
LEWATİT S 2328	Kuvvetli Katyonik	H ⁺	Sülfonilik Asit	Stiren Divinil Benzen	0-14	0,4-1,2 mm	≥1,2eq/L(H ⁺)
AMBERLİTE IR-120	Kuvvetli Katyonik	H ⁺	Sülfonilik Asit	Stiren Divinil Benzen	0-14	0,4-1,2 mm	1,9 eq/L (H ⁺)
LEWATİT S 100	Kuvvetli Katyonik	Na ⁺	Sülfonilik Asit	Stiren Divinil Benzen	0-14	0,58-1,1 mm	1,9 eq/L (Na ⁺)
DOWEX 50W	Kuvvetli Katyonik	Na ⁺	Sülfonilik Asit	Stiren Divinil Benzen	0-14	0,58-1,1 mm	1,9 eq/L (Na ⁺)

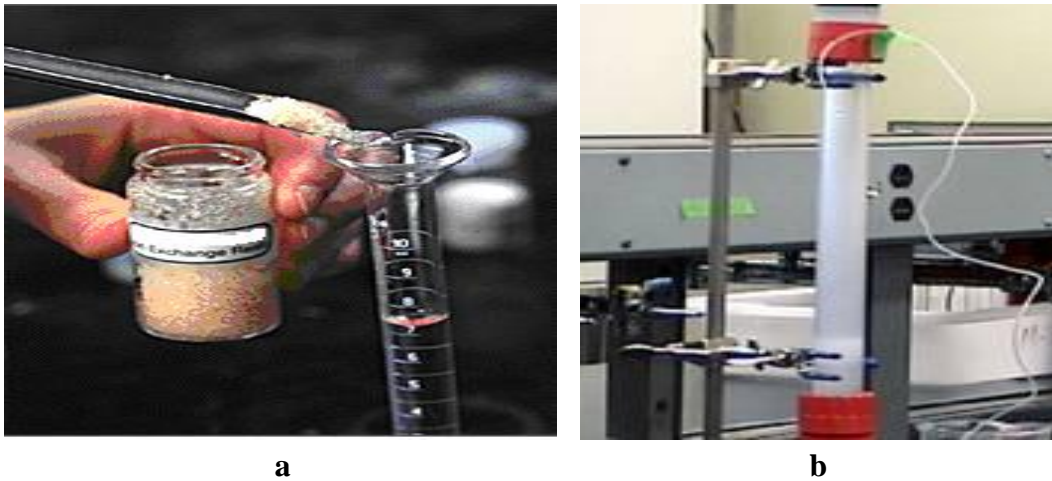
5.4. Sakaroz Çözeltisinin (≈ 60 Bx) Demineralizasyon İşlemi

5.4. a) İyon Değiştirici Reçinenin Kolon Sistemine Doldurulması

Elde edilen sakaroz çözeltisi kristal sakaroz üretim esnasında ve bünyesinde bulundurduğu iletkenlik yapıcı maddelerin en aza indirilip, kristallenmenin ve bozulmanın önüne geçmek amacıyla demineralizasyon işlemine tabi tutulur. Bunun için peristaltik pompa düzeneği, kolon, tablalı ısıtıcı düzeneği (manyetik karıştırıcılı, ısı sabitleyicili), zayıf katyonik reçine ve kuvvetli anyonik reçine kullanılarak, bir düzenek yapılır. Sakaroz, yapı ve üretim itibarıyla çözeltilerinde hep bazik bir ortamı sağladığından, kuvvetli anyonik ve zayıf katyonik reçine kombinasyonu kullanılarak demineralizasyon işlemi gerçekleştirilir. Elde ettiğimiz 15000 g 'lık 60 Bx 'lik

sakaroz çözeltisi bu kolon düzeneğinden uygun akış oluşturularak geçirilir. Bunun için karma iyon değiştirici sistemi uygulanır.

Sakarozun özellikleri ve yapısını göz önüne aldığımızda kuvvetli anyonik iyon değiştirici miktarı fazla olması gerektiğinden oran olarak 2 kısım kuvvetli anyonik 1 kısım zayıf katyonik iyon değiştirici reçine kolon sistemine doldurulur.



Şekil 5.3. a) Kolonun İyon Değiştirici Reçine ile Doldurulması

b) Kolonun Çalışmaya Hazır Hale Getirilmesi

Sakaroz çözeltisi geçirilmeden önce, reçinedeki iyon değiştirici uçların uygun şekilde bağlanması ve iletkenliğe sebep olan maddelerin (iyon v.s) tutulması için kolon – reçine düzeneği Tablo 5.4 'deki kimyasallar ve belli miktarları kullanılarak, hazırlama işlemine tabi tutulur.

Tablo 5.4. İyon Değiştirici Reçine-Kolon Sisteminin Hazırlanmasında Kullanılan Kimyasal Miktarları

İyon Değiştirici Reçine Türü	İyon Değiştirici Reçine Adı	Kullanılan Kimyasal Adı	Kullanılan Kimyasal Miktarı(mL)	Kullanılan Saf Su Miktarı(mL)
Kuvvetli Anyonik	LEWATİT M 500 Cl ⁻	% 4 'lük NaOH	36	185
	LEWATİT S 6328 A Cl ⁻	% 4 'lük NaOH	30	
Zayıf Katyonik	LEWATİT S 8528 H ⁺	% 5 'lik HCl	16	370
Kuvvetli Katyonik	LEWATİT S 2328 H ⁺	% 5 'lik HCl	15	185
	AMBERLİTE IR-120 H ⁺	% 5 'lik HCl	15	185
	LEWATİT S 100 Na ⁺	% 5 'lik HCl	15	185
	DOWEX-50W Na ⁺	% 5 'lik HCl	15	185

5.4. b) Kolon Sisteminde Uygun Akışın Belirlenmesi

Lewatit S 6328 A ve Lewatit S 8528 reçineleri ile doldurulup hazırlanan kolon, saf su ile iyice temizlenir. Uygun akışın belirlenmesi için ≈ 60 Bx 'lik sakaroz çözeltisi kolon sisteminden peristaltik pompa ile geçirilir. Pompanın devri, mezür-kronometre sistemi kullanılıp, ölçümler yapılarak zamana göre akışı ayarlanmış olur. Uygun akış değerini hesaplamak için, kolondan geçen çözelti hacmi (mL) 'ne karşılık gelen, kolondan geçen çözeltinin geçme süresini (sn) gösteren grafikleri, ayarlanan devir sayılarında çizerek, akış değerleri hesaplanmış olur (Tablo 5.5, Tablo 5.6, Şekil 5.4 'de reçine teması, Şekil 5.5 'de akış-devir ilişkileri ve Şekil 5.6 'da demineralizasyon işlemi, gösterilmiştir).

Tablo 5.5. Demineralizasyon İşlemi İçin Peristaltik Pompa Akış Verileri

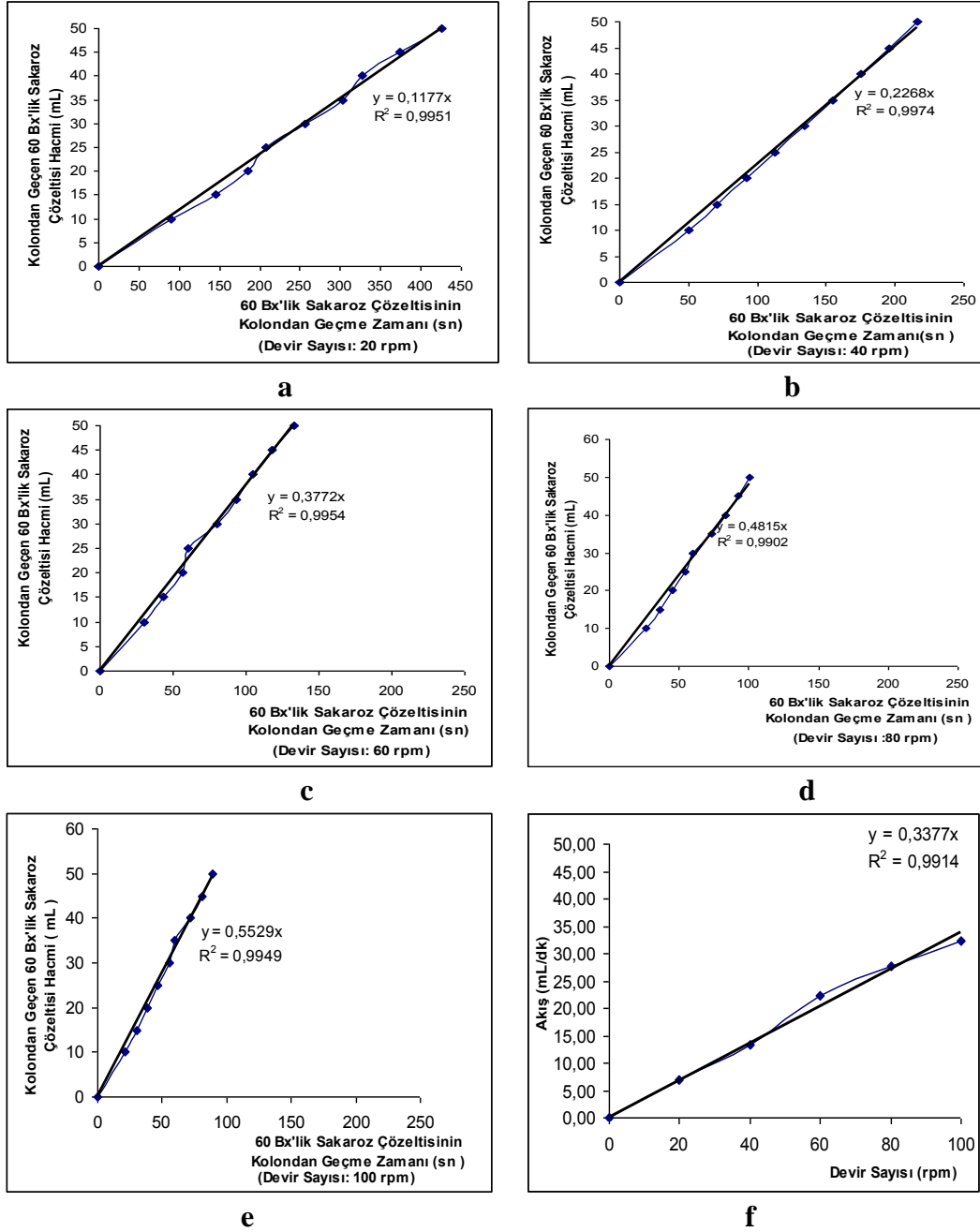
Devir Sayısı →	20 r p m	40 r p m	60 r p m	80 r p m	100 r p m
Kolondan Geçen Sakaroz Çözeltisi Hacmi (mL) ↓	Çözeltinin Kolondan Geçme Zamanı (sn)	Çözeltinin Kolondan Geçme Zamanı (sn)	Çözeltinin Kolondan Geçme Zamanı (sn)	Çözeltinin Kolondan Geçme Zamanı (sn)	Çözeltinin Kolondan Geçme Zamanı (sn)
0	0	0	0	0	0
10	89	50,45	30,53	26,22	21
15	145	71	43,22	36,41	29,87
20	185	92	56,58	45,14	38,44
25	208	113	60,8	54,32	46,73
30	256	134	80	60,04	55,68
35	303	155	93	73	60,03
40	328	175	105	83	72
45	374	196	118	92	81
50	425	216	133	100,1	89

Tablo 5.6. Demineralizasyon İşlemi İçin Peristaltik Pompa Akış Değerleri

DEVİR (r p m)	AKIŞ (mL /d k)
0	0,00
20	6,91
40	13,25
60	22,19
80	27,64
100	32,19



Şekil 5.4. Sakaroz Çözeltisi ile Reçinenin Temas Etmesi

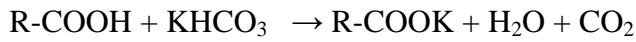
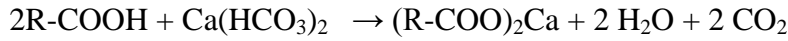
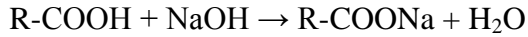


Şekil 5.5. Demineralizasyon İşlemi İçin Akış Grafikleri: a) 20 rpm 'de Yapılan Akış Grafığı, b) 40 rpm 'de Yapılan Akış Grafığı, c) 60 rpm 'de Yapılan Akış Grafığı, d) 80 rpm 'de Yapılan Akış Grafığı, e) 100 rpm 'de Yapılan Akış Grafığı, f) Akış-Devir Grafığı

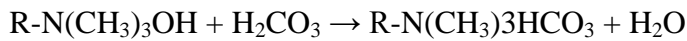
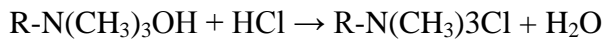


Şekil 5.6. Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Elde Edildiği Düzenek

Lewatit S 8528 Reçinesi ile Sakaroz Çözeltisinin Oluşturduğu Reaksiyonlar:

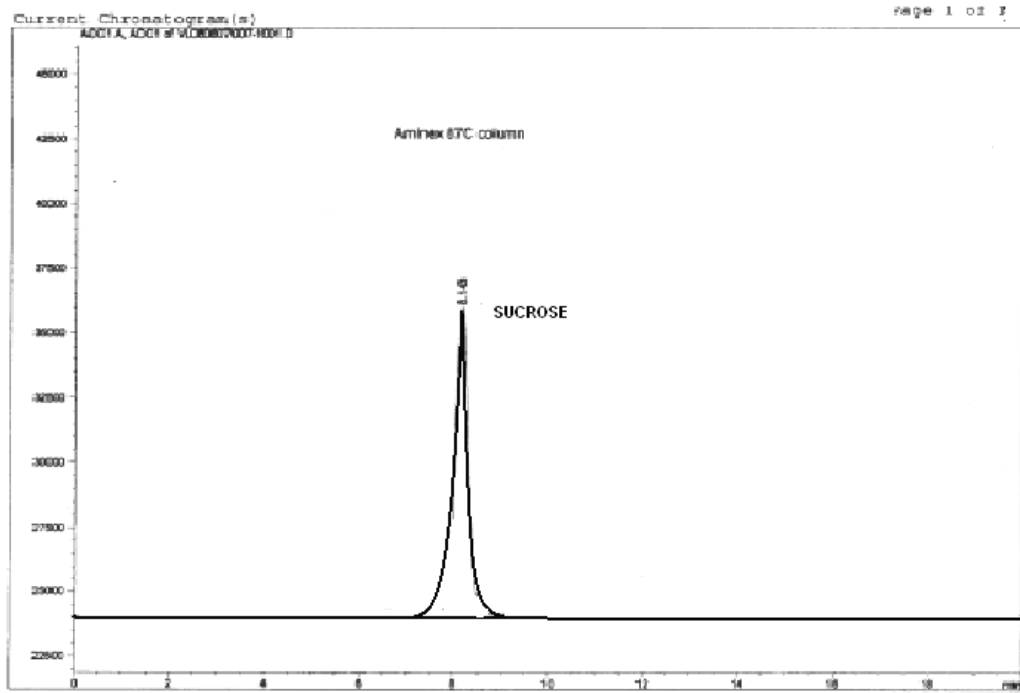


Lewatit S 6328 A Reçinesi ile Sakaroz Çözeltisinin Oluşturduğu Reaksiyonlar:



Reçine ile doldurulan kolon (Pharmacia, uzunluk: 30 cm, çap: 1 cm, borosilikat kolon) hacmi 27 mL olarak ölçülerek, demineralizasyon işlemi için yapılan uygun akışın belirlenmesi çalışmasında elde edilen grafikteki rpm değerleri tek tek denerek elde edilen en düşük demineralizasyon değerleri tespit edilmiştir. Bu değer, 4,00 ml/dk akış değeri olarak bulunmuştur. Yapılan iyon değiştirici kolon sisteminde bu değer sabit kalması için kapalı sistem kullanılarak, 40 °C sakaroz sıcaklığı sağlanıp demineralizasyon işlemi (4,00 ml/dk akışla, 10 kez kolondan

geçirmek suretiyle) gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen demineralizasyon işlemi öncesinde ve sonrasında bozulmanın ve inversiyonun olup olmadığı HPLC ile yapılan çalışma ile sakaroz miktarı tespit edilerek, ≈ 60 Bx 'lik sakaroz çözeltisinin analiz sonuçları Tablo 5.2 ve Tablo 5.7. 'deki diğer analiz sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 5.7. Demineralizasyon Öncesi ve Sonrası Sakaroz Çözeltisinin HPLC Diyagramı

(HPLC: Agilent 1100, Dedektör: Refraktif İndeks , Kolon: BioRad Aminex HPX-87 C, 300 x 7.8 mm i.d., % 8, Ca⁺² , Mobil Faz: Deiyonize Su, Akış: 0,8 mL/dk)

Tablo 5.7. Demineralize Sakaroz Çözeltisi Analiz Sonuçları

Demineralize Sakaroz Çözeltisi (≈ 60 Bx) Analiz Sonuçları	
Ölçüm Yapılan Parametreler	Sonuçlar
Bx (% Kuru Madde)	59,81
pH	6,80
Çözelti Rengi, ICUMSA Birimi, IU ₄₂₀	14
Bulanıklık, ICUMSA Birimi , IU ₄₂₀	12
Numune İletkenlik (μ S/cm)	1,0
% İletkenlik Külü	0,0005
% İversiyon	0,00
HMF (ppm)	0,00
% Sakaroz	100,00
% Glikoz	0,00
% Fruktoz	0,00
% Polarizasyon	59,50

5.5. Demineralize Sakaroz Çözeltisi (60 Bx) ile Yapılan İncersiyon Reaksiyonu Hız Tayin Çalışması

Asit katalizli bir incersiyon işleminde, demineralize sakaroz çözeltisinden (≈ 60 Bx) 25 mL 'lik çözeltiye 25 mL 1 M HCl ilave edilir. Bu anda saate bakılır. Bu çözeltiden 25 °C 'de polarimetre tüpüne konur. Ortamda asit olduğu için incersiyon oluşacak ve ışığın çevirme yönü değişecektir. 10 dk sonra okuma yapılır. Polarimetrede okunan tüm değerler, (ICUMSA) 'ya göre 20 °C 'ye düzeltilerek bulunan değer α_1 değeridir. Daha sonra diğer α değerlerini de 10 (veya 20) dk aralıklarla okunup, Tablo 5.8 'deki değerler elde edilmiştir.

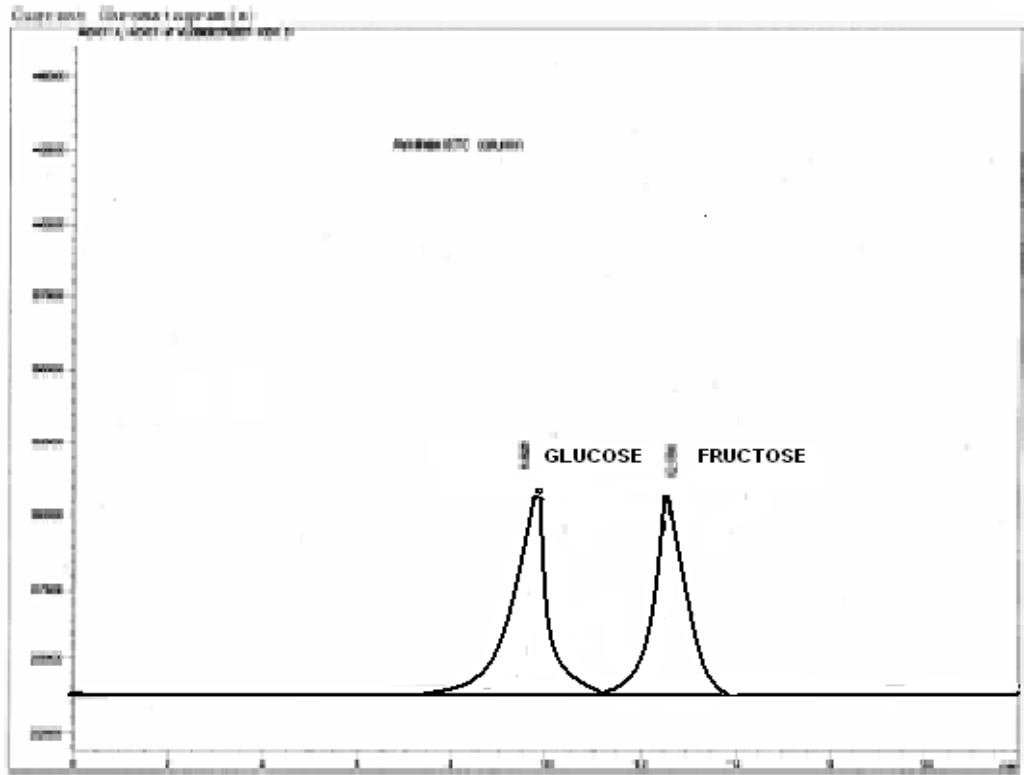
Tablo 5.8. 1 M HCl ile Yapılan Demineralize Sakaroz (≈ 60 Bx) Çözeltisi İncersiyon Reaksiyon Kinetiği Çalışması

Süre (dk)	$(\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha_t - \alpha_\infty) = y$	$\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty)/(\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln y$	α Değerleri	
0	1,00	0,00	59,5	α_0
10	1,40	0,34	37,29	α_1
20	1,73	0,55	26,62	α_2
30	2,18	0,78	17,45	α_3
40	2,62	0,96	11,45	α_4
50	2,99	1,10	7,73	α_5
60	3,33	1,20	5,08	α_6
			-18,29	α_∞

α_∞ değeri, 1 M HCl ile yapılan demineralize sakaroz çözeltisi (≈ 60 Bx) için % 100 incersiyon gerçekleşmiş olur. Çünkü sakaroz incersiyonu tersinir olmayan bir reaksiyondur. Yapılan HPLC ile belirlenen % 100 incersiyonu gerçekleştiren demineralize sakaroz çözeltisinin polarimetrede α değeri -18,29 olarak ölçülmüştür.

Tablo 5.9. Asit Katalizi ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisi (≈ 60 Bx) İncersiyon Reaksiyonu Sonucunda Elde Edilen Sonuçlar

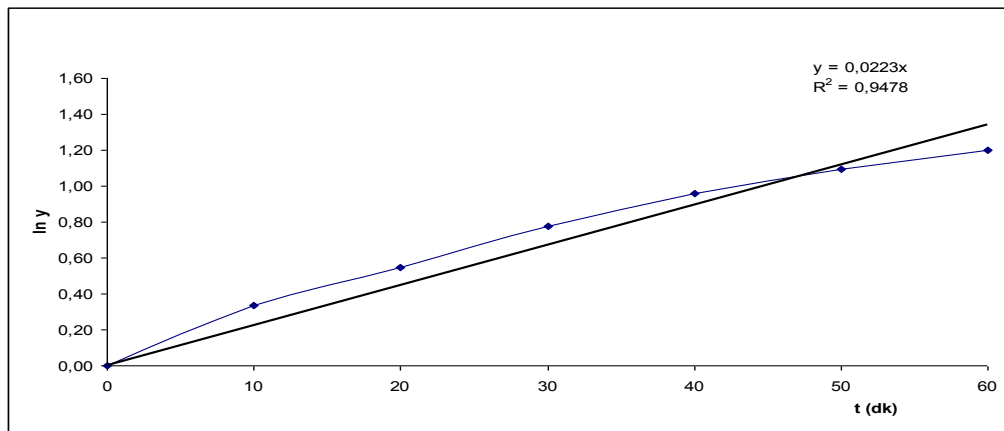
% Polarizasyon (α_∞)	% İncersiyon	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
-18,29	100,00	00,00	50,14	49,86



Şekil 5.8. % 100 İnversiyonda HPLC Kromotogramı
(HPLC: Agilent 1100, Dedektör: Refraktif İndeks, Kolon: BioRad Aminex HPX-87 C, 300 x 7.8 mm i.d., % 8, Ca⁺², Mobil Faz :Deiyonize su, Akış: 0,8 mL/dk)

Tablo 5.8 'deki verilerimizi kullanarak $\ln(\alpha_0 - \alpha_\infty) / (\alpha_t - \alpha_\infty) = \ln y$ değeri ile t (dk) arasında grafik çizersek, grafiğin eğimi reaksiyon hızını verir.

Bu değer, aşağıda (Şekil 5.9) grafikte görüleceği gibi $m = k = 0,0223 \text{ dk}^{-1}$ olarak bulunur.



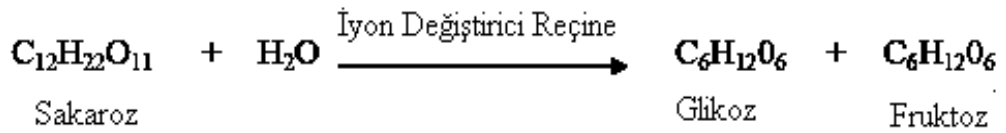
Şekil 5.9. Demineralize Sakaroz Çözeltisi ile Yapılan Hız Tayin Çalışma Grafiği

İyon değiştirici reçine ile yapılan reaksiyon hızı belirleme çalışmasında, reaksiyon hızı çözeltinin kolonda kalma süresi ile polarimetrede okunan % polarizasyon değerleri ile elde edilen verilerle çizilerek bulunmuş olur. Reaksiyon hızında, inversiyon reaksiyonu tersinir olmayan olduğundan % 100 inversiyonda bir süre sonra durmuş olacağından ve bu değerin sıcaklık düzeltmesi yapılarak, hangi sıcaklıkta çalışılırsa çalışılsın, aynı kalacağından ve aynı demineralize sakaroz çözeltisi kullandığımız için α_{∞} değeri değişmeyecektir. α_{∞} değeri, iyon değiştirici ile yapılan çalışmalarda da -18,29 alınarak bulunmuştur..

5.6. İversiyon Reaksiyon alışmaları İçin Uygun İyon Değiştirici Reçinelerin Belirlenmesi

Sakaroz inversiyonunun gerekleşişip, gerçekleşmediği belirlemek için kuvvetli katyonik reçine olarak Lewatit S 2328 ve kuvvetli anyonik reçine olarak Lewatit M 500 reçineleri kullanılmıştır.

Kullanılan kolon (Pharmacia, uzunluk: 30 cm, çap: 1 cm, borosilikat) reçineler ile doldurulduktan sonra, dolu reçine hacimleri 26 mL olarak ölçölmüştür. Reçine ile doldurulan hacim aynı şekilde kalarak (sabit, 26 mL); akış değeri inversiyon çalışmaları için, sabit tutulmuş olup, 3,50 ml/dk olarak tespit edilmiştir. Daha sonra da her bir iyon değiştirici kolon sisteminde akış ve reçine hacim değerleri sabit hale tutularak demineralize sakaroz çözeltisi kolondan geçirilerek 35, 45 ve 55 °C 'de inversiyon çalışmaları (3,50 ml/dk akışla, 9 kez kolondan geçirmek suretiyle) gerçekleştirilmiştir (şekil 5.13 ve şekil 5.14). Bu çalışmalarla da aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

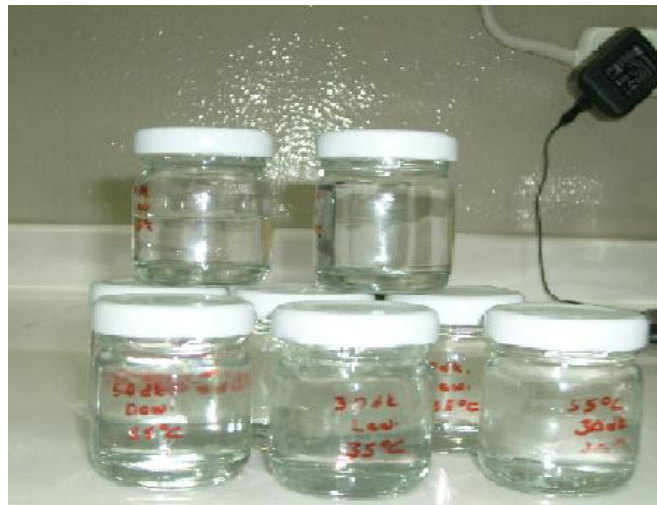




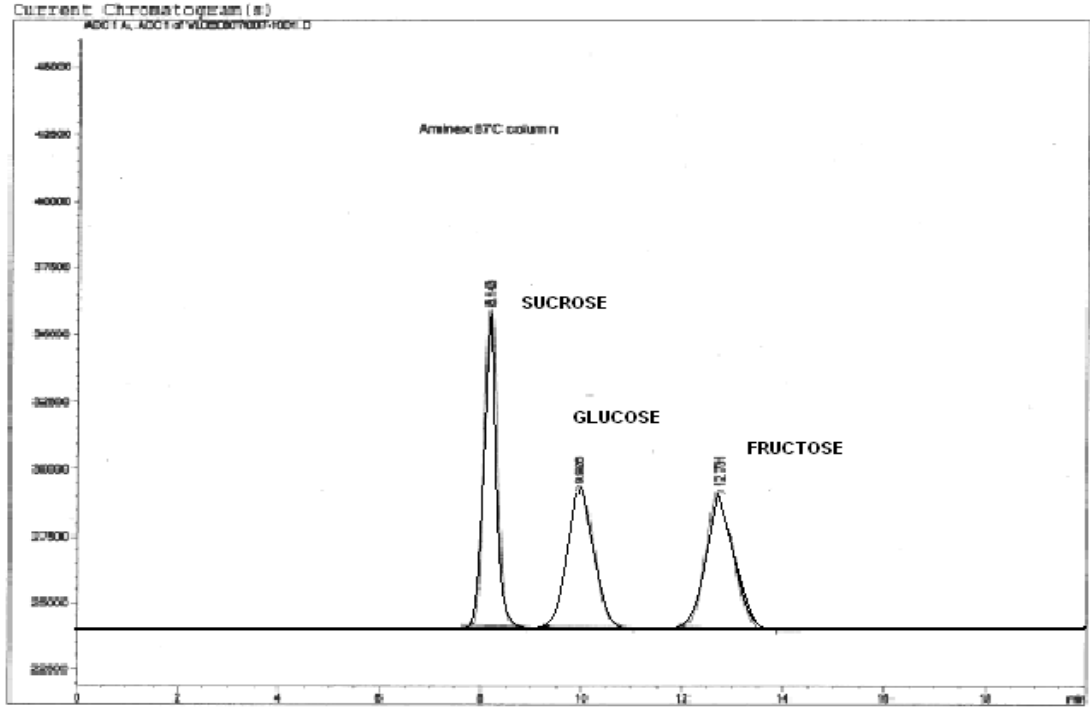
Şekil 5.10. Demineralize Sakaroz İnverson Çalışması Kullanılan Reçineler



Şekil 5.11. Demineralize Sakaroz İnverson Çalışmasının Yapıldığı Düzenek

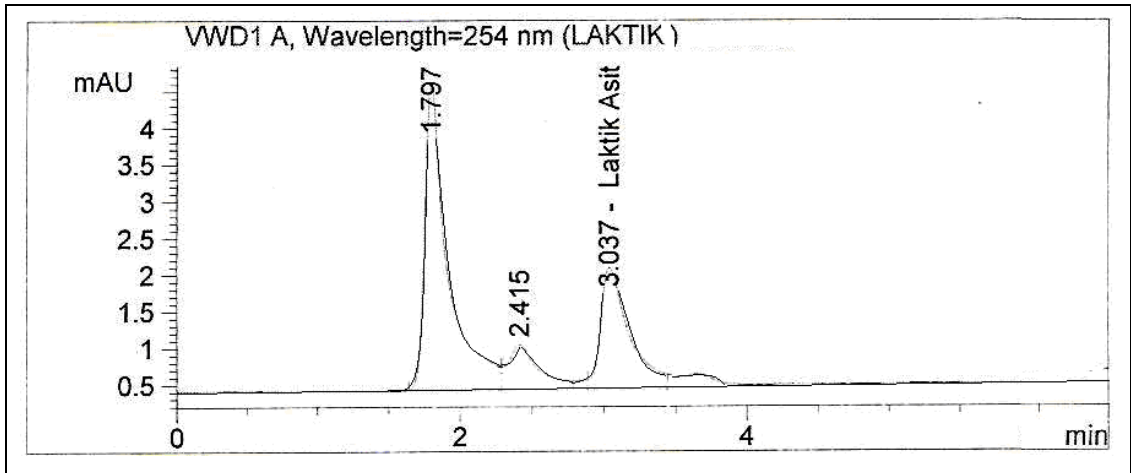


Şekil 5.12. Demineralize Sakaroz İnversonu İle Elde Edilen Ürünler



Şekil 5.13. Sakaroz İnversiyon Çalışmalarında Elde Edilen HPLC Kromotogramı (HPLC: Agilent 1100, Dedektör: Refraktif indeks Kolon: BioRad Aminex HPX-87 C, 300 x 7.8 mm i.d., % 8, Ca^{+2} , Mobil Faz : Deiyonize Su, Akış: 0,8 mL/dk)

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine ile yapılan çalışmada 1→4- ve 1→6- dissakarit bağlarının parçalanması ve monosakkaritlerden aside (laktik asit,..) kadar giden bozunma sonucu izomerizasyon dolayısıyla epimerizasyon olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.14. Lewatit M 500 ile Yapılan Çalışmada Elde Edilen Epimerizasyon ve Organik Asit Parçalanmalarında (Laktik Asit Oluşumu) HPLC Kromotogramı (HPLC: Agilent 1100, Dedektör: UV, Kolon : Spherisorb C8, 250 x 4,6 mm, Mobil Faz :0,01 M Fosforik Asit, Akış: 1,5 mL/dk)

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI ve TARTIŞMALAR

6.1. İyon Değiştirici Reçineleri Katalizör Olarak Kullanarak Sakaroz İncersiyonu Çalışmaları

6.1.1. Amberlite IR-120 (H⁺ Form) ile Yapılan İncersiyon Çalışmaları

Amberlite IR-120 (H⁺ Form) reçinesi kolona doldurulup, Tablo 5.4 'e göre % 5 'lik HCl ile muamele edildikten sonra ile 35, 45 ve 55 °C yapılan çalışmalar sonucu elde edilen ürün analiz sonuçları (ICUMSA) 'ya göre Şekil 6.1 ve 6.2 'de gösterilmiştir.

6.1.1. a) 35 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışması

Tablo 6.1. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,081	0,000
10	5,64	59,70	37,71	2,7	0,030	0,066	0,013
20	5,55	59,59	26,41	3,3	0,027	0,058	0,037
30	5,36	59,50	15,86	3,5	0,024	0,052	0,073
40	5,30	59,42	9,57	3,7	0,021	0,046	0,100
50	5,25	59,36	8,03	3,9	0,018	0,040	0,108
60	5,19	59,32	7,58	4,1	0,016	0,034	0,110

Tablo 6.2. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	27,93	0,0014	10	11	2,50	72,24	14,18	13,58
20	42,42	0,0017	9	10	7,10	57,83	21,54	20,63
30	55,99	0,0018	8	9	14,02	44,35	28,43	27,22
40	64,11	0,0019	7	8	19,20	36,27	32,55	31,17
50	66,09	0,0020	6	7	20,74	34,31	33,56	32,14
60	66,66	0,0022	5	6	21,12	33,74	33,85	32,41

Tablo 6.3. 35 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk)→	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,39	1,74	2,28	2,79	2,96	3,01	0,0226
ln y	0,00	0,33	0,55	0,82	1,03	1,08	1,10	

6.1.1. b) 45 °C 'de Yapılan İnverson Çalışması**Tablo 6.4.** 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,081	0,000
10	5,01	59,65	35,85	2,8	0,027	0,057	0,014
20	4,92	59,54	20,00	3,4	0,026	0,051	0,077
30	4,75	59,46	8,30	3,8	0,023	0,046	0,151
40	4,66	59,38	0,81	4,1	0,020	0,040	0,211
50	4,56	59,32	-2,28	4,3	0,016	0,034	0,239
60	4,52	59,28	-3,06	4,5	0,012	0,028	0,246

Tablo 6.5. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnverson Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İnverson	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	30,28	0,0015	9	10	2,69	69,90	15,38	14,72
20	50,67	0,0018	8	9	14,78	49,63	25,73	24,64
30	65,76	0,002	7	8	28,99	34,63	33,39	31,97
40	75,44	0,0022	6	7	40,51	25,01	38,31	36,68
50	79,44	0,0023	5	6	45,89	21,04	40,34	38,63
60	80,46	0,0024	4	5	47,23	20,02	40,85	39,12

Tablo 6.6. 45 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk)→	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,44	2,03	2,93	4,07	4,86	5,11	0,0318
ln y	0,00	0,36	0,71	1,07	1,40	1,58	1,63	

6.1.1. c) 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması

Tablo 6.7. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,081	0
10	4,75	59,59	26,52	3,0	0,025	0,051	0,031
20	4,46	59,48	8,57	3,7	0,021	0,047	0,146
30	4,22	59,39	-1,47	4,0	0,020	0,040	0,242
40	4,15	59,31	-8,38	4,3	0,016	0,033	0,32
50	4,09	59,26	-10,29	4,5	0,012	0,028	0,344
60	4,00	59,23	-11,06	4,8	0,010	0,022	0,354

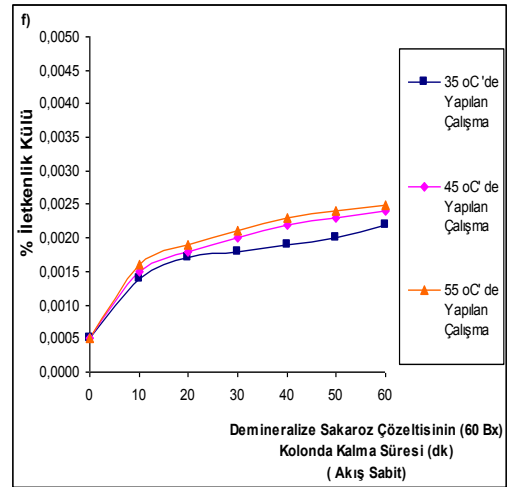
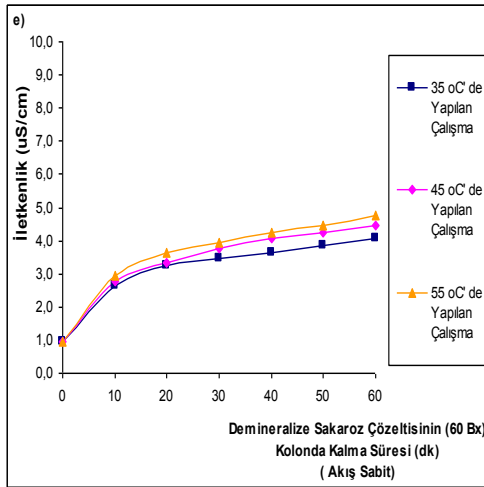
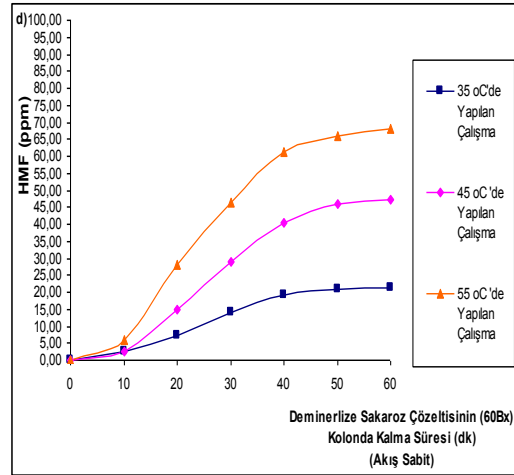
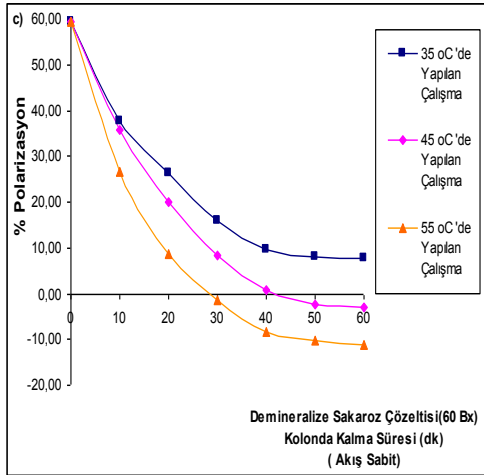
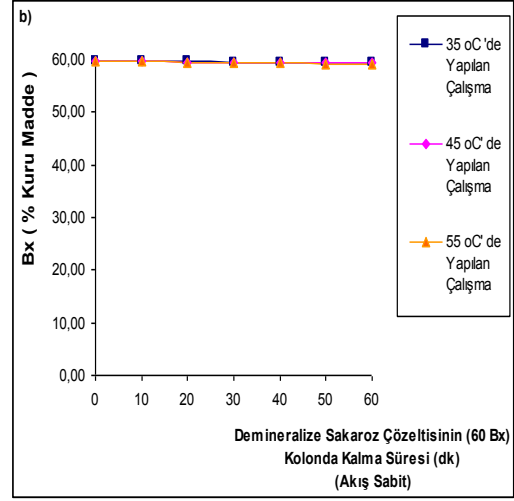
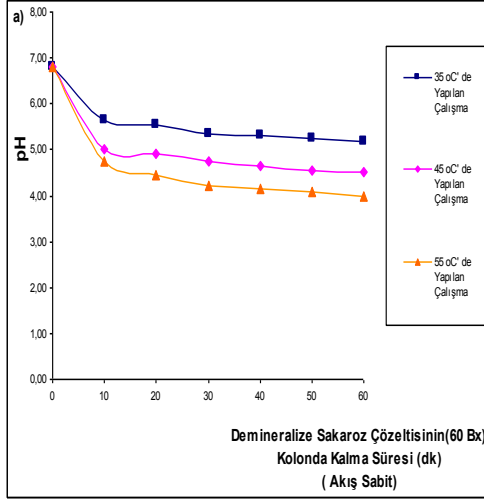
Tablo 6.8. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

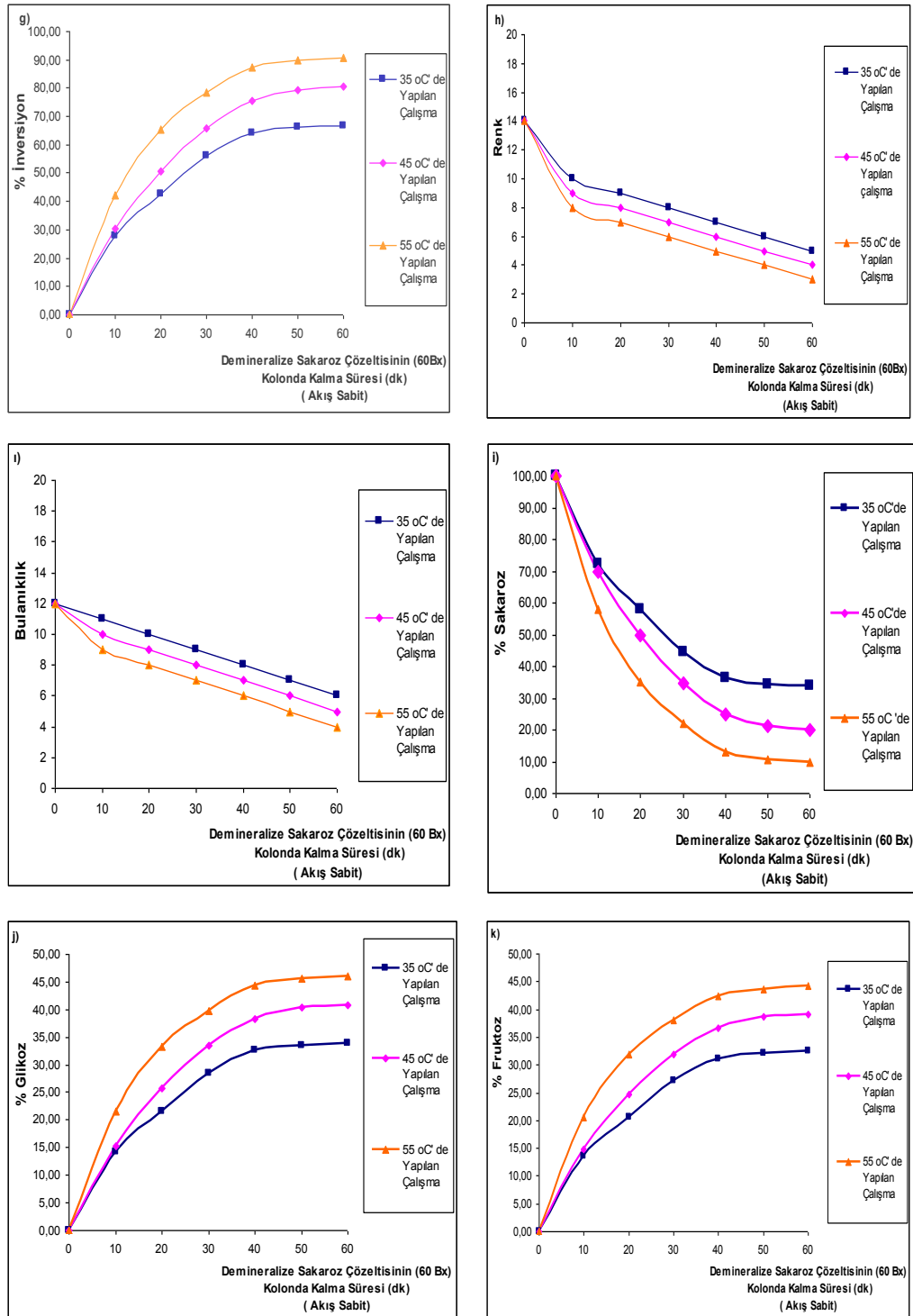
Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	42,27	0,0016	8	9	5,95	57,98	21,46	20,55
20	65,41	0,0019	7	8	28,03	34,98	33,21	31,80
30	78,39	0,0021	6	7	46,46	22,08	39,80	38,12
40	87,35	0,0023	5	6	61,44	13,17	44,35	42,47
50	89,84	0,0024	4	5	66,05	10,70	45,62	43,68
60	90,84	0,0025	3	4	67,97	9,70	46,13	44,17

Tablo 6.9. 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,74	1,90	4,62	7,85	9,72	10,75	0,0508
ln y	0,00	0,55	1,06	1,53	2,06	2,27	2,38	

6.1.1. d) Amberlite IR-120 (H⁺Form) ile Yapılan İncersiyon alışmalarının Değerlendirilmesi

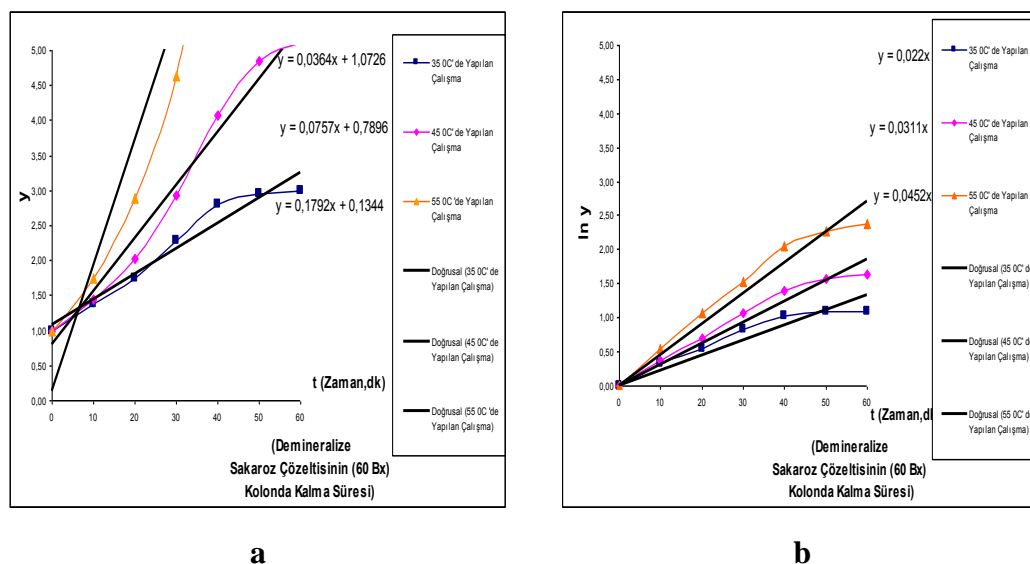




Şekil 6.1. 35, 45, 55 °C 'de Amberlite IR-120 ile Yapılan Deminerale Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx, c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktöz Değerleri

Amberlite IR-120 kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan çalışmalarda; demineralize sakaroz çözeltisi iyon değiştirici reçine kolonundan geçirilmiştir. Kolonda kalma süresine bağlı olarak inversiyon miktarı artmıştır. Reçinede bulunan hidrojen uçları ile sakarozdaki glikozit bağının kırılması sağlanmıştır. Ortamda inversiyon esnasında bir miktarda yan ürünlerin oluşabilmektedir (organik asit, HMF oluşumu gibi). Demineralizasyondan sonra kalan H^+ iyonları ile renk yapıcı iyonlar, askıda katı madde tutunmaktadır. Buna bağlı olarak pH 'ın düştüğü, iletkenlik ve iletkenlik kül değerlerinin yükseldiği, glikoz ve fruktoz miktarının serbest kalarak artması sebeplerden inversiyonun arttığı ortamda sakarozun azaldığı görülmüştür.

Ortamda renk yapıcı iyonların ve askıda kalan maddelerin elektrostatik olarak reçinede tutunması neticesinde renk ve bulanıklık değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. İversiyonun artmasıyla polarize ışığın çevrilmesi değiştiğinden fruktoz (polarize ışığı sola çevirir) oluşumuna bağlı olarak, polarizasyonun düştüğü, kararsız yapısından dolayı fruktozun HMF 'e dönüştüğü sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla sakaroz moleküllerinin hızları artacağı düşünüldüğünde, reçine ile temas etmesi daha fazla olacağı beklenir. Böylelikle sıcaklık arttıkça parametrelerin sayısal değerlerinin artması, polarizasyon, pH, renk, bulanıklık, sakaroz miktarlarının düşmesi beklenen bir sonuç olmuştur. Kapalı bir sistemde çalışmalar yapıldığından Bx hiçbir koşulda değişmemiştir (Şekil 6.1).

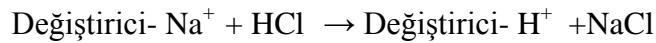


Şekil 6.2. 35, 45, 55 °C 'de Amberlite IR-120 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İversiyon Hızı için; **a)** y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Değerleri

Şekil 6.2 'de görüldüğü gibi, Amberlite IR-120 kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan hız çalışmalarına baktığımızda, demineralize sakarozun reçine ile temasında polarizasyon değerlerinin düşmesine bağlı olarak, y ve $\ln y$ değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, sakaroz molekül hızları arttığından reçine ile temasta polarizasyon değerlerinin düştüğünden y ve $\ln y$ değerlerinin yine arttığı ve bundan dolayı reçine ile temas süresinin ve sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızının arttığı tespit edilmiştir.

6.1.2. Dowex- 50 W (H⁺ Form) ile Yapılan İncersiyon Çalışmaları

Dowex-50 W (Na⁺ Form) reçinesi kolona doldurulur. Daha sonra Dowex-50 W (Na⁺ Form) reçinesinden 0,1 M HCl (100 mL) geçirilerek, aşağıdaki reaksiyona göre;



Dowex-50 W (H⁺ Form) haline getirilir. Dowex-50 W (H⁺ Form) reçinesi, Tablo 5.4 'e göre % 5 'lik HCl ile hazırlandıktan sonra 35, 45 ve 55 °C yapılan incersiyon çalışmaları için elde edilen ürün analiz sonuçları (ICUMSA) 'ya göre Şekil 6.3 ve 6. 4 'de gösterilmiştir.

6.1.2. a) 35 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışması

Tablo 6.10. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	5,71	59,65	39,62	2,1	0,039	0,072	0,011
20	5,53	59,54	27,42	2,5	0,038	0,064	0,034
30	5,28	59,48	21,25	2,8	0,034	0,058	0,053
40	5,20	59,42	19,62	3,2	0,030	0,052	0,060
50	5,09	59,37	18,41	3,8	0,028	0,047	0,063
60	5,05	59,32	17,22	4,5	0,026	0,042	0,065

Tablo 6.11. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncelenen İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncelenmesi	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	25,43	0,0011	13	10	2,11	74,72	12,91	12,36
20	41,08	0,0013	12	9	6,53	59,17	20,86	19,97
30	49,02	0,0015	11	8	10,18	51,27	24,89	23,84
40	51,11	0,0017	10	7	11,52	49,20	25,95	24,85
50	52,65	0,0020	9	6	12,10	47,67	26,73	25,60
60	54,17	0,0024	8	6	12,48	46,15	27,51	26,34

Tablo 6.12. 35 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,34	1,70	1,97	2,05	2,12	2,19	0,0226
ln y	0,00	0,30	0,53	0,68	0,72	0,75	0,78	

6.1.2. b) 45 °C 'de Yapılan İncelenmesinde Çalışması

Tablo 6.13. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	5,32	59,54	35,48	5,6	0,034	0,062	0,015
20	5,16	59,42	24,52	6,5	0,030	0,056	0,055
30	4,88	59,34	17,78	6,8	0,028	0,048	0,089
40	4,83	59,28	11,32	7,1	0,024	0,042	0,130
50	4,70	59,22	9,02	7,3	0,021	0,036	0,146
60	4,65	59,17	8,59	7,5	0,018	0,034	0,149

Tablo 6.14. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İnversiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	30,67	0,0029	11	9	2,88	69,51	15,57	14,91
20	44,77	0,0034	10	8	10,56	55,50	22,73	21,77
30	53,46	0,0036	9	7	17,09	46,86	27,15	25,99
40	61,81	0,0037	8	6	24,96	38,56	31,39	30,05
50	64,78	0,0038	7	5	28,03	35,61	32,89	31,50
60	65,33	0,0040	6	5	28,61	35,06	33,17	31,77

Tablo 6.15. 45 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,45	1,82	2,16	2,63	2,85	2,89	0,0318
ln y	0,00	0,37	0,60	0,77	0,97	1,05	1,06	

6.1.2. c) 55 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışması

Tablo 6.16. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	5,07	59,48	31,39	7,5	0,027	0,052	0,022
20	4,86	59,32	16,40	8,5	0,024	0,045	0,097
30	4,59	59,24	9,30	8,8	0,021	0,039	0,150
40	4,52	59,16	3,20	9,0	0,018	0,035	0,205
50	4,33	59,10	1,02	9,2	0,015	0,028	0,226
60	4,29	59,07	-0,02	9,3	0,012	0,024	0,237

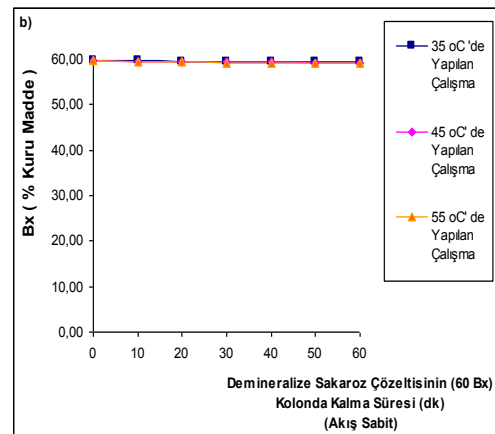
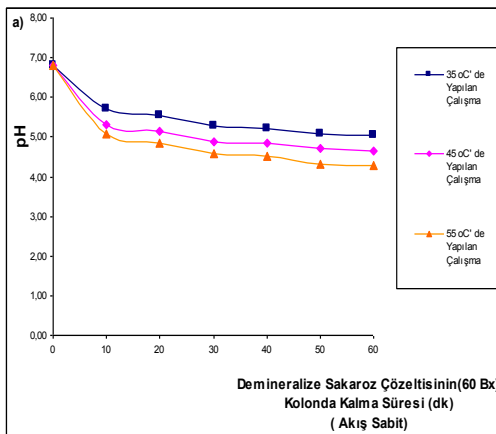
Tablo 6.17. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnversiyon Parametrelerinin İncelenmesi

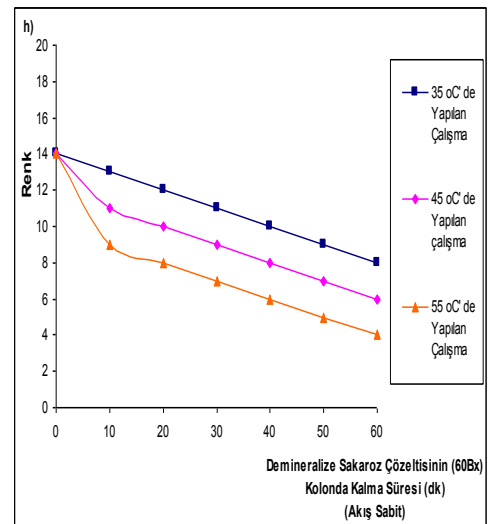
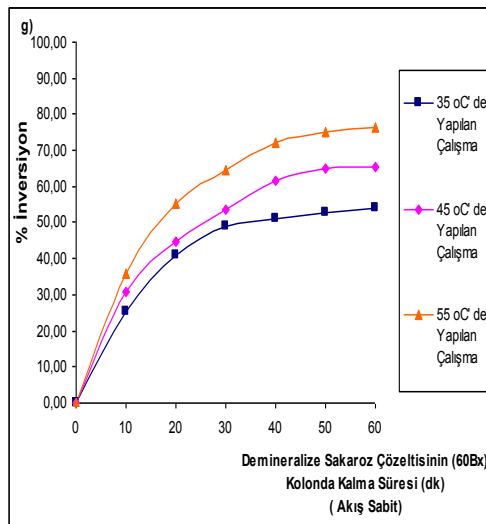
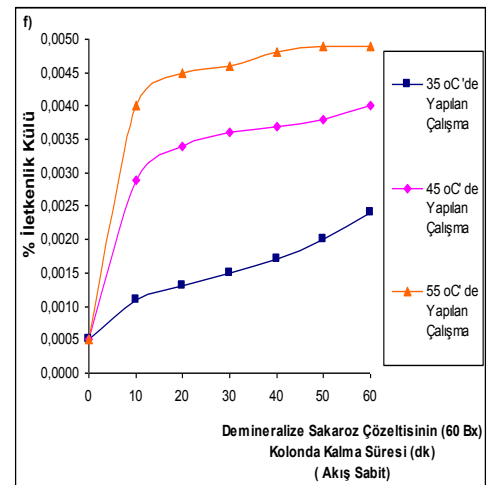
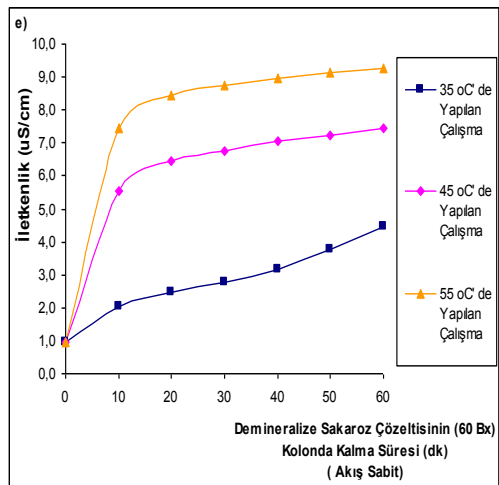
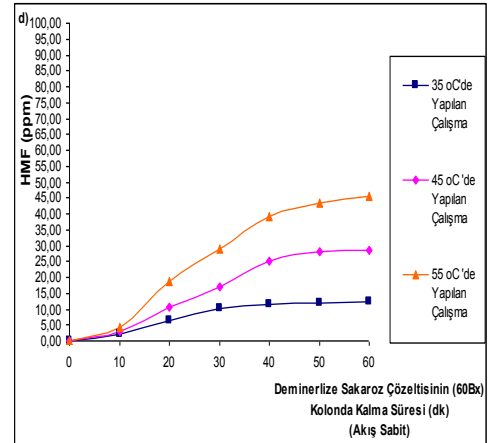
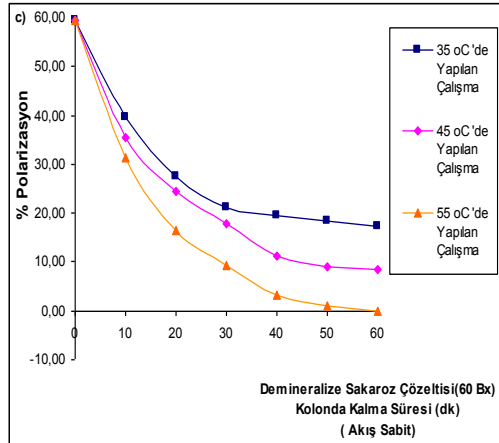
Kalma Süresi (dk)	% İnversiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	35,92	0,004	9	8	4,22	64,30	18,24	17,47
20	55,24	0,0045	8	7	18,62	45,09	28,05	26,86
30	64,42	0,0046	7	6	28,80	35,97	32,71	31,32
40	72,33	0,0048	6	5	39,36	28,10	36,73	35,17
50	75,16	0,0049	5	4	43,39	25,29	38,16	36,55
60	76,51	0,0049	4	4	45,50	23,95	38,85	37,20

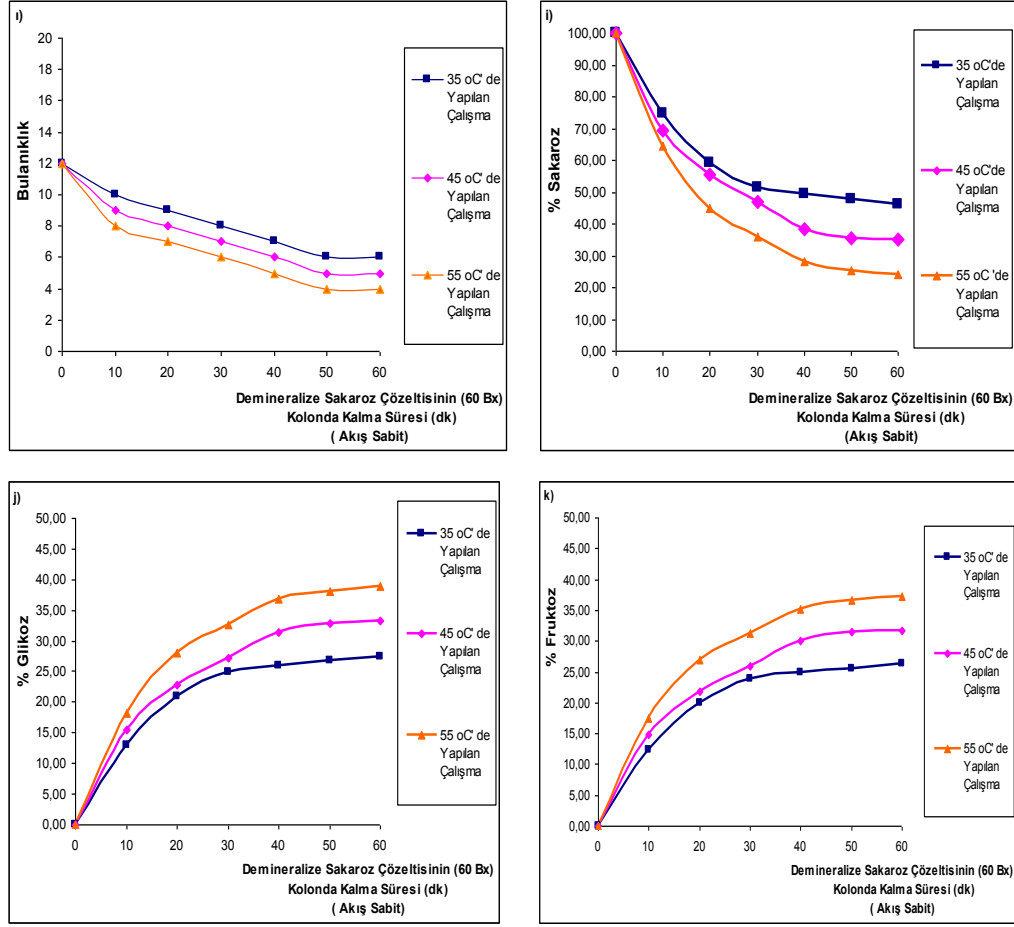
Tablo 6.18. 55 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,57	2,24	2,82	3,62	4,03	4,26	0,0508
ln y	0,00	0,45	0,81	1,04	1,29	1,39	1,45	

6.1.2. d) Dowex 50 W (H⁺ Form) ile Yapılan İnversiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi



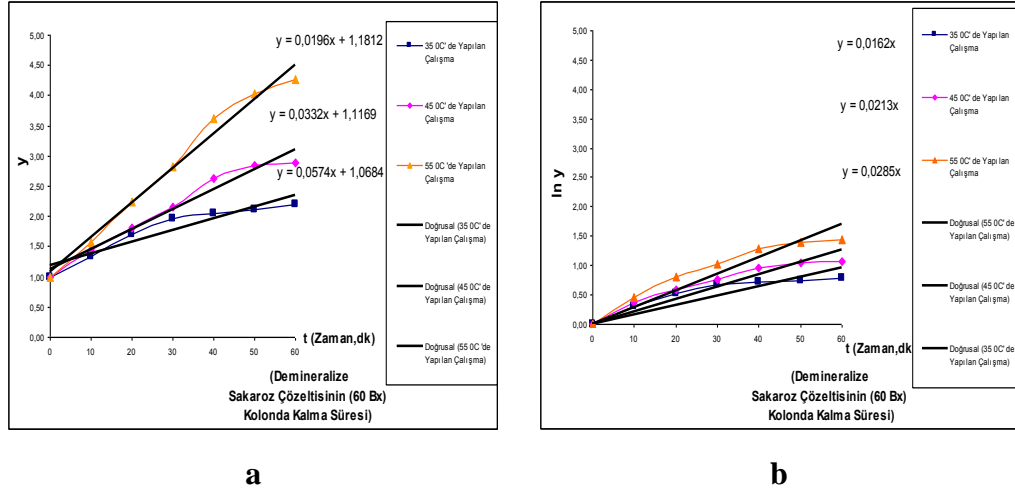




Şekil 6.3. 35, 45, 55 °C 'de Dowex-50 W ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, ı) Bulanıklık, i) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri

Dowex-50 W kuvvetli katyonik reçenesi ile yapılan çalışmalarda; Na^+ formundan H^+ formuna dönüştürülmüştür. Demineralize sakaroz çözeltisinin reçine ile temasına bağlı olarak, inversiyon sıcaklıkla ve temas süresi (kolonda kalma süresi) ile artmakta ortamda buna bağlı olarak pH, polarizasyon, sakaroz, renk ve bulanıklık değerleri düşmektedir. Reaksiyon sonucunda çok düşük miktarda yan ürünlerin oluşması (organik asit vb.), gibi etkilerle iletkenlik, iletkenlik kül değerlerinin artmıştır. Ayrıca glikoz, fruktoz miktarlarının artması ve sıcaklığın artmasıyla da, HMF 'in artması gözlenmiştir. İnversiyonun, sıcaklığın artmasıyla ve

kolonda kalma süreleriyle arttığı bulunmuştur. Çalışma kapalı sistemde yapıldığından Bx hiçbir koşulda değişmemiştir (Şekil 6.3).

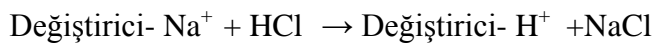


Şekil 6.4. 35, 45, 55 °C 'de Dowex 50W ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; **a)** y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Değerleri

Dowex-50 W kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan hız çalışmalarına baktığımızda (Şekil 6.4), demineralize sakarozun reçine ile temasında polarizasyon değerlerinin düşmesine bağlı olarak, y ve ln y değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, sakaroz molekül hızları arttığından reçine ile temasla polarizasyon değerlerinin sayısal olarak düştüğünden y ve ln y değerlerinin yine arttığı dolayısıyla reaksiyon hızının reçine ile temas süresince ve sıcaklığın artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

6.1.3. Lewatit S 100 (H⁺ Form) ile Yapılan İnversiyon Çalışmaları

Lewatit S 100 (Na⁺ Form) reçinesi kolona doldurulur. Daha sonra Lewatit S 100 (Na⁺ Form) reçinesinden 0,1 M HCl (100 mL) geçirilerek, aşağıdaki reaksiyona göre;



Lewatit S 100 (H⁺ Form) haline getirilir. Lewatit S 100 (H⁺ Form) reçinesi, Tablo 5.4 'e göre % 5 'lik HCl ile hazırlandıktan sonra 35, 45 ve 55 °C yapılan inversiyon

çalışmaları için elde edilen ürün analiz sonuçları (ICUMSA) 'ya göre Şekil 6.5 ve 6.6'da gösterilmiştir.

6.1.3. a) 35 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışması

Tablo 6.19. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0
10	5,90	59,80	40,62	1,2	0,030	0,066	0,01
20	5,82	59,76	28,98	1,6	0,027	0,058	0,03
30	5,72	59,76	23,09	1,8	0,024	0,049	0,047
40	5,70	59,74	21,52	1,9	0,021	0,042	0,052
50	5,68	59,80	20,40	2,0	0,018	0,036	0,056
60	5,63	59,78	19,27	2,1	0,015	0,030	0,06

Tablo 6.20. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	24,27	0,0006	10	11	1,92	75,88	12,32	11,80
20	39,21	0,0008	9	10	5,76	61,03	19,91	19,07
30	46,79	0,0009	8	8	9,02	53,49	23,76	22,75
40	48,79	0,001	7	7	9,98	51,50	24,77	23,72
50	50,26	0,001	6	6	10,75	50,04	25,52	24,44
60	51,71	0,0011	5	5	11,52	48,60	26,26	25,14

Tablo 6.21. 35 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk^{-1})
y	1,00	1,32	1,65	1,88	1,95	2,01	2,07	0,0151
ln y	0,00	0,28	0,50	0,63	0,67	0,70	0,73	

6.1.3. b) 45 °C 'de Yapılan İnverson Çalışması

Tablo 6.22. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,00
10	5,82	59,66	36,63	1,4	0,027	0,058	0,012
20	5,66	59,80	26,25	1,8	0,024	0,048	0,048
30	5,38	59,70	19,77	2,0	0,021	0,042	0,079
40	5,3	59,84	13,61	2,1	0,018	0,038	0,115
50	5,18	59,68	11,38	2,2	0,015	0,032	0,130
60	5,15	59,74	10,98	2,3	0,009	0,021	0,133

Tablo 6.23. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İnverson Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İnverson	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	29,28	0,0007	9	10	2,30	70,90	14,87	14,24
20	42,74	0,0009	8	8	9,22	57,52	21,70	20,78
30	51,03	0,001	7	7	15,17	49,28	25,91	24,81
40	59,00	0,0011	6	6	22,08	41,35	29,96	28,69
50	61,83	0,0011	5	5	24,96	38,54	31,40	30,06
60	62,36	0,0012	3	4	25,54	38,01	31,66	30,32

Tablo 6.24. 45 °C 'de Yapılan İnverson Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,42	1,75	2,04	2,44	2,62	2,66	0,0196
ln y	0,00	0,35	0,56	0,71	0,89	0,96	0,98	

6.1.3. c) 55 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışması

Tablo 6.25. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	5,63	59,80	32,82	1,6	0,021	0,049	0,018
20	5,42	59,76	18,47	1,9	0,019	0,042	0,085
30	5,14	59,82	11,67	2,2	0,015	0,033	0,132
40	5,06	59,64	5,78	2,3	0,012	0,027	0,181
50	4,87	59,78	3,69	2,4	0,010	0,023	0,202
60	4,80	59,80	2,69	2,5	0,007	0,016	0,210

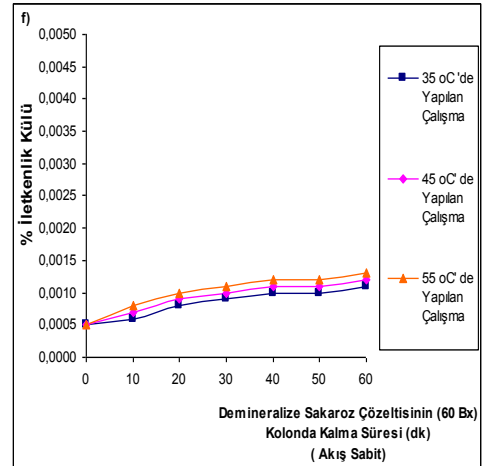
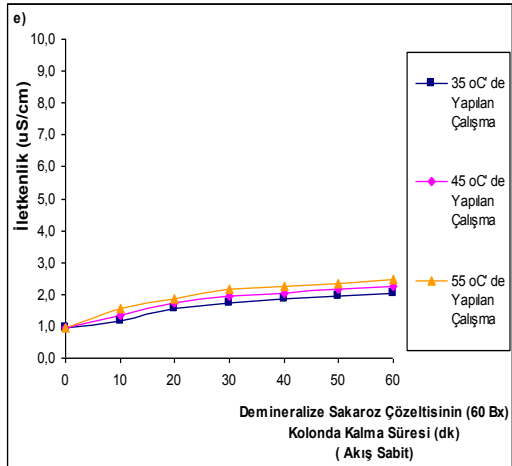
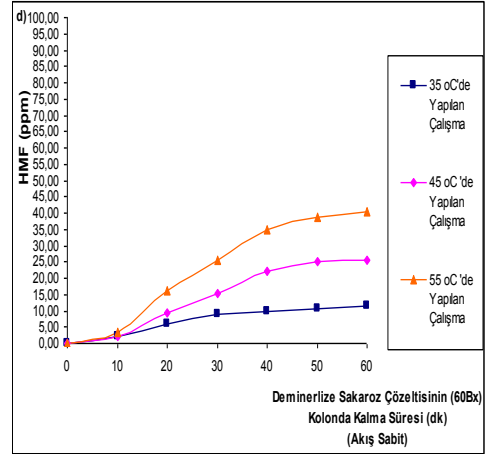
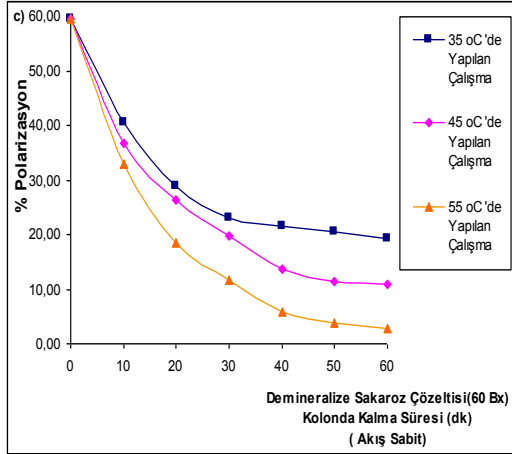
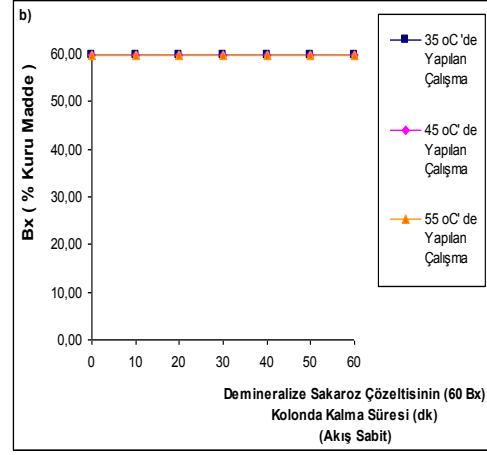
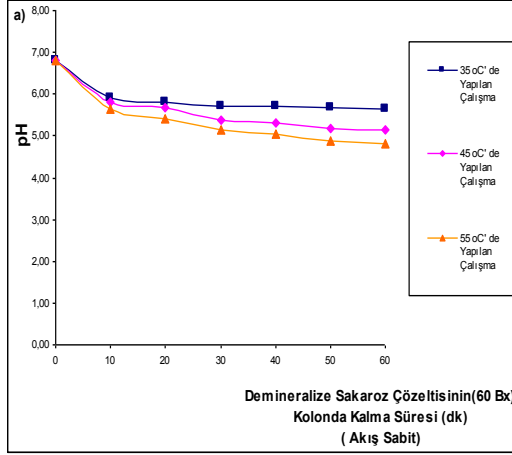
Tablo 6.26. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

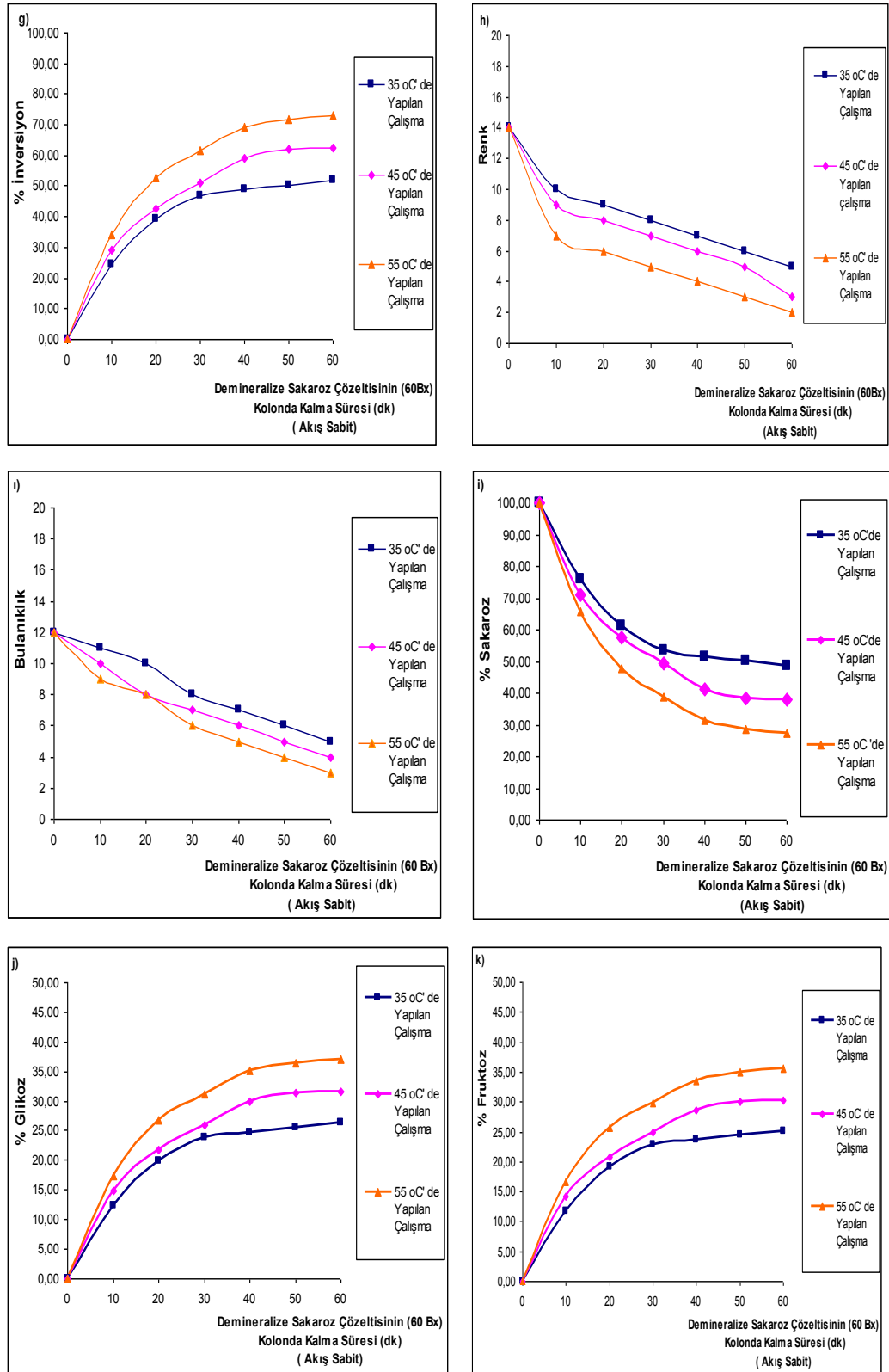
Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	34,29	0,0008	7	9	3,46	65,92	17,41	16,67
20	52,73	0,0010	6	8	16,32	47,59	26,77	25,64
30	61,49	0,0011	5	6	25,34	38,88	31,22	29,90
40	69,04	0,0012	4	5	34,75	31,37	35,06	33,57
50	71,74	0,0012	3	4	38,78	28,69	36,43	34,88
60	73,03	0,0013	2	3	40,32	27,41	37,08	35,51

Tablo 6.27. 55 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,52	2,12	2,60	3,23	3,54	3,71	0,026
ln y	0,00	0,42	0,75	0,95	1,17	1,26	1,31	

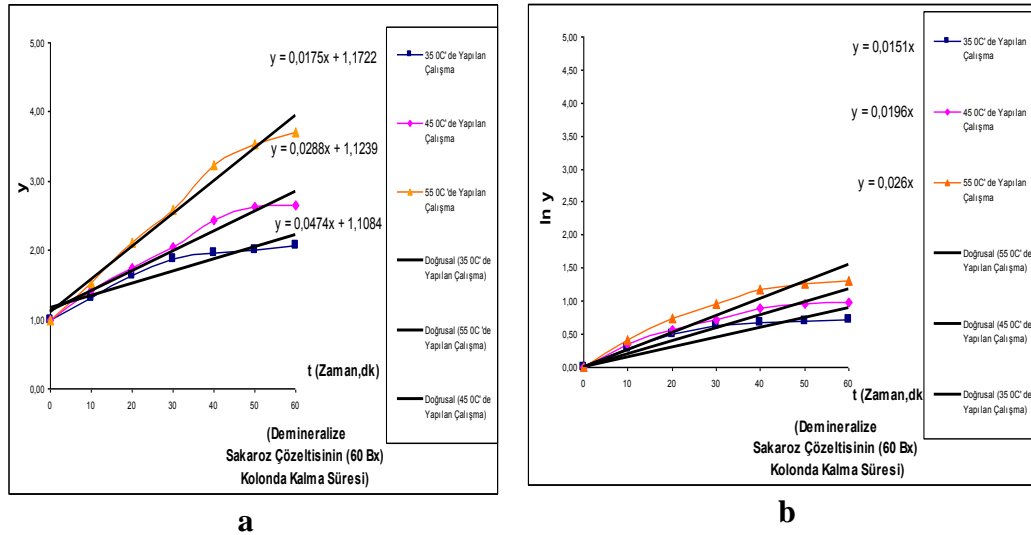
6.1.3. d) Lewatit S 100 (H⁺ Form) ile Yapılan İncersiyon alışmalarının Değerlendirilmesi





Şekil 6.5. 35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 100 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH, b) Bx, c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İncersiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Sakaroz, k) % Glikoz, l) % Fruktoz Değerleri

Lewatit S 100 (H⁺ Form) kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan çalışmalarda; Na⁺ formundan H⁺ formuna dönüştürülerek, Dowex 50 W ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi, demineralize sakaroz çözeltisinin kolonda kalma süresine bağlı olarak, inversiyon sıcaklıkla ve temas süresiyle artmaktadır. Ortamda buna bağlı olarak pH, polarizasyon, sakaroz, renk ve bulanıklık değerleri düşmektedir. Çok düşük miktarda yan ürünlerin oluşması (organik asit vb.), ortamda demineralizasyondan kalan iyonların reçinede tutunması gibi etkilerden dolayı iletkenlik ve iletkenlik kül değerlerinin arttığı, glikoz, fruktoz miktarlarının artmasına ve sıcaklığa bağlı olarak HMF 'in arttığı gözlenmiştir. Dowex – 50 W reçinesindeki çalışmalarda olduğu gibi kapalı sistemde yapıldığından Bx hiçbir koşulda değişmemiştir (Şekil 6.5).



Şekil 6.6. 35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 100 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; **a**) y-t (zaman) **b**) ln y - t (zaman) Değerleri

Lewatit S 100 kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan hız çalışmalarına baktığımızda yine Dowex 50 W ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi, demineralize sakarozun reçine ile temasında polarizasyon değerlerinin düşmesine bağlı olarak, y ve ln y değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, sakaroz molekül hızları arttığından reçine ile yüzeyde temasın artmasıyla polarizasyon değerlerinin sayısal olarak düştüğünden y ve ln y değerlerinin yine arttığı, ve bundan dolayı reaksiyon hızının, reçine ile temas süresince ve sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmüştür.

6.1.4. Lewatit S 2328 (H⁺ Form) ile Yapılan İncersiyon alışmaları

Lewatit S 2328 (H⁺ Form) reçinesi kolona doldurulup, Tablo 5.4 'e göre % 5 'lik HCl ile muamele edildikten sonra ile 35, 45 ve 55 °C yapılan çalışmalar sonucu elde edilen ürün analiz sonuçları (ICUMSA) 'ya göre Şekil 6.7 ve 6.8 'de gösterilmiştir.

6.1.4. a) 35 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması

Tablo 6.28. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (μS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0
10	5,98	59,25	34,77	2,7	0,036	0,068	0,02
20	5,80	59,12	19,85	3,7	0,033	0,063	0,039
30	5,52	59,08	12,30	4,0	0,030	0,056	0,059
40	5,46	59,02	10,31	4,2	0,027	0,048	0,079
50	5,36	58,98	8,84	4,3	0,024	0,042	0,099
60	5,32	58,96	7,40	4,5	0,018	0,035	0,118

Tablo 6.29. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	31,37	0,0014	12	10	3,84	68,82	15,93	15,25
20	50,68	0,0019	11	9	7,49	49,62	25,73	24,64
30	60,48	0,0021	10	8	11,33	39,88	30,71	29,41
40	63,06	0,0022	9	7	15,17	37,32	32,02	30,66
50	64,96	0,0023	8	6	19,01	35,43	32,98	31,59
60	66,84	0,0024	6	5	22,66	33,56	33,94	32,50

Tablo 6.30. 35 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,47	2,04	2,54	2,72	2,87	3,03	0,0226
ln y	0,00	0,38	0,71	0,93	1,00	1,05	1,11	

6.1.4. b) 45 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışması

Tablo 6.31. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	5,40	59,15	29,74	3,5	0,034	0,064	0,047
20	5,24	58,98	16,30	4,2	0,030	0,056	0,094
30	4,96	58,92	8,07	4,6	0,027	0,050	0,141
40	4,89	58,88	0,18	4,9	0,024	0,042	0,188
50	4,77	58,87	- 2,63	5,1	0,023	0,036	0,235
60	4,73	58,84	- 3,15	5,3	0,016	0,028	0,282

Tablo 6.32. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	37,84	0,0018	11	10	9,02	62,39	19,21	18,40
20	55,24	0,0022	10	8	18,05	45,09	28,05	26,86
30	65,96	0,0024	9	7	27,07	34,44	33,49	32,07
40	76,26	0,0026	8	6	36,10	24,20	38,72	37,08
50	79,92	0,0027	7	5	45,12	20,56	40,58	38,86
60	80,60	0,0028	5	4	54,14	19,88	40,93	39,19

Tablo 6.33. 45 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,62	2,25	2,95	24,21	4,97	5,14	0,0318
ln y	0,00	0,48	0,81	1,08	1,44	1,60	1,64	

6.1.4. c) 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması

Tablo 6.34. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S/cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	4,75	59,06	24,71	3,8	0,032	0,058	0,074
20	4,55	58,74	6,36	4,6	0,027	0,048	0,149
30	4,27	58,64	-2,28	4,8	0,024	0,042	0,223
40	4,20	58,62	-9,72	5,0	0,021	0,036	0,298
50	4,01	58,60	-12,38	5,3	0,018	0,032	0,372
60	3,96	58,58	-13,65	5,5	0,012	0,021	0,446

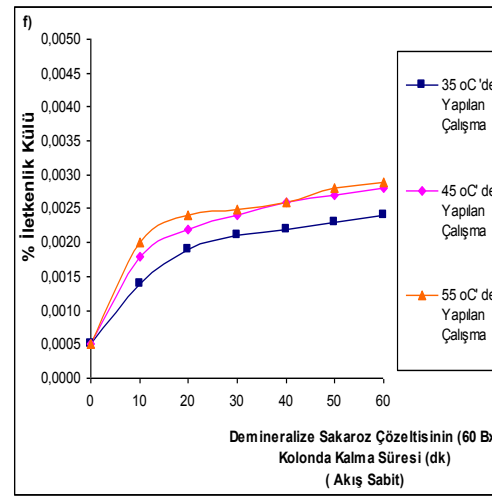
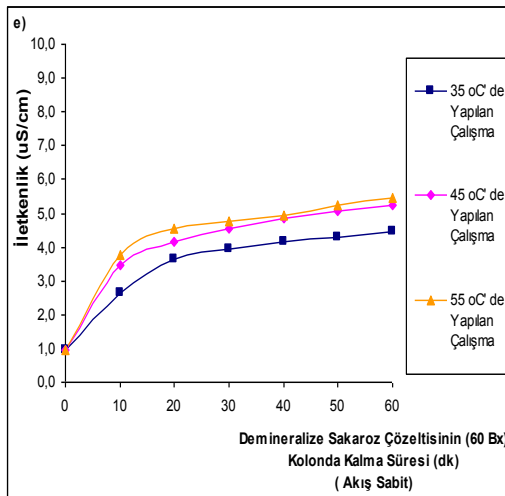
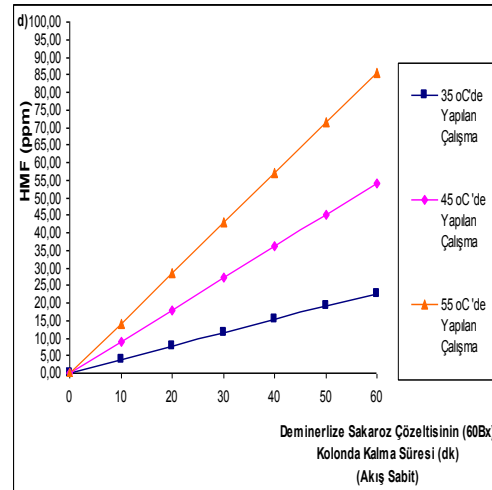
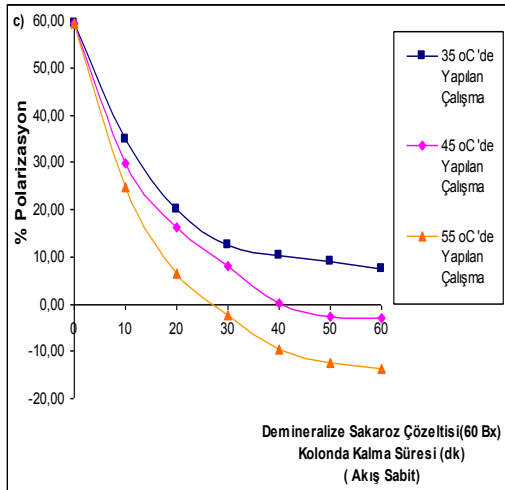
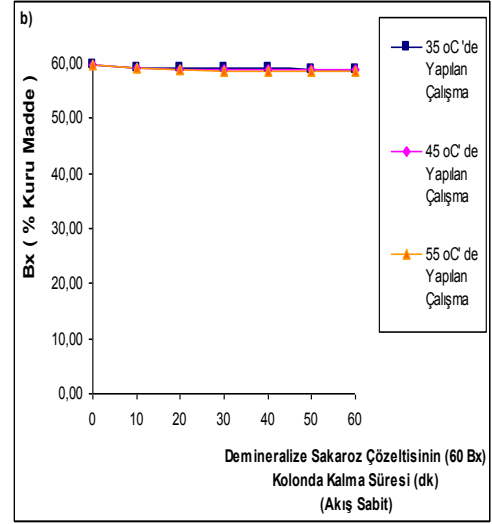
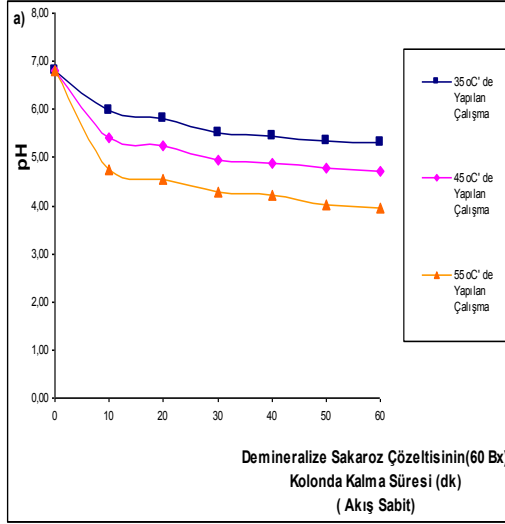
Tablo 6.35. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

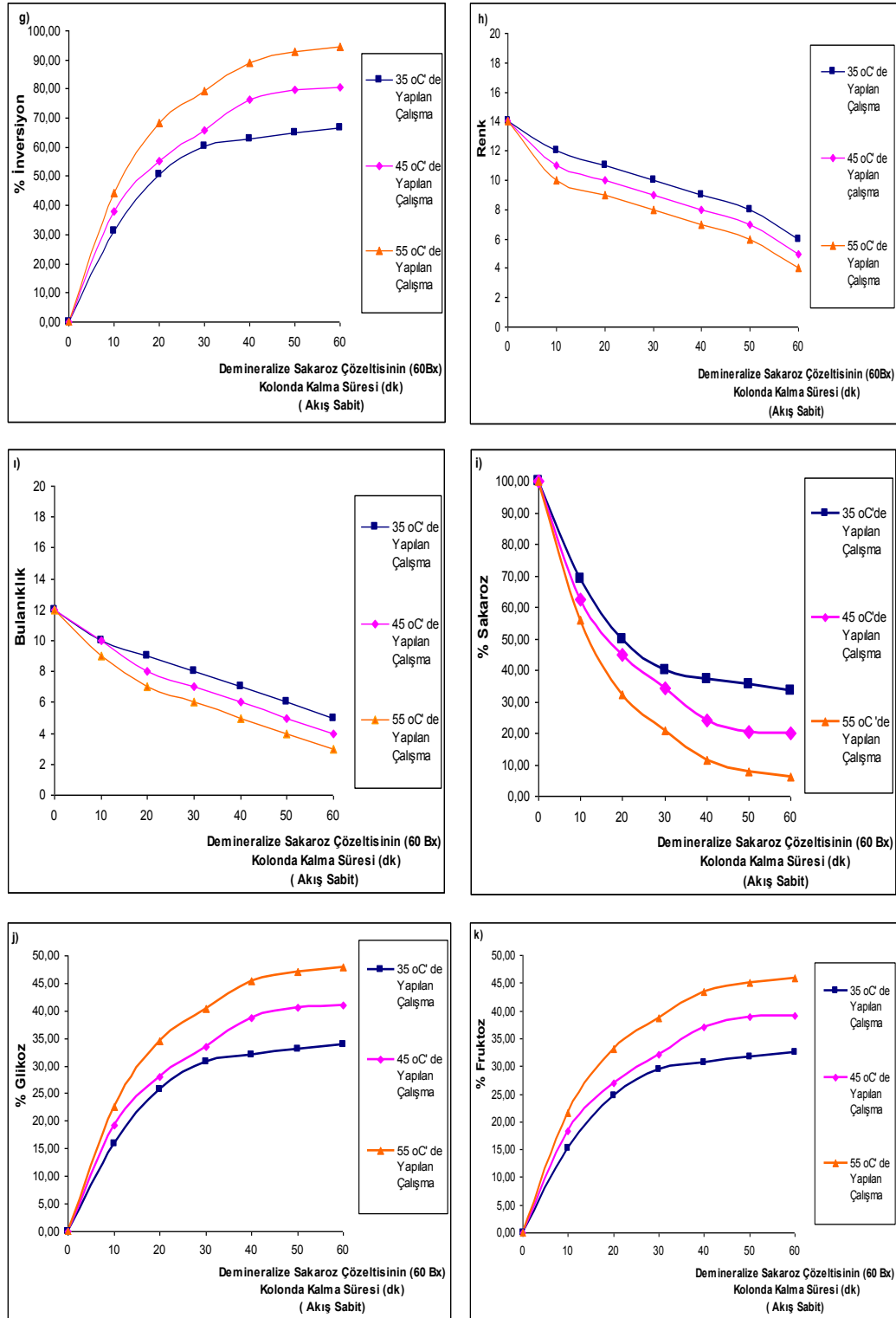
Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	44,32	0,002	10	9	14,21	55,95	22,50	21,55
20	68,16	0,0024	9	7	28,61	32,25	34,61	33,14
30	79,48	0,0025	8	6	42,82	21,00	40,36	38,65
40	89,24	0,0026	7	5	57,22	11,30	45,31	43,39
50	92,73	0,0028	6	4	71,42	7,83	47,09	45,09
60	94,40	0,0029	4	3	85,63	6,17	47,93	45,90

Tablo 6.36. 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,81	3,16	4,86	9,08	13,16	16,75	0,0508
ln y	0,00	0,59	1,15	1,58	2,21	2,58	2,82	

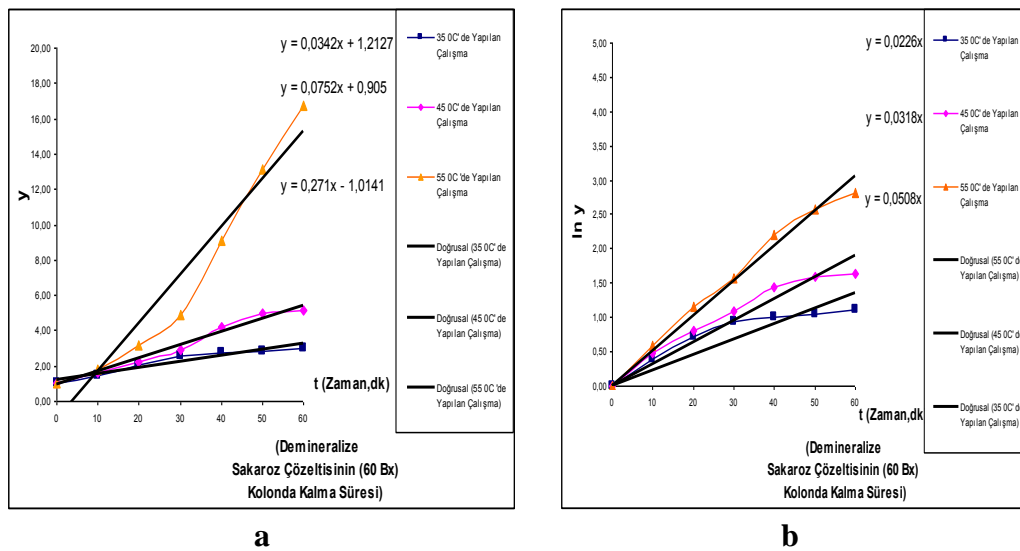
6.1.4. d) Lewatit S 2328 (H⁺ Form) ile Yapılan İncersiyu alışmalarının Değerlendirilmesi





Şekil 6.7. 35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 2328 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH , b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Sakaroz, k) % Glikoz, l) % Fruktoz Değerleri

Lewatit S 2328 (H^+ Form) kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan çalışmalarda; demineralize sakaroz çözeltisinin reçine ile temasına ve sıcaklığa bağlı olarak Amberlite IR-120 (H^+ Form) reçinesi ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi, inversiyonun sıcaklıkla ve kolonda kalma süresinin arttığı bulunmuştur. Ortamda buna bağlı olarak pH, polarizasyon, sakaroz, renk ve bulanıklık değerleri düşmektedir. Çok düşük miktarda yan ürünlerin oluşması (organik asit vb.), gibi etkilerle iletkenlik, iletkenlik kül değerlerinin arttığı, glikoz, fruktoz miktarlarının artmasıyla ve sıcaklığın etkisiyle, HMF 'in arttığı gözlenmiştir. Çalışma kapalı sistemde yapıldığından Amberlite IR-120 (H^+ Form) reçinesi ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi Bx hiçbir koşulda değişmemiştir (Şekil 6.7).

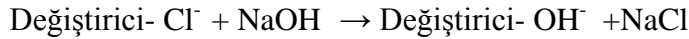


Şekil 6.8. 35, 45, 55 °C 'de Lewatit S 2328 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin İncersiyon Hızı için; **a**) y-t (zaman) **b**) ln y - t (zaman) Değerleri

Lewatit S 2328 (H^+ Form) kuvvetli katyonik reçinesi ile yapılan hız çalışmalarna baktığımızda Amberlite IR-120 (H^+ Form) ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi, demineralize sakarozun reçine ile temasında polarizasyon değerlerinin düşmesine bağlı olarak, y ve ln y değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, sakaroz molekül hızları arttığından dolayı reçine ile yüzeyde temasın artmasıyla polarizasyon değerlerinin sayısal olarak düştüğünden y ve ln y değerlerinin yine arttığı ve buna bağlı olarak reaksiyon hızının, reçine ile temas süresince ve sıcaklığın artmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

6.1.5. Lewatit M 500 (OH⁻ Form) ile Yapılan İncersiyon alışmaları

Lewatit M 500 (Cl⁻ Form) reçenesi kolona doldurulur. Daha sonra Lewatit M 500 (Cl⁻ Form) reenesinden 0,1 M NaOH (100 mL) geçirilerek, aşağıdaki reaksiyona göre;



Lewatit M 500 (OH⁻ Form) haline getirilir. Lewatit M 500 (OH⁻ Form) reçenesi, Tablo 5.4 'e göre % 5 'lik NaOH ile hazırlandıktan sonra 35, 45 ve 55 °C yapılan incersiyon çalışmaları için elde edilen ürün analiz sonuçları (ICUMSA) 'ya göre Şekil 6.9 ve 6. 10 'da gösterilmiştir.

6.1.5. a) 35 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması

Tablo 6.37. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (μS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0
10	6,60	59,72	58,93	2,4	0,039	0,075	0,002
20	6,51	59,64	58,19	3,0	0,034	0,067	0,006
30	6,40	59,57	57,67	3,3	0,030	0,062	0,010
40	6,36	59,49	57,35	3,7	0,024	0,051	0,013
50	6,28	59,43	57,13	4,0	0,021	0,046	0,015
60	6,23	59,39	57,07	4,3	0,018	0,039	0,016

Tablo 6.38. 35 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	0,63	0,0012	13	11	0,38	99,37	0,32	0,31
20	1,48	0,0016	11	11	1,15	98,53	0,75	0,72
30	2,06	0,0017	10	10	1,92	97,95	1,05	1,00
40	2,37	0,0019	8	9	2,50	97,64	1,20	1,15
50	2,58	0,0021	7	8	2,88	97,44	1,31	1,25
60	2,61	0,0023	6	7	3,07	97,41	1,33	1,27

Tablo 6.39. 35 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,01	1,02	1,03	1,03	1,03	1,03	0,0006
ln y	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	

6.1.5. b) 45 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması**Tablo 6.40.** 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx	% Polarizasyon	Numune İletkenlik (µS/cm)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	6,52	59,66	57,73	3,0	0,030	0,064	0,007
20	6,41	59,57	56,25	3,5	0,024	0,054	0,015
30	6,36	59,49	55,32	3,7	0,020	0,045	0,020
40	6,28	59,42	54,54	4,0	0,016	0,042	0,026
50	6,17	59,36	54,25	4,2	0,012	0,036	0,031
60	6,14	59,31	54,05	4,4	0,009	0,028	0,036

Tablo 6.41. 45 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	2,10	0,0016	10	11	1,34	97,91	1,07	1,02
20	3,89	0,0018	8	10	2,88	96,13	1,98	1,89
30	5,00	0,0019	6	9	3,84	95,03	2,54	2,43
40	5,92	0,0021	5	9	4,99	94,12	3,01	2,88
50	6,23	0,0022	4	8	5,95	93,81	3,16	3,03
60	6,42	0,0023	3	6	6,91	93,62	3,26	3,12

Tablo 6.42. 45 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,02	1,04	1,06	1,07	1,07	1,08	0,0015
ln y	0,00	0,02	0,04	0,06	0,07	0,07	0,07	

6.1.5. c) 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışması

Tablo 6.43. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak Değişen Parametreler

Kalma Süresi (dk)	pH	Bx % (Kuru Madde)	% Polarizasyon	Numune İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Renk (Abs)	Bulanıklık (Abs)	HMF (Abs)
0	6,80	59,81	59,50	1,0	0,042	0,080	0,000
10	6,15	59,61	57,13	3,3	0,027	0,061	0,01
20	5,94	59,52	54,89	3,8	0,024	0,055	0,019
30	5,66	59,44	52,33	3,9	0,018	0,045	0,027
40	5,58	59,38	51,08	4,1	0,012	0,036	0,037
50	5,48	59,32	50,72	4,3	0,009	0,030	0,043
60	5,41	59,28	50,57	4,5	0,006	0,022	0,047

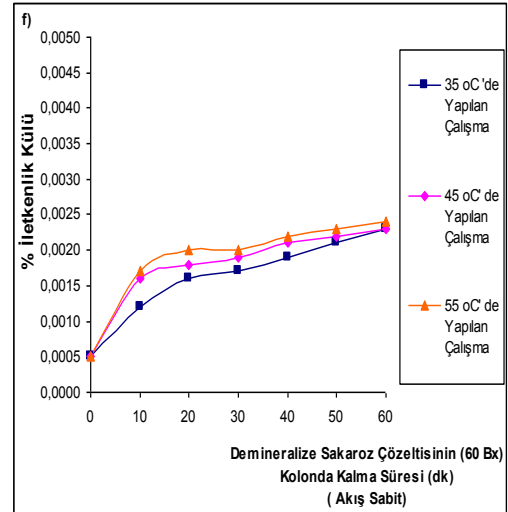
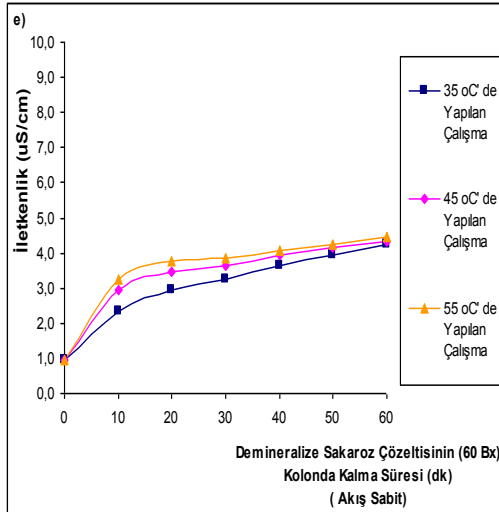
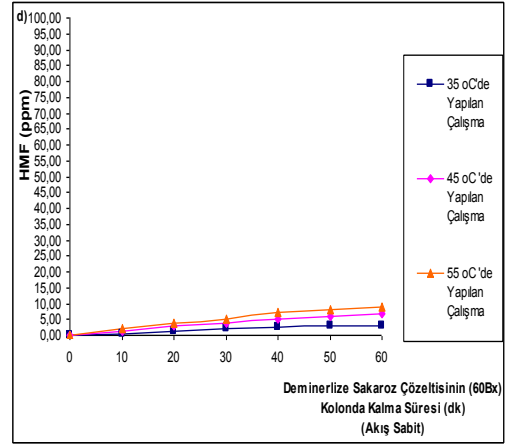
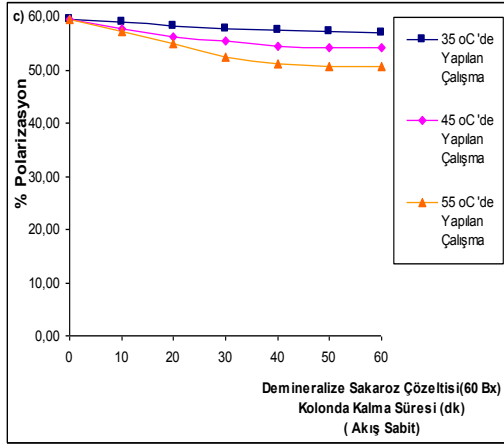
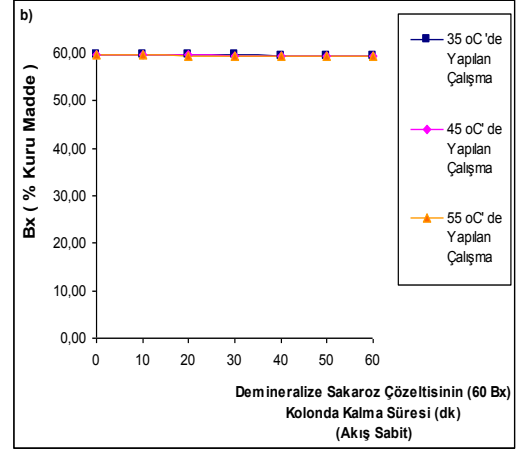
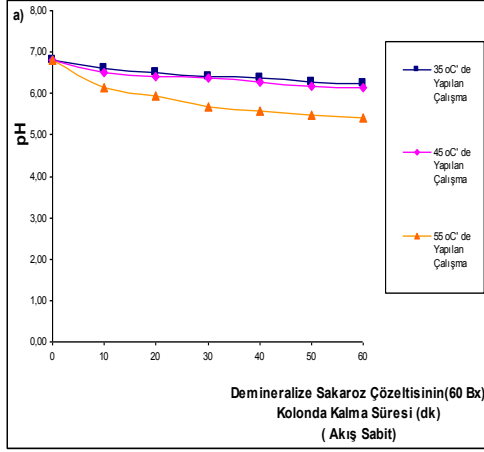
Tablo 6.44. 55 °C 'de Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak İncersiyon Parametrelerinin İncelenmesi

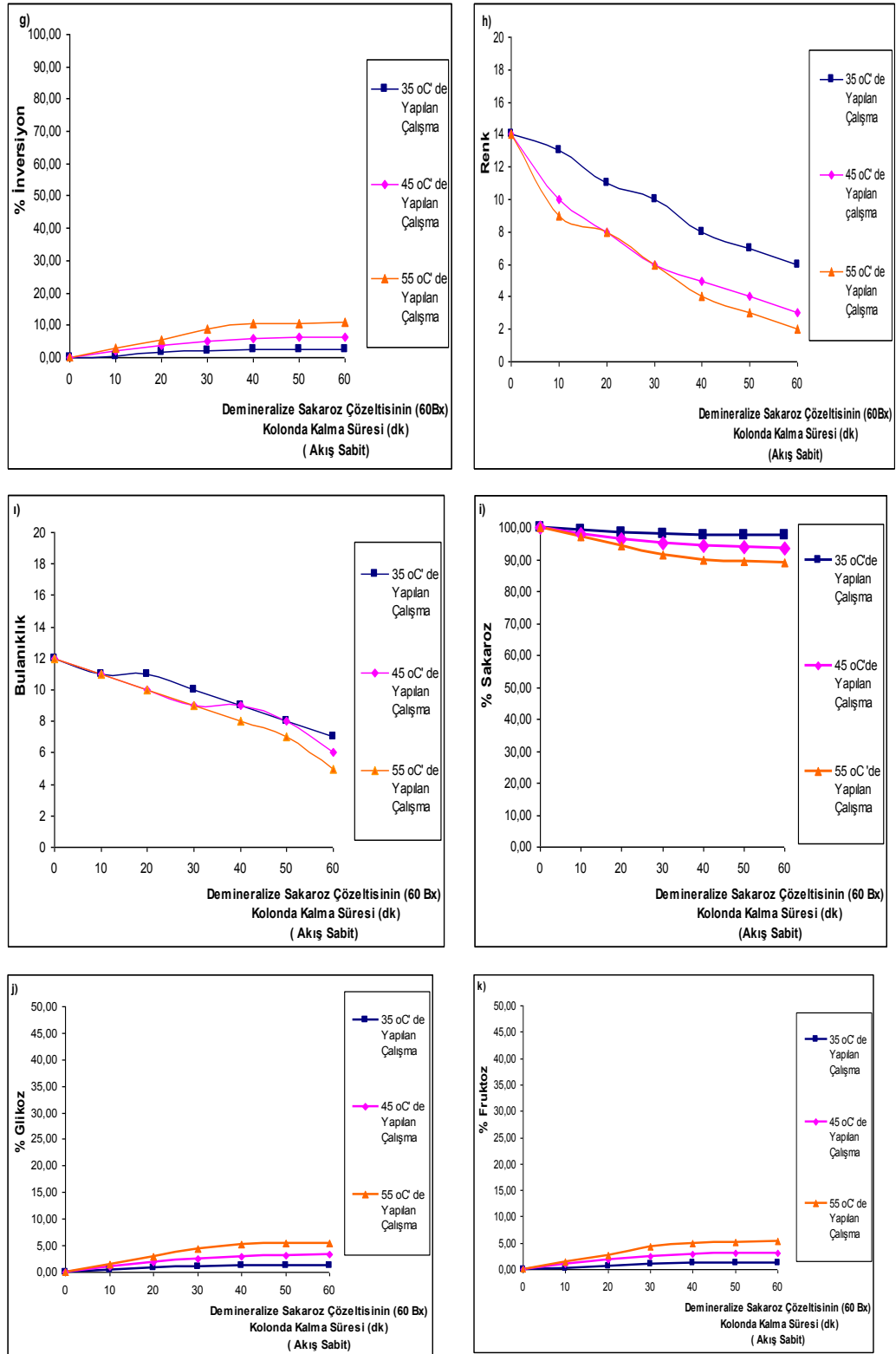
Kalma Süresi (dk)	% İncersiyon	% İletkenlik Külü	IU ₄₂₀ Renk	IU ₄₂₀ Bulanıklık	HMF (ppm)	% Sakaroz	% Glikoz	% Fruktoz
0	0,00	0,0005	14	12	0,00	100,00	0,00	0,00
10	2,81	0,0017	9	11	1,92	97,21	1,43	1,37
20	5,59	0,0020	8	10	3,65	94,44	2,84	2,72
30	8,80	0,0020	6	9	5,18	91,25	4,47	4,28
40	10,36	0,0022	4	8	7,10	89,70	5,26	5,04
50	10,75	0,0023	3	7	8,26	89,31	5,46	5,23
60	10,90	0,0024	2	5	9,02	89,17	5,53	5,30

Tablo 6.45. 55 °C 'de Yapılan İncersiyon alışmasında Reaksiyon Hızı

Kalma Süresi (dk) →	0	10	20	30	40	50	60	Reaksiyon Hızı (k, dk ⁻¹)
y	1,00	1,03	1,06	1,10	1,12	1,13	1,13	0,0025
ln y	0,00	0,03	0,06	0,10	0,11	0,12	0,12	

6.1.5. d) Lewatit M 500 (OH⁻ Form) ile Yapılan İncersiyon Çalışmalarının Değerlendirilmesi





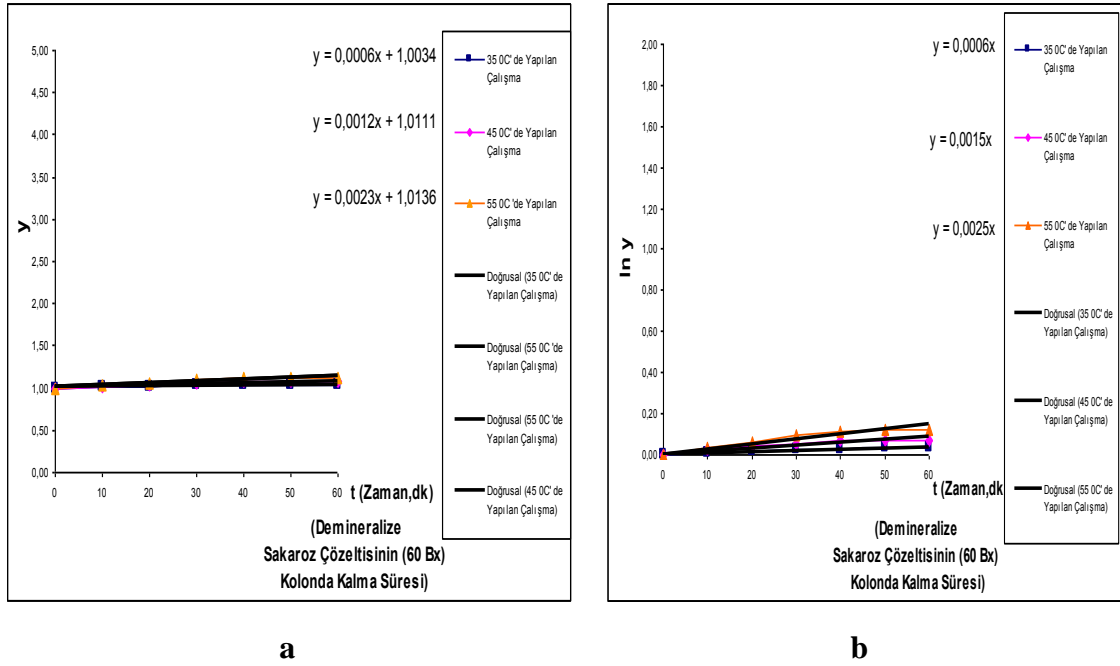
Şekil 6.9. 35, 45, 55 °C 'de Lewatit M 500 ile Yapılan Demineralize Sakaroz Çözeltisinin Kolonda Kalma Süresine Bağlı Olarak a) pH , b) Bx , c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Sakaroz, j) % Glikoz, k) % Fruktoz Değerleri

Lewatit M 500 (OH⁻ Form) kuvvetli anyonik reçinesi ile yapılan çalışmalarda; demineralize sakaroz çözeltisinin kolonda kalma süresine bağlı olarak reçinede bulunan hidroksil uçlar sayesinde sakarozdaki glikozit bağının kırılması zorlaşmıştır. Ortamda inversiyon esnasında oluşan yan ürünlerin oluşumunun daha fazla olduğu (organik asitler (laktik asit vb.) gibi) görülmektedir.

Demineralizasyondan sonra kalan iyonlarla (anyonları tutması, katyonların kalması) yerdeğiştirmesinden dolayı (renk yapıcı iyonları, askıda katı maddeleri az tutabildiği, gibi); pH 'ın çok az düştüğü, buna bağlı olarak iletkenlik ve iletkenlik kül değerlerinin yükseldiği görülmüştür.

İnversiyonun çok az oluşması dolayısıyla glikoz ve fruktoz miktarının çok az oluşup, ortamda sakarozun fazla kalmasına sebep olmuştur. Reçinede renk yapıcı iyonların ve elektrostatik çekimle askıda kalan maddelerin tutunmasının dolayı da renk ve bulanıklık değerlerinin düştüğü gözlenmiştir. İnversiyonun azalmasıyla polarize ışığın çevrilmesinin az olmasından dolayı fruktoz (polarize ışığı sola çevirir) oluşumuna bağlı olarak, polarizasyonda değişikliğin azaldığı, kararsız yapısından dolayı da fruktozun HMF 'e dönüşümünün çok az olduğu sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın artmasıyla da sakaroz moleküllerinin hızları artacağı düşünüldüğünde, reçine ile temas etmesi daha fazla olacağı beklenir. Böylelikle sıcaklık arttıkça parametrelerin sayısal değerlerinin artması, polarizasyon, pH, renk, bulanıklık, sakaroz miktarlarının düşmesi beklenen bir sonuç olmuştur. Ancak kuvvetli anyonik reçine olduğundan bu değişimin çok az olduğu görülmüştür. Parametrelerdeki değişikliğin çok az olması ortamda enolizasyonun veya oluşan organik asit parçalanmalarından dolayı olduğu sonucu çıkarılmıştır. Kapalı bir sistemde çalışmalar yapıldığından Bx hiçbir koşulda değişmemiştir.

Lewatit M 500 (OH⁻ Form) kuvvetli anyonik reçinesi ile yapılan inversiyon çalışmalara baktığımızda katalizör olarak sakaroz hidrolizinde uygun bir reçine olmadığı, değişimlerin önemsenmeyecek kadar düşük olduğundan sıcaklığın artmasının ve sakarozun parçalanmaya uğradığı (küçük organik zayıf asitlere) düşünebiliriz. Başka bir ifadeyle, kuvvetli anyonik reçinenin sakaroz inversiyonunda, sıcaklığın katalizör reçine yerine geçerek, değişimleri meydana getirmede etkin bir rol oynadığını söyleyebiliriz.

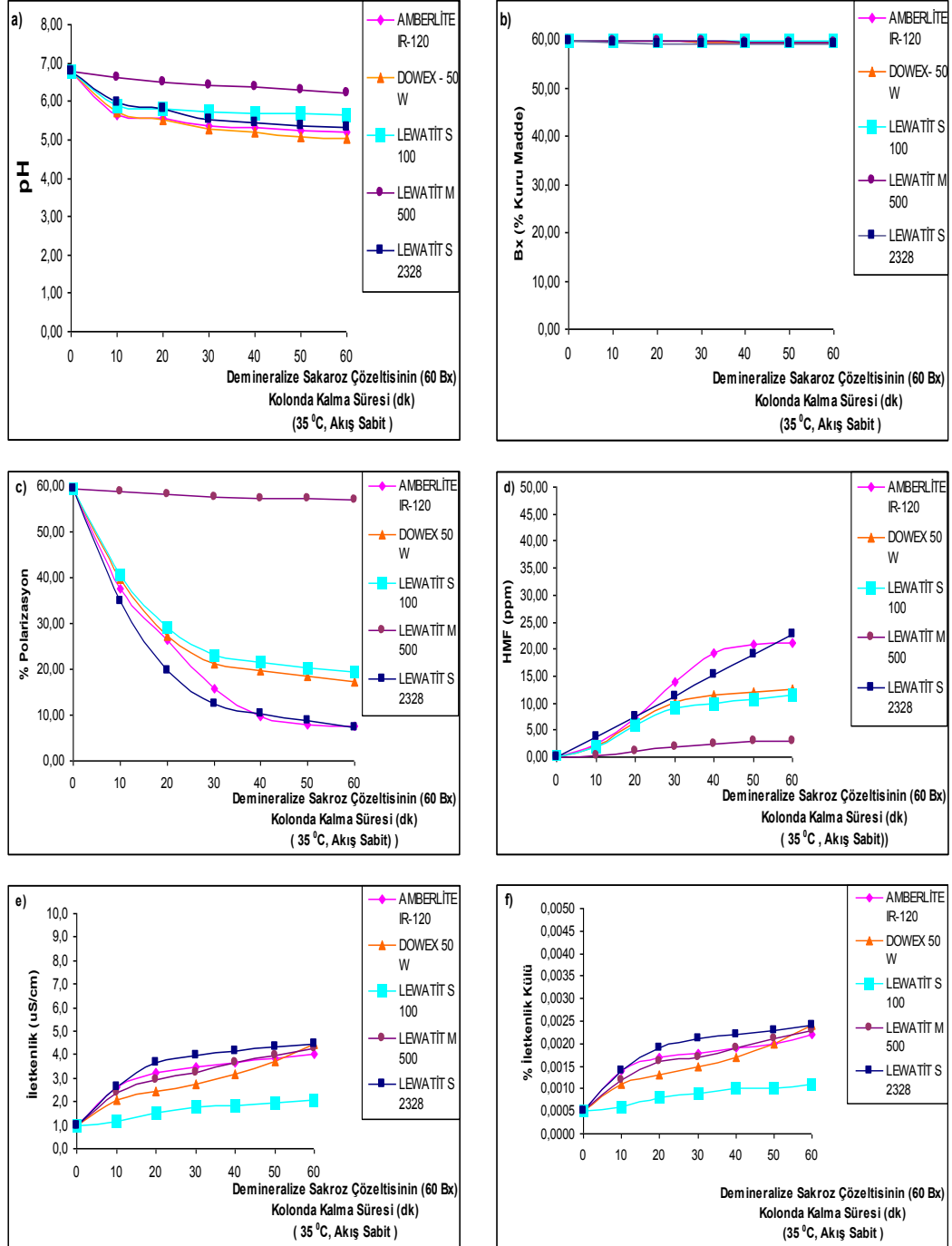


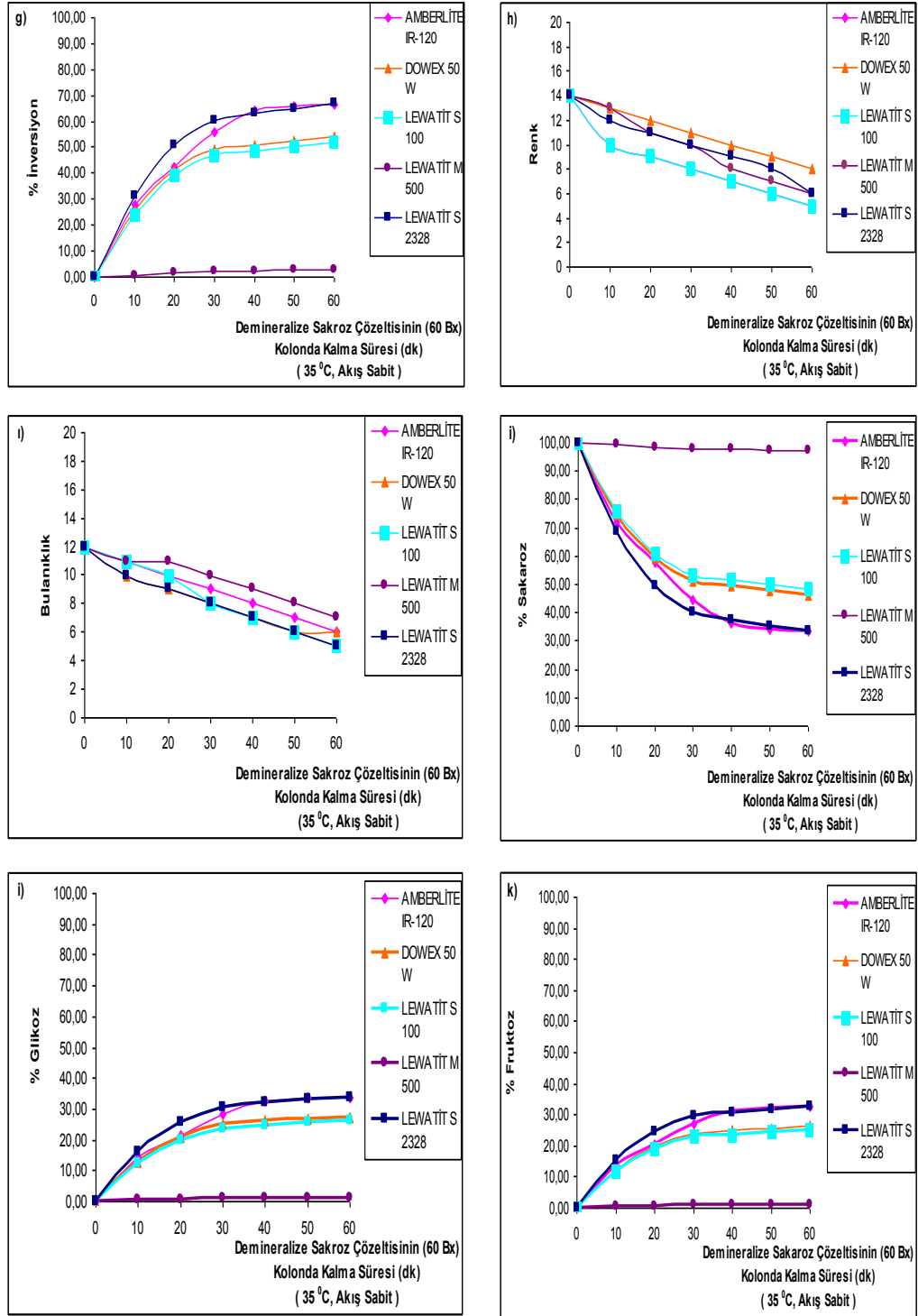
Şekil 6.10. 35, 45, 55 °C ‘de Lewatit M 500 ile Yapılan Deminerale Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; **a)** y-t (zaman) **b)** ln y - t (zaman) Değerleri

Lewatit M 500 (OH⁻ Form) kuvvetli anyonik reçinesi ile yapılan hız çalışmalarına baktığımızda, deminerale sakarozun reçine ile temasında polarizasyon değerlerinin çok az düşmesine bağlı olarak, y ve ln y değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, sakaroz molekül hızları arttığından reçine ile temasla polarizasyon değerlerinin sayısal olarak düştüğünden y ve ln y değerlerinin yine arttığı dolayısıyla reaksiyon hızının reçine ile temas süresince ve sıcaklığın artmasıyla arttığı tespit edilmiştir. Ancak inversiyonun düşük olması buna bağlı olarak polarizasyon değerindeki değişimlerin çok düşük olması reaksiyon hızlarının çok az olmasına sebep olmuştur.

6.2. İyon Değişirici Reçineleri Katalizör Olarak Kullanarak Sakaroz İncersiyonu Çalışmalarının Karşılaştırılması

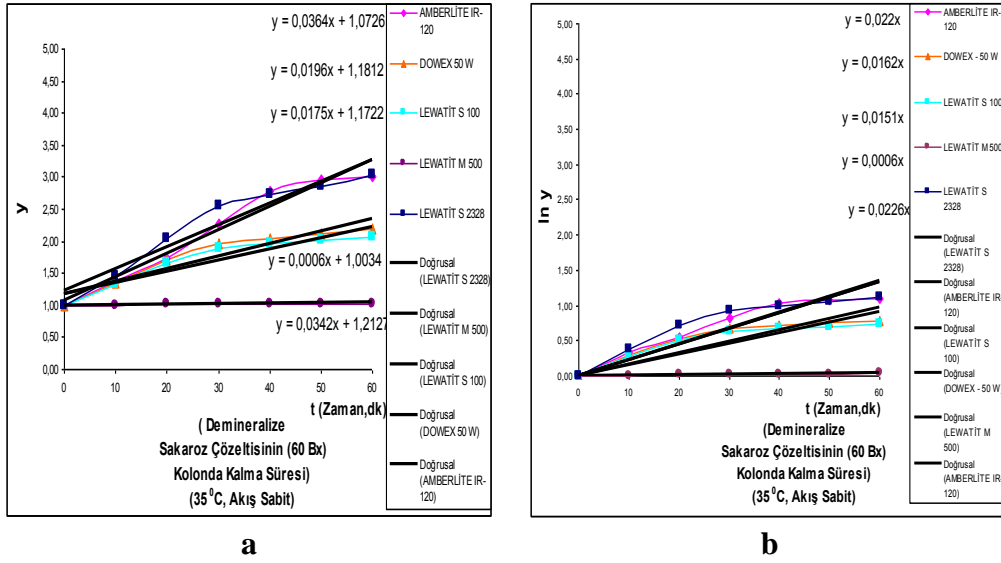
6.2.1. 35 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması





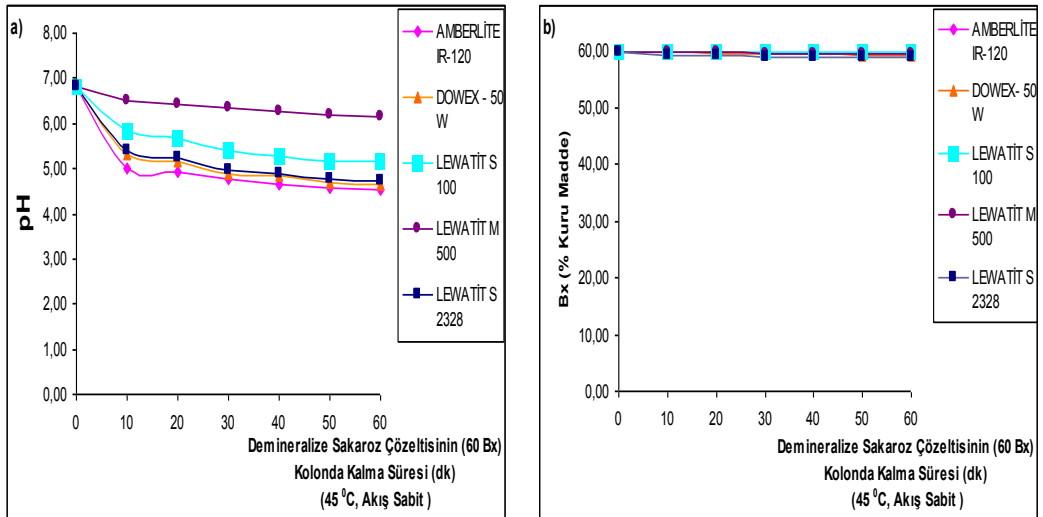
Şekil 6.11. 35 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin Kolonda Kalma Süresi-

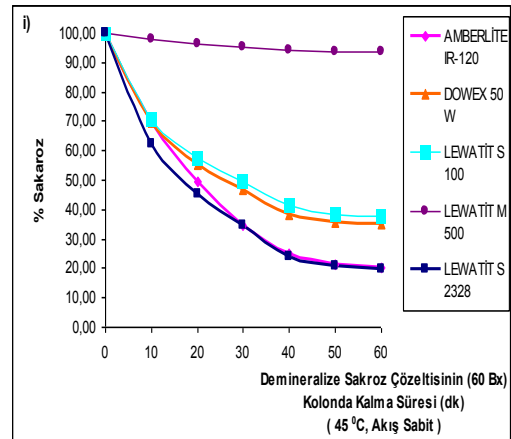
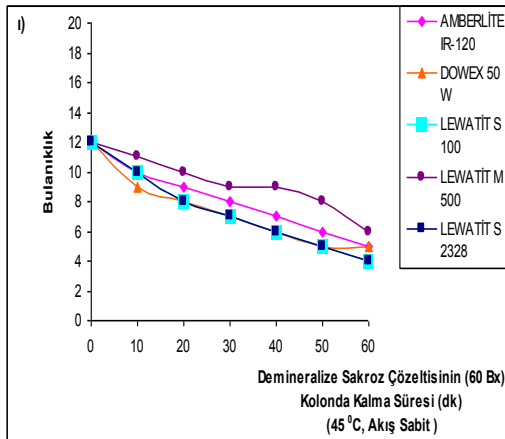
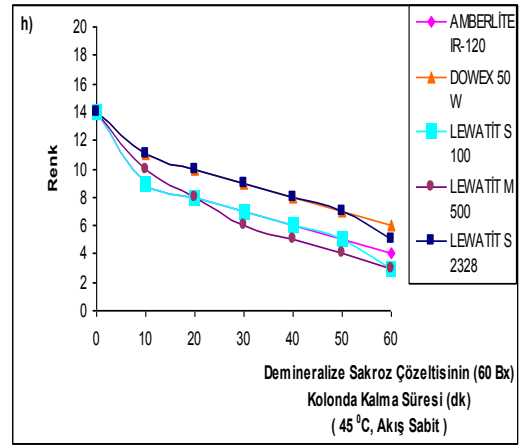
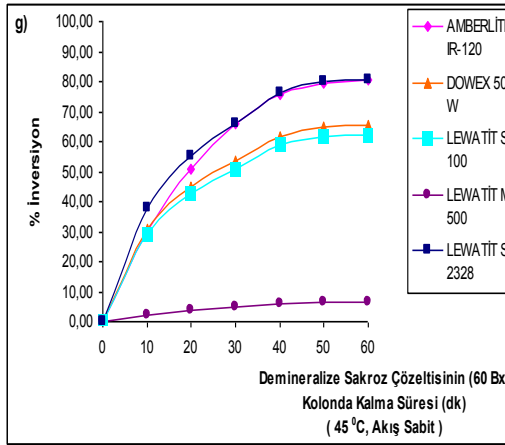
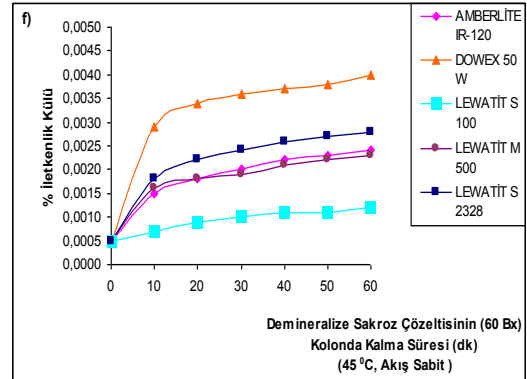
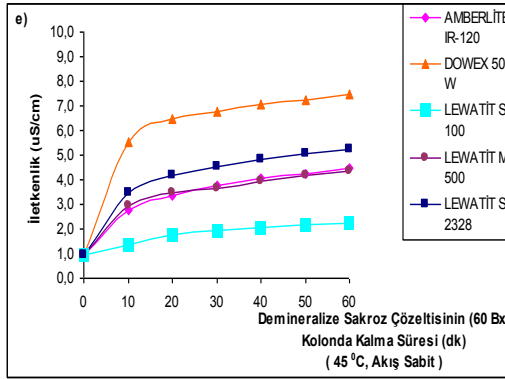
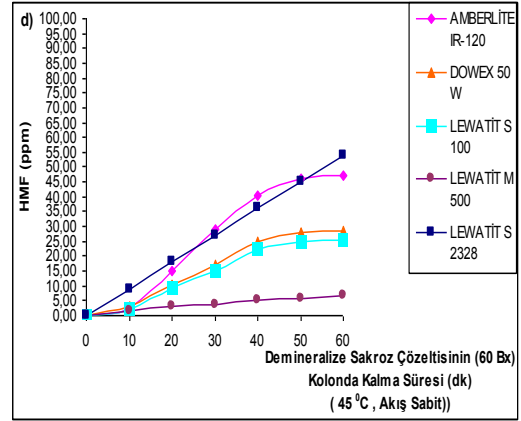
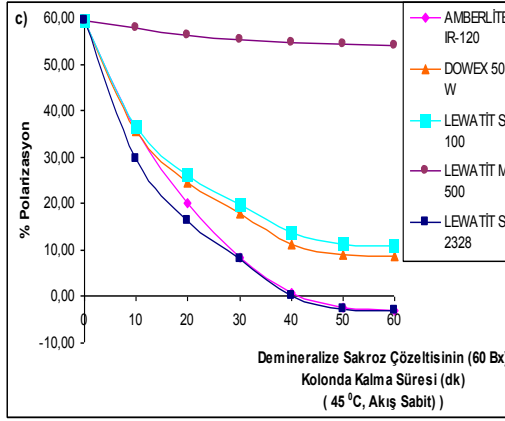
- a)** pH , **b)** Bx (Kuru Madde), **c)** % Polarizasyon, **d)** HMF, **e)** İletkenlik, **f)** İletkenlik Külü, **g)** % İnverson, **h)** Renk, **i)** Bulanıklık, **j)** % Sakaroz, **k)** % Glikoz, **l)** % Fruktoz İlişkilerinin Karşılaştırılması

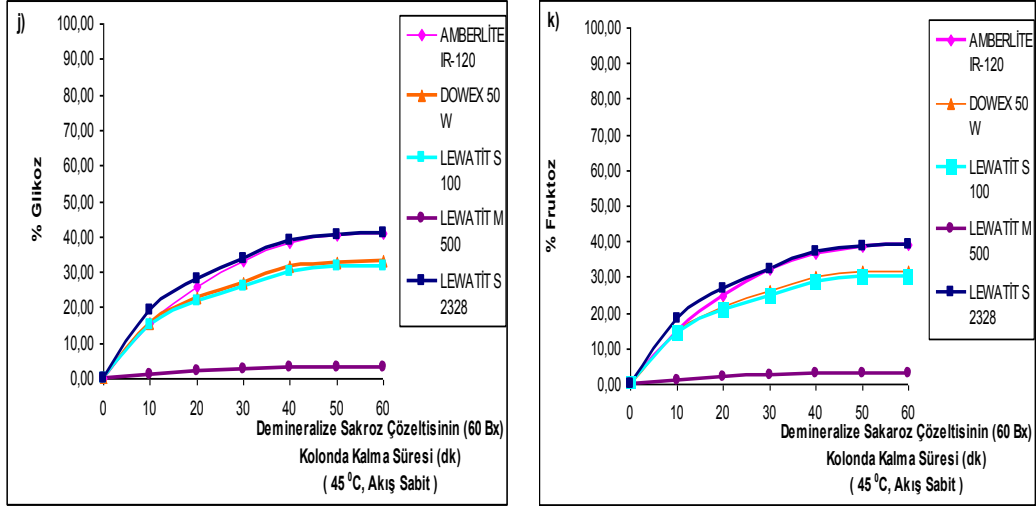


Şekil 6.12. 35 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Deminerale Sakaroz Çözeltisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y-t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması

6.2.2. 45 °C 'de Yapılan İnversiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması

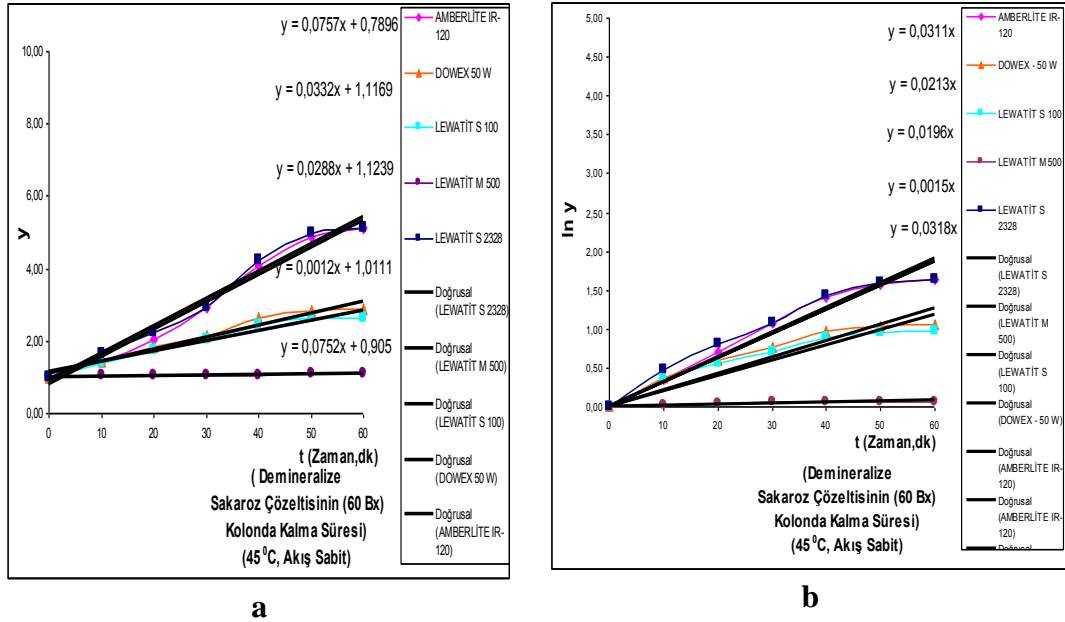






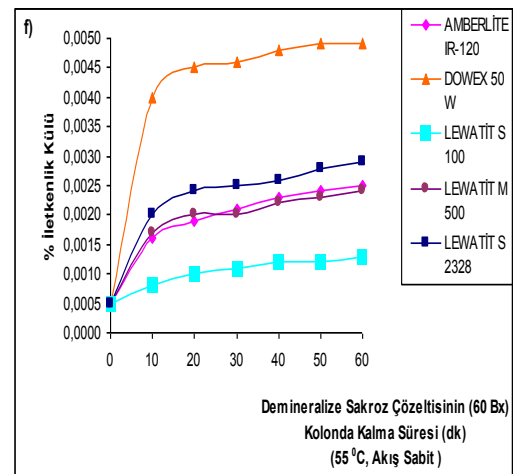
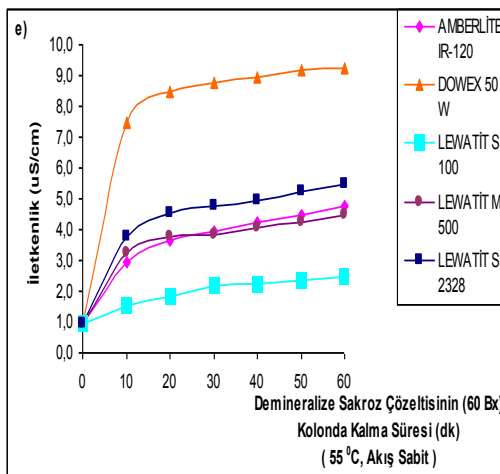
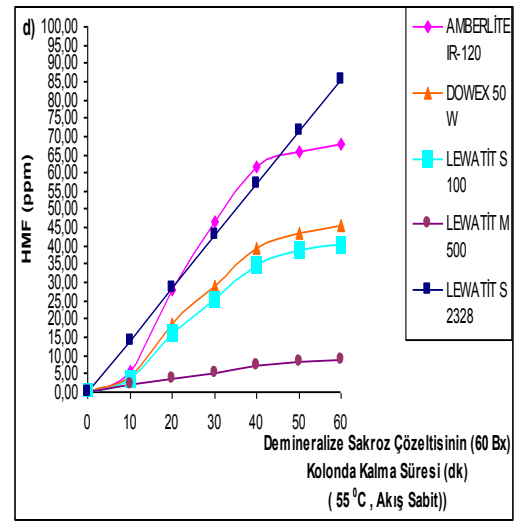
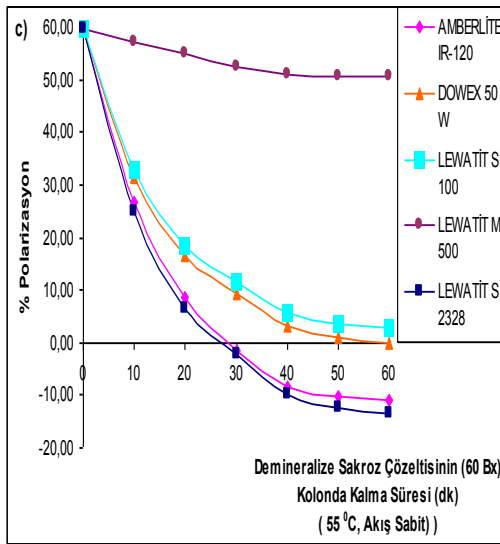
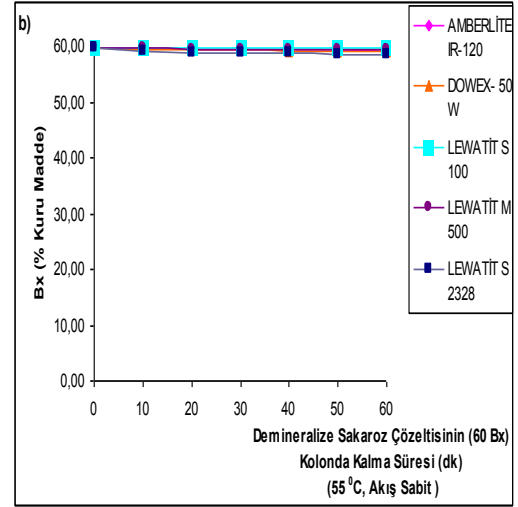
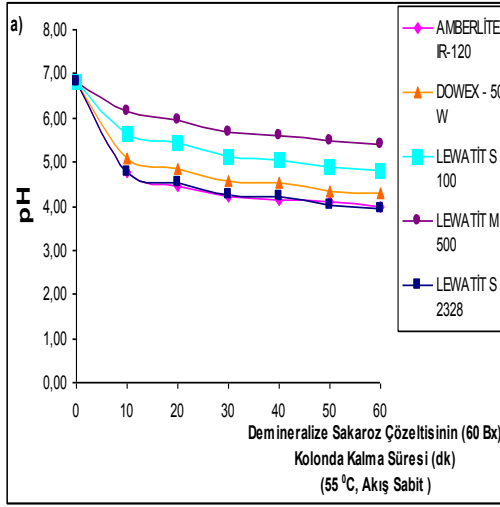
Şekil 6.13. 45 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin Kolonda Kalma Süresi-

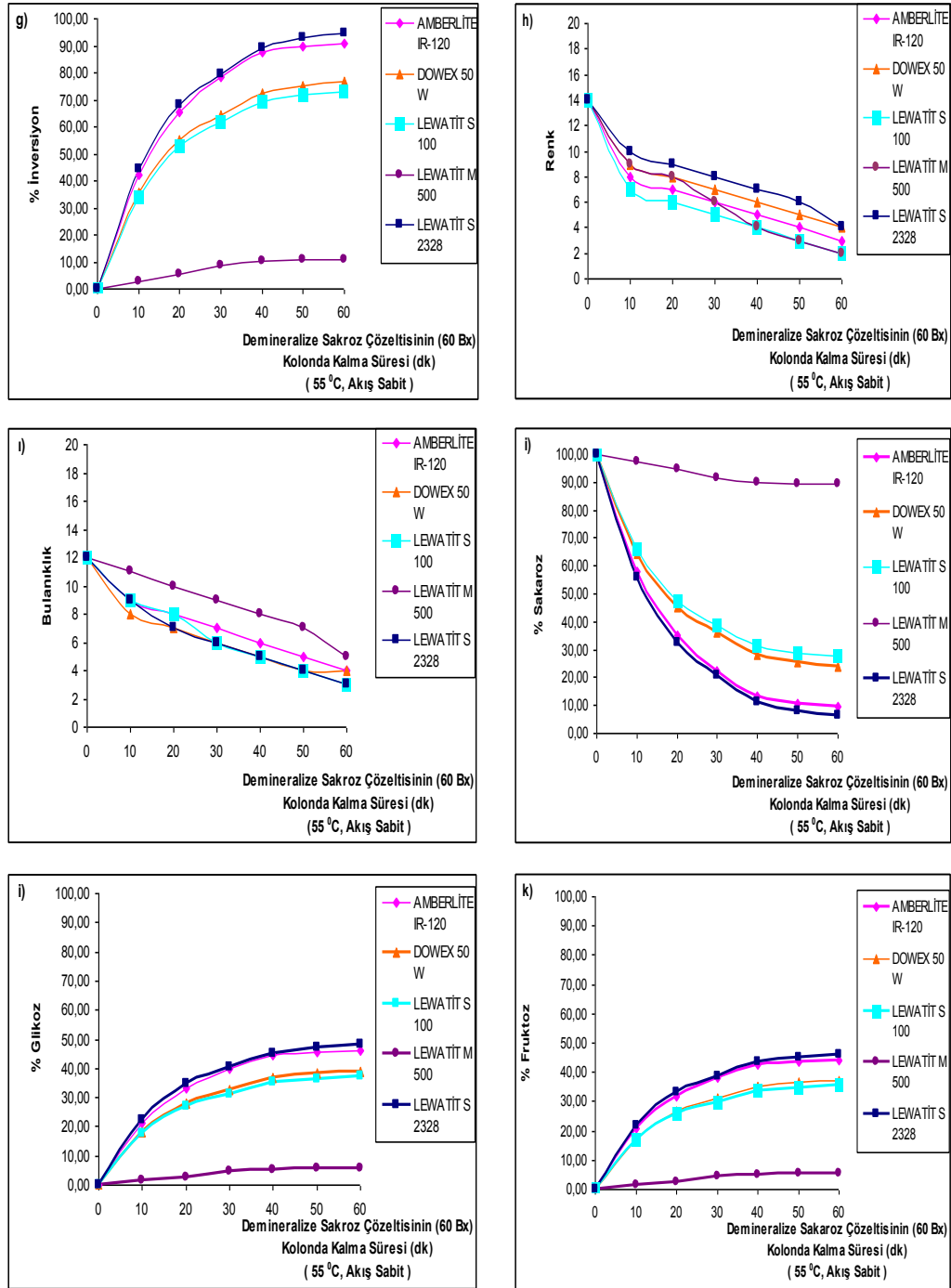
- a) pH , b) Bx (Kuru Madde), c) % Polarizasyon, d) HMF, e) İletkenlik, f) İletkenlik Külü, g) % İnversiyon, h) Renk, i) Bulanıklık, j) % Glikoz, k) % Fruktöz İlişkilerinin Karşılaştırılması



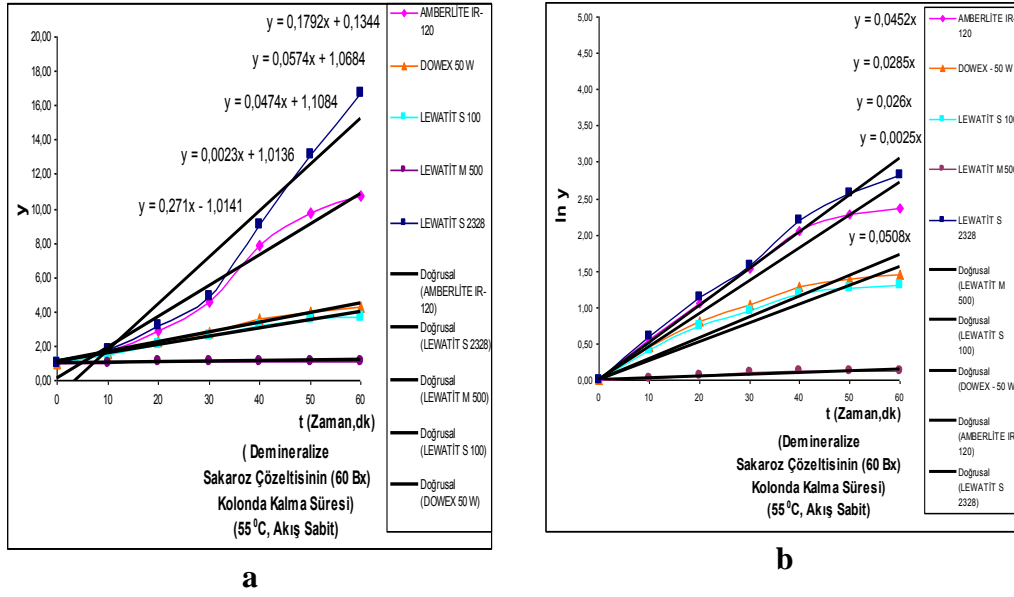
Şekil 6.14. 45 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin İnversiyon Hızı için; a) y-t (zaman) b) ln y -t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması

6.2.3. 55 °C 'de Yapılan İncersiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması





Şekil 6.15. 55 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin Kolonda Kalma Süresi-**a**) pH , **b**) Bx (Kuru Madde), **c**) % Polarizasyon, **d**) HMF, **e**) İletkenlik, **f**) İletkenlik Külü, **g**) % İversiyon, **h**) Renk, **i**) Bulanıklık, **j**) % Sakaroz, **k**) % Glikoz, **l**) % Fruktoz İlişkilerinin Karşılaştırılması



Şekil 6.16. 55 °C 'de Yapılan Çalışmalarda Demineralize Sakaroz Çözeltilisinin İnversiyon Hızı için; **a**) y-t (zaman) **b**) ln y -t (zaman) Grafiklerinin Karşılaştırılması

İyon değiştirici reçinelerle yapılan çalışmalarda elde edilen grafikler (Şekil 6.11, 6.13, 6.15) biraraya getirildiğinde kapalı sistemde gerçekleştirilen çalışmada reçine ile kolon sistemindeki temas süresince (kolonda kalma süresi) çalışılan sıcaklıklardaki inversiyon esnasında çözeltinin konsantrasyonunun değişmediği (Bx) değişimlerin çok küçük oranlarda kalmasından anlaşılmıştır. Bu durumun reçinelerin özelliklerinden (etkin kapasite, değiştirme kapasitesi, çap, yoğunluk, boyut, su tutma kapasitesi gibi) kaynaklandığı gözlenmiştir. Buna karşılık polarizasyon değerleri inversiyon oranı, kolonda kalma süresi ve sıcaklık artışı ile giderek azalarak sakaroz hidrolizi gerçekleşmiştir. Her bir kuvvetli katyonik reçine ile yapılan inversiyon çalışmalarında kolonda kalma süresi ile sıcaklık arttıkça inversiyon oranı, iletkenlik, % iletkenlik külü, HMF, reaksiyon hızı, glikoz ve fruktoz miktarlarının arttığı; polarizasyon, sakaroz miktarı, pH, renk, bulanıklık değerlerinde azaldığı gözlenmiştir. İnversiyon esnasında sakaroz reaksiyonunda aynı miktarda glikoz ve fruktoz miktarlarına parçalanmasına invert şekerde (kristallenemeyen glikoz-fruktoz karışımı) glikoz miktarının bir miktar daha fazla olduğu gözlenmiştir. Çünkü yapı itibariyle fruktoz, glikoza göre daha kararsız olduğundan HMF dönüşümüne katkısı büyük olduğu, inversiyon miktarı ile de arttığı gözlenmiştir.

Bir başka sonuç olarak, başlangıçta bulunan sakaroz çözeltisi için, renk ve bulanıklık değerleri; demineralizasyon ile bir miktar düşmüş, inversiyon esnasında kuvvetli katyonik, anyonik reçine ve sıcaklığın etkisi ile de azaldığı görülmüştür. Diğer bir etken ise, renk yapıcı etkilerin (iyonlar v.s) kuvvetli katyonik reçine tarafından tutularak ortamda azalmasıdır.

Yapılan kuvvetli katyonik reçinelerle inversiyon çalışmalarına baktığımızda ise performans olarak Lewatit S 2328 reçinesi ile ve Amberlite IR-120 reçinesi ile elde edilen inversiyon, pH, iletkenlik ve külü, HMF, konsantrasyon (Bx), polarizasyon, renk, bulanıklık, sakaroz, glikoz ve fruktoz değerleri diğer kuvvetli katyonik reçinelere göre daha verimli bir performans sergilemiştir. 35 °C 'de yüksek inversiyon değerlerine ulaşmıştır. Bunların içinde oluşumu istenmeyen HMF değerinin belirleyici bir parametre olarak, Amberlite IR-120 reçinesinde Lewatit S 2328 reçinesine göre daha iyi bir performans gösterdiği görülmektedir (Bakınız, EK-1 TS-12067 “İnvert Şeker Şurubu”, Nisan 1996, maksimum HMF: 25, inversiyon miktarı 50-96).

Lewatit S 100 ve Dowex 50 W kuvvetli katyonik reçinelerine baktığımızda ise daha yüksek sıcaklıkta istenilen değerler elde edildiği ve performans olarak Dowex 50-W reçinesinin, Lewatit S 100 reçinesine göre daha iyi sonuca ulaşıldığı gözlenmiştir. Lewatit M 500 kuvvetli anyonik reçine ile yapılan çalışmalarda ise istenilen performansa ulaşamadığı görülmüştür.

Reçinelerle yapılan hız çalışmaları bir araya getirildiğinde (Şekil 6.12, 6.14, 6.16) çalışmaların tümünde sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı gözlenmiştir. Reçineler içerisinde Amberlite IR-120 reçinesi ve Lewatit S 2328 yapılan çalışmaların yakın reaksiyon hızlarına ulaştığı, diğer reçinelere göre her çalışma sıcaklığında yüksek hız değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Lewatit S 2328 'in daha fazla reaksiyon hız değerine sahiptir ve yine aynı şekilde Dowex -50 W 'nin Lewatit S 100 'e göre yüksek hız değerinde olduğu bulunmuştur. Lewatit M 500 reçinesiyle yapılan çalışmalarda ise reaksiyon hızı en düşük değerine ulaştığı bulunmuştur.

İnversiyon oranı ve sıcaklığın yükselmesi reaksiyon hızlarında belirleyici bir rol oynamıştır.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, iyon değiştirici reçinelerin iyon değiştirme ve katalizör işlevlerinden yararlanılarak Lewatit S 6328 A kuvvetli anyonik, Lewatit S 8528 zayıf katyonik iyon değiştirici reçineleri kullanarak, sakaroz demineralizasyonu ve Lewatit S 2328, Lewatit S 100, Amberlite IR-120, Dowex 50-W kuvvetli katyonik ve Lewatit M 500 kuvvetli anyonik iyon değiştirici reçineleri katalizör olarak kullanılarak inversiyon çalışmaları tamamlanmıştır.

Kuvvetli anyonik ve zayıf katyonik iyon değiştirici reçinelerin belli oranları ile hazırlanan kolonda sakaroz içinde bulunan iyonların arındırılması (demineralizasyon) sağlanmış, katyonik ve anyonik iyon değiştirici reçineler ile de katalizleme işlemi (hidroliz), invert şeker elde edilmiştir. Yapılan diğer bir çalışmada da kuvvetli anyonik iyon değiştirici sakaroz inversiyonuna uygun olmadığı sadece yüksek sıcaklığın etkisi ile çok küçük miktarda inversiyona uğradığı ve sakarozun enolizasyona ve küçük organik asitlere (laktik asit gibi) parçaladığı ve sadece demineralizasyon işleminde etkin rol oynadığı gözlenmiştir.

Deneysel sonuçlara baktığımızda, aynı tür reçine, aynı çeşit ve aynı markalar olmasına rağmen, parametre değerlerinin çok değişebildiği, uygun reçinenin belirlenmesinde özelliklerinin dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

Farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda, kuvvetli katyonik reçinelerin tümünde istenilen inversiyon oranlarının yakalandığı fakat istenilmeyen HMF değerlerinin performanslarını etkilediği diğer pH, inversiyon, renk, bulanıklık, iletkenlik ve iletkenlik kl değerlerinin istenilen standartlara ulaşıldığı, kuvvetli anyonik reçinenin katalizör olarak sakaroz inversiyonunda kullanılamayacağı ancak demineralizasyon işleminde daha etkili olduğu, sıcaklık arttıķca sakaroz inversiyon reaksiyon hızının arttığı, inversiyonun arttığı, HMF oluşumunun arttığı iletkenlik ve kül değerinin standartları etkilemeyecek kadar arttığı gözlenmiştir.

Elde edilen invert şekerin, kullanım açısından oldukça avantajlı olduğu düşünülmektedir. Ekonomik olarak baktığımızda, benzer nitelikteki şuruplarla kıyaslandığında tatlılık derecesi sakaroz (sakaroz tatlılık derecesi 100 kabul edildiğinde) göre 1,3 kat, mısır şuruplarından elde edilen glikoza göre 1,76 kat, yüksek fruktoz oranlı (% 42 'lik) şuruplara göre 1,12 kat daha tatlıdır. İnvrt şekerin,

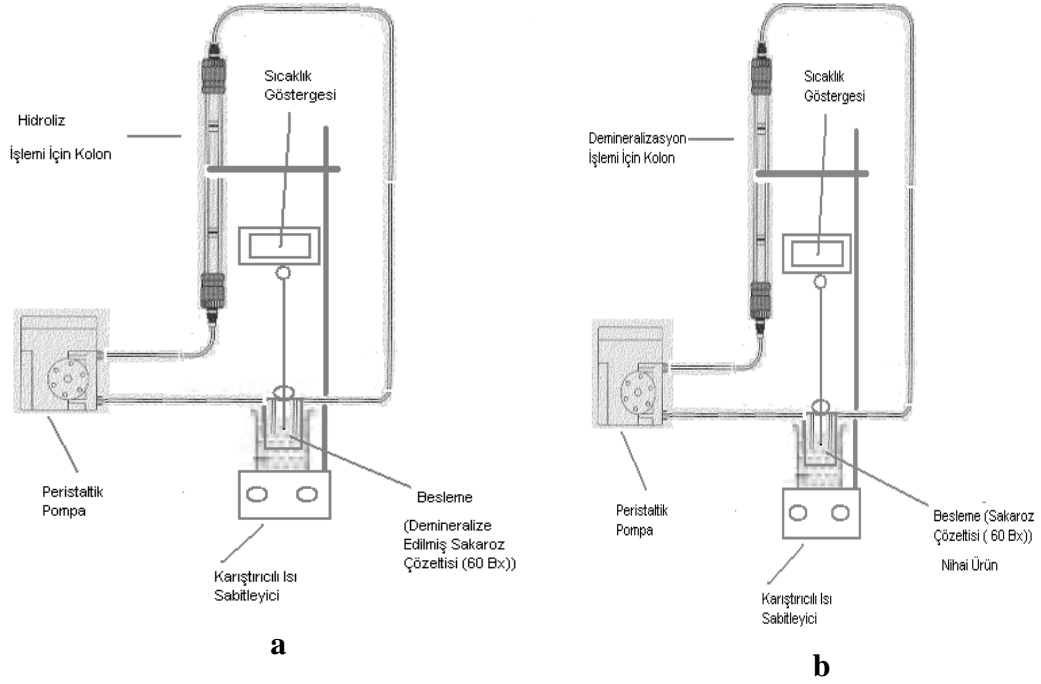
diğer benzerleri ile eşit miktarlarda ve eşit konsantrasyonda alındığında daha fazla ürüne katılabileceğini düşünebilir.

Bir başka açıdan bakacak olursak, günümüzde invert şeker 1,2 \$/kg (72 Bx), 1,2 \$/kg glikoz (80 Bx), sakaroz çözeltisi 1,13 \$/kg (67 Bx), 1,2 \$/kg fruktoz (70 Bx) toptan fiyatla satılmaktadır (hammaddeler.com, Panek A.Ş.). Eşit konsantrasyon ve tatlılık derecelerini göz önüne alıp hesaplırsak (sakarozu 100 Bx ve tatlılık derecesi 100 kabul edersek), 1 Bx ve 1 tatlılık için invert şeker 0,013 \$/kg, 0,026 \$/kg glikoz, sakaroz 0,017 \$/kg, 0,019 \$/kg fruktoz (% 42 'lik) olarak bulunmuş olur. Ayrıca invert şeker, kristallenme ve çabuk donma özelliğine sahip olmadığından, doğabilecek ekstra kayıplarda ekonomik olarak daha avantaj sağlayabileceğini düşünülmektedir.

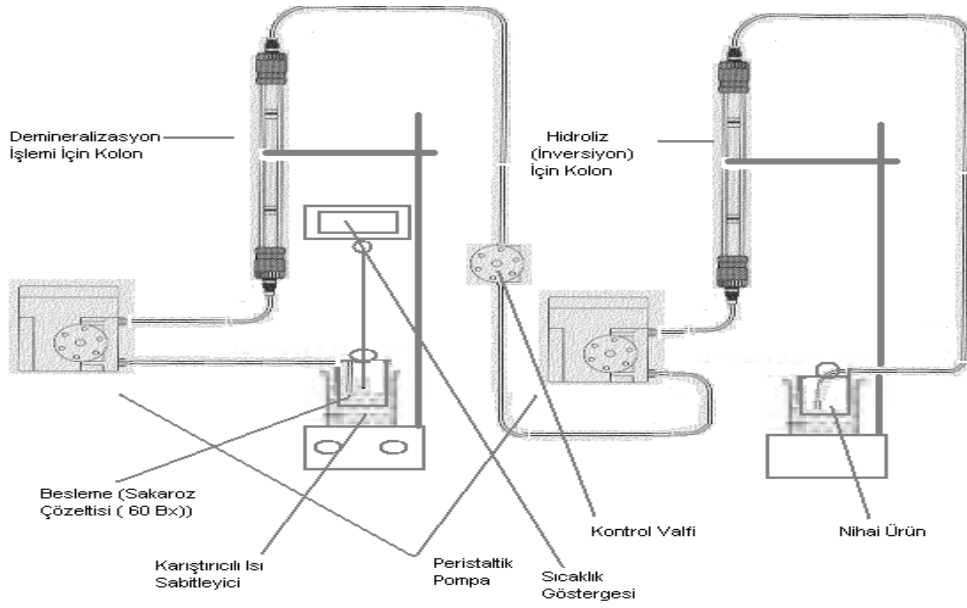
İnvert şeker eldesinde, inversiyonun istenilen oranlarda elde edildiği zaman homojen bir yapı sağladığından, kontrol kolaylığından fazla işçilik maliyeti gerektirmediğinden, pişirme zamanından ve maliyetinden tasarruf edildiğinden, diğer benzer şuruplara göre daha avantajlı olduğu ve demineralize edildiği için rengi berrak ve renk değişikliği hassasiyetlerinde oldukça kullanışlı olduğu düşünülmektedir.

Yapılan invert şeker elde etme tekniğinin sürekli ve kesikli proseslere uygulanabileceği düşünülmektedir. İstenilen özelliğe sahip invert şeker, parametrelerin uygun akışla, uygun kolon uzunluk ve çapta, uygun kolon malzemelerinin seçimi ile uygun reçinelerle ve istenilen konsantrasyonlara ayarlama teknikleri ile sağlanabileceği ve şematik olarak daha sonraki zamanlarda yapılabileceği düşünülmüştür. Bunun için öngördüğümüz akış şeması (Şekil 7.1 ve 7.2) aşağıda verilmiştir.

Sonuç olarak, deneysel çalışmalarda kullanıldığımız Lewatit S 2328, Lewatit S 100, Amberlite IR-120, Dowex 50-W kuvvetli katyonik reçinelerin invert şeker elde edilmesinde uygun olduğu sonucuna varılmış, invert şeker kullanımının sağlıklı ve avantajlı olduğu düşünülmüştür.



Şekil 7.1. Kesikli Prosesler İçin; a) Demineralizasyon İşlemi b) İnversiyon İşlemi



Şekil 7.2. Sürekli Prosesler İçin Demineralizasyon ve İnversiyon İşlemi

8. KAYNAKLAR

- Akbayrak A., 2007, " Sıvı Sakaroz ve İvert Şeker Yeni Üretim Teknolojisi ",1-25, Yüksek Lisans Semineri, S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Altay T., 2005, " Kimyasal Kinetik ", Nobel Yayın Dağıtım 1. Baskı, 134-137, Ankara.
- Altınışik M., 2002, " Karbonhidratlar ", Veterinerlik Fakültesi 2. Sınıf Biyokimya, Tıp Fakültesi 1.Sınıf Organik Kimya Ve Biyokimya Dersleri, 1-34, Aydın.
- Amaya-Delgado L., Hidalgo-Lara M. E., Montes-Horcasitas M. C., 2006, " Hydrolysis of sucrose by invertase immobilised on nylon-6 microbeads ", Food Chemistry, 99, 299–304.
- Applebaum S.B. 968, " Demineralization By Ion Exchange ", Academic Press, 1- 47, 172-203, New York and London.
- Arai K., Ogiwara Y., Kuwabara C., 1980, " Preparation of copoly(vinyl alcohol-styrenesulfonic acid) resin and its catalytic activity on hydrolysis of carbohydrates. II. Two-step polymerization using tetraethylthiuram disulfide as an initiator ", Journal of Applied Polymer Science, 25, 2935–2941.
- Barrera P. B., Alfonso N. M., Barrera B. A., 2001, " Seperation of gallium and indium from ores matrix by sorption on Amberlite XAD-2 coated with PAN ", Fresenius J. Anal.Chem., 369,191-194.
- Bower S., Wickramasinghe R., Nagle N. J., Schell D. J., 2007, " Modeling sucrose hydrolysis in dilute sulfuric acid solutions at pretreatment conditions for lignocellulosic biomass ", Bioresource Technology , 1127–1138.

- Bubnik Z., Kadlec P., Urban D., Bruhns M., 1995, " Sugar Technologists Manual " Bartens, Berlin, 110-123, 128-272.
- Buera M. P.D.M., Chirife J., Karel M., 2000, "A study of acid-catalyzed sucrose hydrolysis in an amorphous polymeric matrix at reduced moisture contents", Buenos Aires, New Brunswick, 1428.
- Buttersack C., Laketic D., 1995, " Hydrolysis of disaccharides by dealuminated Y-zeolites", Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 98, 190-191.
- Ester J., Vitolo T. M., 2006, " Catalytic performance of invertase immobilized by adsorption on anionic exchange resin ", Process Biochemistry, 41, 1325–1331.
- Daniels F., Williams J. W., Bender P., Alberty R. A., Cornwell C.D., Harriman J. E., 1970, " Experimental Physical Chemistry ", 7th Ed., McGraw-Hill, 37, 1-5., New York
- Doğutan M., Filik H., Apak R., 2003, " Preconcentration of manganese (II) from natural and sea water on apamtoly quinolin-8-ol functionalized XAD copolymer resin and spectrophotometric determination with the formaldoxime reagent ", Analytica Chimica Acta, 4-85, 205-212
- Eren M. H., 2003, " Sakarozun İncersiyon Hızının Tayini ", Fizikokimya Deney Raporları: 2, 1-3, Ege Üniversitesi, İzmir.
- Ferreira, S. L. C., de Brito, C. F., Dantas, A. F., de Araujo, N. M. L., Costa, A. C. S., 1999, " Nickel Determination in Saline Matrices by ICP-AES after Sorption on Amberlite XAD-2 Loaded with PAN ", Talanta, 48, 1173-1177.
- Ferreira, S. L. C., Ferreira, J. R., Dantas, A. F., Lemos, V. A., Araujo, N. M. L., Costa, A. C. S., 2000, " Copper Determination in Natural Water Samples by

Using FAAS after Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite ", Talanta, 50, 1253-1259.

Göde F., 2002, " Reçinelerle Ağır Metal Adsorbsiyonu ve Atık Sulara Uygulanması", 24-40, Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

ICUMSA Method GS 2-11, 2007, " Visual Colour ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2/3-17, 2007, " Ash ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2/3-9, 2007, " Colour in Solution ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2/3-1., 2007, " Polarisation ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2/1/3-15, 2007, " Moisture ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2-3-18, 2007, " Turbidity of White Sugar Solutions ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 2/3-1 1994, " Determination of pH by a Direct Method ", The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 1/3-7, 2002, " Glucose and fructose in Raw and White Sugars using HPLC " , The ICUMSA Methods Book, Bartens, 1-4, Berlin.

ICUMSA Method GS 4/3-3,2007, " Refractometric Dry Substance (RDS %) of Molasses and Very Pure Syrups (Liquid Sugars) ", The ICUMSA Methods Book, Bartens,1-4, Berlin.

Karataş İ., 2002, " Besin Kimyası Kontrol ve Analizler ", Prizma Dizgi , 4-21, Konya.

- Kavas M.F., Leblebici M.J., 2004, " Kalite ve İşletme Kontrol Laboratuvarları El Kitabı ", Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Genel Müdürlüğü, 29, 32, 77-111, 283-303, Ankara.
- Khan S.H., Rahman K., 1996, " Inversion of sucrose solution by ion Exchange: Evaluation of reaction rate and diffusivity ", The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal, 7-12.
- Kurama, H., Çatalsarik T., 2000, " Removal of Zinc Cyanide from a Leach Solution by an Anionic Ion-exchange Resin ", Desalination, 129, 1-6.
- Lin, S. H., Lai, S. L., Leu, H. G., 2000, " Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Chelating Resin in Multistage Adsorption Process ", Journal of Hazardous Materials B, 76, 139-153.
- Marquez L.D.S., Cabral B. V., Freitas F.F., Cardoso, Ribeiro E.J., 2008, " Optimization of invertase immobilization by adsorption in ionic Exchange resin for sucrose hydrolysis ", Journal of Molecular Catalysis B, 86-92.
- Menendez-Alonso, E., Hill, S. J., Foulkes, M. E. and Crighton, J. S., 1999, " Speciation and Preconcentration of Cr^{III} and Cr^{VI} in Waters by Retention on Ion Exchange Media and Determination by EDXRF ", J. Anal. At. Spectrom., 14, 187-192.
- Moreau C., Durand R., Aliès F., Cotillon M., Frutz T., Théoleyre M. A., 2000, " Hydrolysis of sucrose in the presence of H-formzeolites ", Industrial Crops and Products 11, 237-242.
- Narin İ., Soylak M., Elçi L., Doğan M., 2000, " Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column " , Talanta, 52,1041-1046.

- Nasef M. M., Saidi H., Senna M. M., 2005, " Hydrolysis of sucrose by radiation grafted sulfonic acid membranes ", Chemical Engineering Journal, 108,13-17.
- Orhun Ö., 1997, " Zeolitlerde İyon Değişimi ", Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, No:8, 14-17, Eskişehir.
- Özkaya T., 2007, " Mısır Şurubu Sağlık ve Küresel Oyunlar ", Üzüm Üreticileri Sendikası Yayınları, Ankara.
- Pehlivan E., Arslan G., Göde F., 2002, " Reçinelerle Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Endüstriyel Atık Sulara Uygulanması ", 7-14, Proje No:99/041, S.Ü. Araştırma Fonu, Konya.
- Pehlivan E., 1987, " Yeni bir İyon Değiştirici Olan Sporopollenin Kromatografide Anyon, Katyon ve Ligand Değiştirici Olarak Kullanılması ", 4-20, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Polednick C., Yaacoub E., Widdecke H., Guyot A., 1989, " New pellicular ion exchangers by grafting onto polypropylene beads Part II. Catalysis of the sucrose inversion ", Journal of Molecular Catalysis, 56, 351–358.
- Saçak M., 2004, " Kimyasal Kinetik ", Gazi Kitabevi Genişletilmiş 2. Baskı, 11-12, Ankara.
- Sander F.V., (1943). " The Effects of High Pressure on The Inversion of Sucrose and The Mutarotation of Glucose ", The Journal of Biochemistry Journal, 311-317, Princeton.
- Saraydın D., Karadağ E., 2001, " Fizikokimya laboratuvarı ", Hatiboğlu Yayınevi, 127-131, Ankara.
- Schneider F., 1971, " Şekerin Teknolojisi ", Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Yayınları, Sayı: 168, 18-42, 727-756, Ankara.

- Tomotani E.J., Vitolo M., 2006, " Production of high-fructose syrup using immobilized invertase in a membrane reactor ", Sao Paulo, 580, B-16.
- Torres A.P., Oliveira A.R., 1998, "Application of the acid hydrolysis of sucrose as a temperature indicator in continuous thermal process ", Porto, Andar, 18.
- TSE 12067, 1996, " İvert Şeker Şurubu Standardı ", Türk Standartları Enstitüsü, 2-6, Ankara.
- TSE 861, 2007, " Beyaz Şeker (Sakaroz) Standardı ", Türk Standartları Enstitüsü, 2-4, Ankara.
- TSE 6178, 2002, " HMF Standardı ",Türk Standartları Enstitüsü, 2-3, Ankara.
- Van Riel J.A.M., Olieman C., 2001, " High performance liquid chromatography of sugar on mixed cation-exchange resin column", Netherlands Institute for Dairy Research (NIZO), Kernhemseweg.
- Yudkin, J., Edelman, J., Hough, L. 1973, " Sugar - Chemical, Biological and Nutritional Aspects of Sucrose ", The Butterworth Group, 377-380, London.
- Zagorodni, A. A. and Muhammed, M., 1999, " Explanation of the Zn/Cu Dual Temperature Separation on Amberlite IRC-718 Ion-exchange Resin ", Separation Science and Technology, 34 (10), 2013-2021.

Yararlanılan Web Siteler

http://ec.europa.eu/agriculture/markets/sugar/index_en.htm

http://en.wikipedia.org/wiki/Inverted_sugar_syrup

http://en.wikipedia.org/wiki/Ion_exchange

<http://en.wikipedia.org/wiki/Sucrose>

http://www.acpsec.org/en/trade/sugar/fiji_sugar_communique_e.htm

<http://www.ece.utah.edu>

<http://www.ekimya.com>

<http://www.elmhurst.edu>

<http://www.gidaraporu.com>

<http://www.hammaddeler.com>

<http://www.icumsa.org>

<http://www.indianion.com>

<http://www.kimyaevi.org>

<http://www.konyaseker.com>

<http://www.newworldencyclopedia.org>

<http://www.novasef.com>

<http://www.panek.com.tr>

<http://www.rsc.org>

<http://www.sugarcoalition.org>

<http://www.tutorgig.com>

<http://www.uzumsen.org>

9. EKLER

EK 1. İNVERT ŞEKER ŞURUBU STANDARDI (TS 12067, Nisan 1996)

ÇİZELGE İvert Şeker Şurubunun Türlerine Göre Kimyasal Özellikleri

Özellikler	Sınırlar		
	Sakaroz Şurubu	İvert Şurubu	Karışım Şurubu
pH, 20°C'da	4,0 - 7,0	3,5-7,0	4,0-7,0
Kuru Madde %	60 - 70	62 - 77	66,8 - 72,7
Sakaroz, % (KM'de)	En az 84,5	4 - 50	24 - 87
İvert Şeker, % (KM'de)	En çok 15,5	50 - 96	-
Glikoz, % (KM'de), En çok	-	-	7 - 32
Fruktoz, % (KM'de), En çok	-	-	6 - 24
Diğer Sakaritler, % (KM'de) En çok	-	-	20 - 21
Kül ¹⁾ , (iletkenlik), (m/m)	0,1 - 1,0 ³⁾	0,1 - 1,0 ³⁾	0,08 - 0,1
Renk ²⁾ , IU ₄₂₀ , En çok	25 - 60	25 - 60	25 - 40

1) ICUMSA metodlarıyla bulunan iletkenlik külü değeridir.
2) ICUMSA metodlarıyla bulunan renk ölçüm birimidir.
3) Bu değer, yüksek renkli şuruplar içindir.

Çeşit Özellikleri

Kimyasal Özellikler

İvert şeker şurubu türlerinden karışım şurubu çeşitlerinin kimyasal özellikleri Çizelgede verilen değerlere uygun olmalıdır.

ÇİZELGE Karışım Şuruplarının Kimyasal Özellikleri

Çeşit No.	Karışımda Kullanılan Şurupların Adı ve Karışım Oranları: %, (v/v)	Özellikler ve Sınırlar			
		pH	Kül (iletkenlik) % (m/m), en çok	Renk ¹⁾ IU420, en çok	Kuru Madde (Refraktometrik) Bx, %
1	% 87 Sakaroz Şurubu (65,5 Bx) % 13 İvert Şurubu (71,0 Bx)	4-7	0,08	25	66,8±0,5
2	% 75 İvert Şurubu (71,0 Bx) % 25 Glikoz Şurubu (60 DE)	4-7	0,1	40	72,7±0,5
3	% 70 İvert Şurubu (69,0 Bx) % 30 Glikoz Şurubu (60 DE)	4-7	0,1	40	70,0±0,5
4	% 74 İvert Şurubu (71,0 Bx) % 26 Fruktoz Şurubu (69,0 Bx)	4-7	0,08	25	70,8±0,5
5	% 75 İvert Şurubu (69,0 Bx) % 25 Glikoz Şurubu (60 DE)	4-7	0,1	40	70,0±0,5

1) ICUMSA metodlarıyla bulunan renk ölçüm birimidir.

EK 2. BEYAZ ŞEKER (SAKAROZ) STANDARDI (TS 861, Haziran 2007)**Çizelge** Beyaz şekerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellikler	Beyaz şeker					
	Sınıf 1 (Rafine Şeker)			Sınıf 2 (Standart Şeker)		
	Kristal şeker	Kesme şeker	Pudra şekeri	Kristal şeker	Kesme şeker	Pudra şekeri
Polarizasyon değeri, °Z, en az	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7	99,7
Invert şeker, %, (m/m), en çok	0,04	0,04	0,04*	0,04	0,04	0,04*
İletkenlik külü, %, (m/m), en çok	0,0108	0,0108	0,0108*	0,027	0,027	0,027*
Renk tipi (Kristal rengi), Braunschweig puanı, en çok	4	Aranmaz	Aranmaz	9	Aranmaz	Aranmaz
Çözelti rengi, ICUMSA birimi, IU en çok	22,5	22,5	22,5*	45	45	45*
Toplam puan**, en çok	8	Aranmaz	Aranmaz	22	Aranmaz	Aranmaz
Kurutma kaybı, %, (m/m), en çok	0,06	0,1	0,06*	0,06	0,1	0,06*
Kükürt dioksit (SO ₂), mg/kg, en çok	10	10	10	10	10	10
Arsenik (As), mg/kg, en çok	1	1	1	1	1	1
Bakır (Cu), mg/kg, en çok	2	2	2	2	2	2
Kurşun (Pb), mg/kg, en çok	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Topaklaşmayı önleyici madde (Nişasta), %, (m/m), en çok	Aranmaz	Aranmaz	5 ⁽¹⁾	Aranmaz	Aranmaz	5 ⁽¹⁾
Suda çözünmeyen madde, mg/kg	20	20	Aranmaz	30	30	Aranmaz

* Pudra şekeri üretiminde kullanılan beyaz şekerin invert şeker, iletkenlik külü, çözelti rengi ve kurutma kaybı analizleri,pudra şekerine topaklaşmayı önleyici madde katılmadan önce tespit edilmelidir.

** Toplam puan = Renk tipi puanı + çözelti rengi puanı + iletkenlik külü puanı
0.5 renk tipi = 1 puan,
% 0.0018 iletkenlik külü = 1 puan,
7.5 IU birimi = 1 puan olarak değerlendirilir.
Not: Toplam Puan Hesaplaması Madde 5.3.6 de verilmiştir.

(1) Pudra şekeri üretiminde topaklaşmayı önleyici madde olarak sadece nişasta kullanılması durumunda bu değer geçerlidir.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Konya 'nın Çumra ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimini Konya 'da tamamladıktan sonra, 1999 yılında girdiğim Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 'nden 2003 yılında kimyager olarak mezun oldum. Aynı yıl Muğla Üniversitesi Ortaöğrenim Fen-Matematik Alanlar Eğitimi Kimya Eğitimi 'nde Yüksek Lisans Öğrenimini yapmaya hak kazandım. 2004 yılında mezun olduktan sonra, 2004 yılında Konya Çumra Şeker Fabrikası 'nda Kalite Kontrol Personeli olarak göreve başladım ve halen devam etmekteyim. 2005 yılında, askerlik görevimin ardından, Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Öğrenimini yapmaya hak kazandım. 2006 yılında bilimsel hazırlık aşamasını tamamlayarak, yüksek lisans eğitimine başladım ve halen devam etmekteyim.