



FARKLI ÇÖZÜCÜ ORTAMLARINDA TUNGSTOFOSFORİK ASİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE KİTOSANDAN LEVULİNİK ASİT ÜRETİMİ

¹Şeyma ÖZDEMİR , ²Berna NİŞ , ^{3*}Burçak KAYA ÖZSEL 

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, TÜRKİYE
¹ozdemirseyma@windowslive.com, ²berna.nis@btu.edu.tr, ³burcak.kaya@btu.edu.tr

Önemli Katkılar (Highlights)

- Kitosan ve glukozdan hidrotermal katalitik dönüşüm ile levulinik asit elde edilmiştir.
- Tungstofosforik asit katalizörü levulinik asit verimini arttırmaktadır.
- Sulu ortamda kullanılan asidik iyonik sıvı kitosan hidrolizi ve levulinik asit oluşumu üzerine etkilidir.



FARKLI ÇÖZÜCÜ ORTAMLARINDA TUNGSTOFOSFORİK ASİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE KİTOSANDAN LEVULİNİK ASİT ÜRETİMİ

¹Şeyma ÖZDEMİR , ²Berna NİŞ , ³Burçak KAYA ÖZSEL 

Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, Bursa, TÜRKİYE
¹ozdemirseyma@windowslive.com, ²berna.nis@btu.edu.tr, ³burcak.kaya@btu.edu.tr

(Received: 11.11.2022; Accepted in Revised Form: 07.02.2023)

ÖZ: Bu çalışmada kitosan ve glukozun farklı çözücü ortamlarında belirli sıcaklık ve sürede tungstofosforik asit katalizörlüğünde tek basamakta hidrolizi ve levulinik aside dönüşümleri incelenmiştir. Katalitik dönüşüm prosesinde kütlece 1:5 oranında (yardımcı çözücü-su) sulu ortama eklenen γ -valerolakton, kitosanın levulinik aside dönüşüm verimini değiştirmeyen, glukoz dönüşüm verimini yaklaşık iki katına çıkarmıştır. Sulu ortama aynı oranda 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ilavesinde ise hem kitosan hem de glukoz dönüşümlerinde levulinik asit verimi sırasıyla %3,7 ve %22,7'ye ulaşmıştır. Kitosanın su/1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ortamında dönüşümü sonrası toplam indirgen şeker miktarı ve katı atığın FT-IR spektrumu incelendiğinde iyonik sıvının asidik karakterinin hidroliz ve dönüşüm üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Katalizörsüz sulu ortamda biyokütle dönüşümünde levulinik asit oluşmazken, tungstofosforik asit kullanıldığında kitosandan %3,1, glukozdan ise %7,0 verimle levulinik asit elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kitosan, Tungstofosforik Asit, Levulinik Asit, İyonik Sıvı, γ -Valerolakton

Production of Levulinic Acid from Chitosan in Different Solvent Mediums Using Tungstophosphoric Acid as Catalyst

ABSTRACT: In this study, tungstophosphoric acid catalyzed one-step hydrolysis and conversion of chitosan and glucose to levulinic acid in different solvent mediums at a certain temperature and time were investigated. In catalytic conversion process, γ -valerolactone added to the aqueous medium at a 1:5 mass ratio (cosolvent-water) did not change the levulinic acid conversion efficiency of chitosan, but increased glucose conversion efficiency by two-fold. When 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate was added to the aqueous medium at the same ratio, the yield of levulinic acid in both chitosan and glucose conversion reached 3.7% and 22.7%, respectively. When the total amount of reducing sugar after the conversion of chitosan in water/1-butyl-3-methylimidazolium hydrogensulfate medium and FT-IR spectrum of solid waste were examined, it can be seen that the acidic character of ionic liquid is effective on hydrolysis and conversion. While no levulinic acid was obtained during the biomass conversion in aqueous medium without any catalyst, by using tungstophosphoric acid, levulinic acid was obtained with a yield of 3.1% from chitosan and 7.0% from glucose.

Keywords: Chitosan, Tungstophosphoric Acid, Levulinic acid, Ionic Liquid, γ -Valerolactone

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Levulinik asit ($C_5H_8O_3$), yapısındaki karboksilik asit ve keton grupları sayesinde çok yönlü sentezler için kullanılabilen, ticari olarak petrokimyasal yolla maleik asit ve furfuril alkolden elde edilen değerli bir öncü bileşiktir. Günümüzde fosil kaynakların hızla tükenmekte oluşu ve yarattıkları çevresel sorunlar, birçok endüstriyel kimyasalın ve yakıtın sentezinde önemli anahtar rol oynayan levulinik asidin, alternatif olarak ucuz ve kolay bulunan karbonhidrat içerikli yenilenebilir biyokütle kaynaklarından eldesini önemli hale getirmiştir [1]. Bu kapsamda kullanılacak biyokütle kaynakları arasında doğada en çok bulunan ikinci doğal biyopolimer olan, β -(1,4)-N-asetilglukozamin birimlerinden oluşan kitin ve kitinin deasetillenmiş formu kitosan da yer almaktadır. Sahip olduğu

fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı kitosanın gıda, ilaç, tekstil ve kozmetik gibi farklı endüstriyel alanlarda kullanımı son zamanlarda oldukça yaygınlaşmıştır. Kitosanın sudaki çözünürlüğünün düşük olması kullanımını sınırlandırırken bu polimerik yapının hidroliz reaksiyonu ile daha küçük birimlerine parçalanması uygulama alanlarını arttırmak için tercih edilen bir yoldur [2].

Biyokütle materyallerinin değerli kimyasallara dönüşümünde aktivitesi yüksek, yeşil, sürdürülebilir katalizörlerin, ucuz hammaddelerin ve uygun çözücü sistemlerinin kullanımı maliyeti düşürüp verimi arttırmada oldukça önemlidir. Yapılan bu çalışmada kitosan biyokütlesinin farklı çözücü ortamlarında, belirli sıcaklık ve sürede, tungstofosforik asit katalizörlüğünde hidrolizi ve levulinik aside dönüşüm verimi incelenmiş ve sonuçlar en basit yapıya sahip model bileşik olarak kullanılan glukoz ile karşılaştırılmıştır. Çözücü sistemi olarak yeşil ve çevreci olması nedeniyle su tercih edilirken, katalitik etki göstermesi ön görülen γ -valerolaktonun (GVL) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfatın ([Bmim]HSO₄) yardımcı çözücü olarak etkisi incelenmiştir. Biyobazlı ve çevreci bir çözücü olan GVL'nin biyokütle dönüşüm uygulamalarında kullanımı oldukça yeni olmasına rağmen [3]–[6] karbonhidratların değerli kimyasallara dönüşümü sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar sonucu oluşan, çözünmeyen amorf makromoleküllerin karışımı olan hüminleri çözdüğü yapılan çalışmalarla belirlenmiştir [7]–[9]. Bu avantajı sayesinde levulinik asit (LA) eldesinde çözücü sistemi olarak su/GVL kullanılması ile ön işlem maliyetinin de önüne geçilebileceği öngörülmektedir. Bir diğer yardımcı çözücü olan [Bmim]HSO₄ ise asidik karaktere sahip bir iyonik sıvıdır. Erime noktası 100°C altında olan ve bir katyon ile bir anyondan oluşan iyonik sıvılar (IL), düşük buhar basıncına, termal kararlılığa, yüksek iletkenliğe sahip olması gibi özellikleri ve çeşitli anyon/katyon kombinasyonları ile farklı amaçlarla hedefe yönelik olarak sentezlenebilmeleri nedeniyle son yıllarda biyokütle dönüşümü uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır. IL olarak [Bmim]HSO₄'ın tercih edilmesinin sebebi, sahip olduğu asitlik sayesinde kitosan hidrolizinde glikozit bağlarının kırılmasını kolaylaştırarak reaksiyona katalitik etkisinin olduğunun bilinmesidir [10]. Çalışmada katalizör olarak heterojen ve homojen asit katalizli sistemlerde sıklıkla kullanılan bir heteropoliasit olan tungstofosforik asit tercih edilmiştir. Tungstofosforik asit, H₂SO₄ veya HCl gibi inorganik asitler ile kıyaslandığında korozif etkisinin olmaması, termal kararlılığa sahip olması ve kuvvetli Brønsted asitliği göstermesi nedeniyle levulinik asit eldesi için uygun bir katalizör olarak görülmüştür [11], [12].

2. MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIAL and METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Çalışmada biyokütle olarak orta moleküler ağırlıklı kitosan (75-85 deasetilatlı, Sigma-Aldrich) ve d-(+)-glukoz monohidrat (Sigma-Aldrich), katalizör olarak tungstofosforik asit hidrat (H₃O₄PW₁₂.xH₂O, Merck), çözücü ortamı olarak ise saf su ile birlikte 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (\geq 98, Acros Organics) ve γ -valerolakton (%99, Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. DNS reaktifinin hazırlanmasında 3,5-dinitrosalisik asit (Sigma-Aldrich), sodyum sülfat (Panreac) ve potasyum-sodyumtartarat tetrahidrat (Horasan Kimya) kullanılmıştır. HPLC analizlerinde kalibrasyon grafiklerini oluşturmak için analitik standart olarak 5-hidroksimetilfurfural (5-HMF, Sigma-Aldrich) ve levulinik asit (Sigma-Aldrich), mobil faz olarak metanol (\geq 99,9, Sigma-Aldrich) ve fosforik asit (%85, Merck) kullanılmıştır.

2.2. Deneysel Koşulları ve Analizler (Experimental Conditions and Analysis)

Kitosan ve glukoz dönüşümlerinde daha önce yapılan çalışmalar göz önünde bulundurularak 0,18 g biyokütle, 0,075 g katalizör ve kütlece 1:5 (yardımcı çözücü-su) oranında çözücü sistemi kullanılmış ve deneyler kesikli tip özel üretim reaktörde (50 mL) 180°C'de 1 saat sürede gerçekleştirilmiştir [13]. Deneysel sonucunda reaktörden alınan çözeltilerin 5-HMF ve LA içeriklerinin analizi sıvı kromatografisi (HPLC, Agilent) ile ACE C18 kolonda (250 x 4,6 mm) 210 ve 280 nm dalga boyunda (UV dedektör) %0,001 fosforik asit ve metanol hareketli fazları kullanılarak gerçekleştirilirken, çözeltiler analiz öncesi

filtrelenmiştir. Tüm dönüşüm deneyleri iki tekrarlı (gerekliğinde üç tekrarlı) olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda çözeltilerde kalan toplam indirgen şeker miktarı glukoz eşdeğeri olarak DNS yöntemi [13] ile 540 nm’de UV-VIS Spektrofotometrede (Agilent, Carry60) absorbans okumaları yapılarak belirlenmiştir.

Dönüşüm deneyleri sonrası LA ve 5-HMF ürün verimleri aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\text{Verim LA (\%)} = (m2/m1) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Verim 5-HMF (\%)} = (m3/m1) \times 100 \quad (2)$$

m1: başlangıç biyokütle miktarı (g)

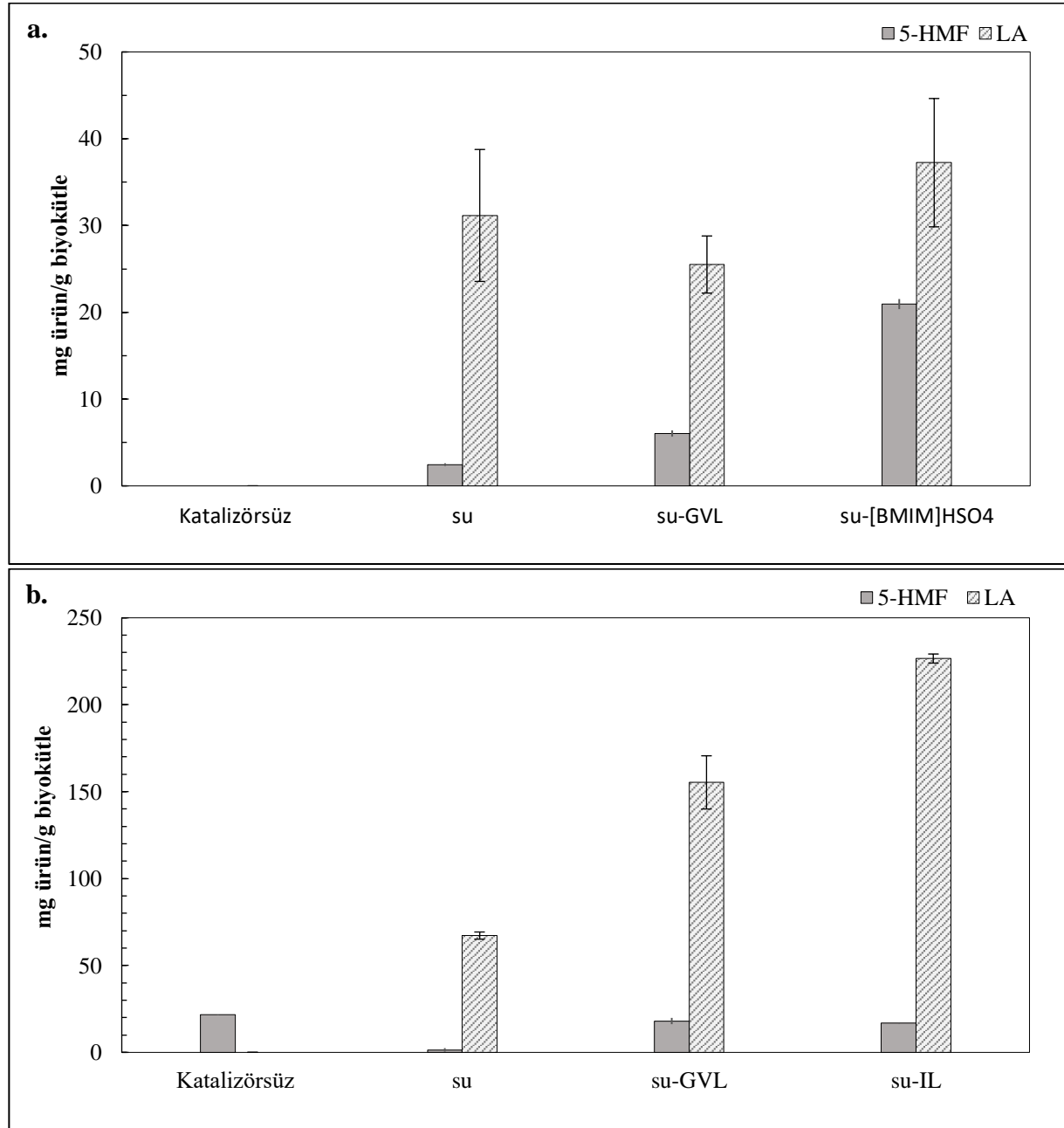
m2: elde edilen LA miktarı (g)

m3: elde edilen 5-HMF miktarı (g)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

3.1. Kitosan ve Glukozun Levulinik Aside Katalitik Dönüşümü (Catalytic Conversion of Chitosan and Glucose to Levulinic Acid)

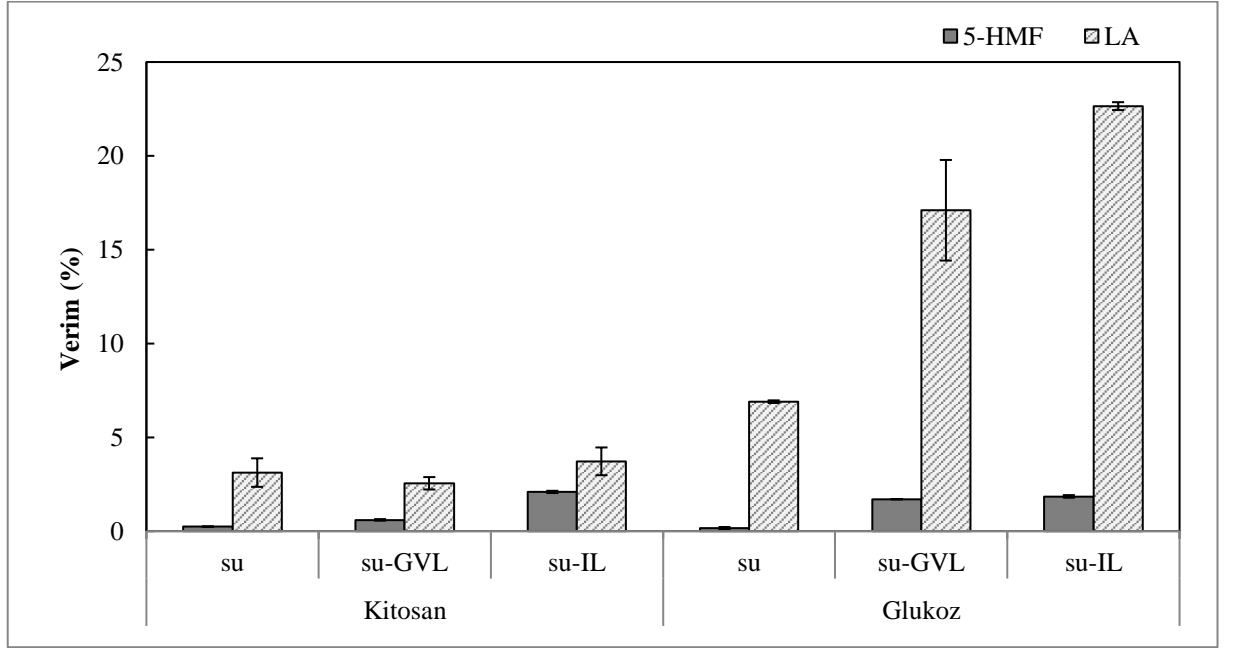
Kitosan ve glukozdan yalnız su, su/GVL ve su/[Bmim]HSO₄ çözücü ortamlarında tungstofosforik asit katalizörlüğünde elde edilen LA ve ara ürün 5-HMF miktarları Şekil 1’de, dönüşüm verimleri ise Şekil 2’de verilmiştir. Kitosanın katalitik dönüşümünde en etkili yardımcı çözücü [Bmim]HSO₄ olmuştur ve %3,7 verimle g kitosan başına 37,2 mg levulinik asit elde edilmiştir (Şekil 1.a ve 2). Kullanılan bu yardımcı çözücünün etkin olması kuvvetli Brønsted asit özelliğine sahip olması ile ilişkilendirilmektedir. Dönüşüm reaksiyonlarında Lewis asidi varlığının glukozun fruktoza izomerasyon reaksiyonlarını katalizlediği, Brønsted asidi varlığının ise homo/heteropolimerik (selüloz, kitosan vb.) yapının monoşekerlere hidrolizini ve oluşan monoşekerlerin (glukoz, fruktoz) dehidrasyon ile 5-HMF ye ve ardından LA’ya dönüşümünü katalizlediği bilinmektedir. Brønsted asit özelliğine sahip olduğu bilinen tungstofosforik asit ve iyonik sıvının ortamda birlikteliği sinerjik etki oluşturmaktadır. Literatürde yer alan benzer bir çalışmada [C₃SO₃Hmim]-katyonlu 6 farklı asidik iyonik sıvının sulu ortamda (kütlece 1:4 oranında) kitosandan levulinik asit eldesi üzerine etkisi incelenmiştir. 170°C’de 250 mg başlangıç maddesi ile en yüksek LA verimi (%49,0) [C₃SO₃Hmim]HSO₄, en düşük LA verimi ise (%8,5) [C₃SO₃Hmim]H₂PO₄ iyonik sıvısı ile elde edilmiştir. Bu dönüşümdeki yüksek verim, glukozidik oksijenin protonlanması ile kitosanın zincir bölünmesi reaksiyonuna asidik katalizin etkisine bağlanmıştır [2]. Ayrıca, konjuge baz yapısındaki anyon, yapıdaki hidroksil grupları ile hidrojen bağı yapma eğilimi ile polisakkarit yapısındaki molekül içi ve dışı hidrojen bağlarını, dolayısıyla da kristal yapıyı bozmaya başlar, bu da hidrolizi etkinleştirmektedir [14].



Şekil 1. Farklı çözücü ortamlarında elde edilen 5-HMF ve LA miktarları **a.** kitosan dönüşümü sonrası **b.** glukoz dönüşümü sonrası

Figure 1. The amount of 5-HMF ve LA obtained in different solvent mediums after **a.** chitosan conversion **b.** glucose conversion

Mısır samanı biyokütlesinin aynı sıcaklık ve süre koşullarında su-[Bmim]HSO₄ çözücü ortamında katalizörsüz dönüşümüne ait bir çalışmada ise g mısır samanı başına 32,2 mg levulinik asit ve 11,0 mg 5-HMF elde edilmiş olup burada katalizörün ortama ilavesiyle LA ve 5-HMF veriminin artacağı sonucuna varılmıştır [13]. Kitosan dönüşümünde yalnızca su ortamında tungstofosforik asidin katalizör etkinliği incelenirse, katalizörsüz denemede LA oluşmazken, katalizörlü çalışmada LA miktarının g kitosan başına 31,2 mg' a çıktığı görülmektedir (Şekil 1.a).



Şekil 2. Farklı çözücü ortamlarında katalitik dönüşüm sonrası LA ve 5-HMF verimlerinin kıyaslanması
Figure 2. The comparison of LA ve 5-HMF yields in different solvent mediums after the catalytic conversion

Deneyler sonucunda hidrolizatların toplam indirgen şeker içerikleri kıyaslandığında (Çizelge 1) iyonik sıvı içeren ortamda kalan indirgen şeker miktarının yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum da yine iyonik sıvının hidrojen bağlarının kırılmasını sağlayarak kitosanın hidroliz oranını arttırdığının ve asidik karakteri ile katalizörün asidik özelliğini desteklediğinin göstergesidir [15].

Çizelge 1. Dönüşüm deneyleri sonrası çözeltilerdeki toplam indirgen şeker miktarlarının kıyaslanması

Table 1. Comparison of the total reducing sugar in the solutions after the conversion experiments

Çözücü	Toplam indirgen şeker (mg glukoz/g biyokütle)	
	Glukoz	Kitosan
su (katalizörsüz)	537,9 ± 17,2	13,3 ± 5,7
su	262,5 ± 15,8	30,0 ± 7,1
su/GVL	326,0 ± 117,8	36,5 ± 0,5
su/[Bmim]HSO ₄	181,9 ± 73,7	89,6 ± 5,8

Kitosanın katalitik dönüşümünde, polar aprotik yardımcı çözücü olarak GVL kullanıldığında yalnız su ortamına kıyasla 5-HMF miktarı artarken, LA miktarı dolayısıyla da LA verimi düşmüştür (Şekil 1.a ve 2). Selülozun hidrotermal hidrolizi üzerine yapılan bir çalışmada sulu ortamda GVL'nin aktivasyon enerjisini düşürdüğü, hem katı hem sıvı fazdaki hidroliz reaksiyonlarını arttırdığı belirtilmiştir. Organik faz varlığının suyun selüloz yüzeyindeki davranışını etkilediği ve hidroliz verimini arttıracak şekilde suyun glikozidik bağ oksijenleri ile daha kuvvetli hidrojen bağı yapmasını sağladığı söylenmektedir [16]. Bu çalışmada ise, GVL'nin asidik koşullarda kitosan dönüşümünde sulu ortamda hidroliz oranı ve ürün verimini artırma noktasında kayda değer bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. 5-HMF'nin rehidrasyonu yalnız su ortamındakine kıyasla daha yavaştır, bu durumun nedeni polar aprotik çözücü varlığında 5-HMF molekülünün su yerine GVL ile daha çok etkileşimi sonrası degradasyonunun baskılanması ile açıklanabilir [17]. Bu durumda farklı organik çözücü oranlarının denenmesinin verimi iyileştirmek açısından etkili olacağı düşünülmektedir. Yalnız su ve su/GVL ortamlarındaki dönüşümler sonrası hidroliz çözeltilerinde kalan toplam indirgen şeker miktarları da GVL'nin düşük aktivitesini destekler nitelikte birbirine çok yakındır (Çizelge 1).

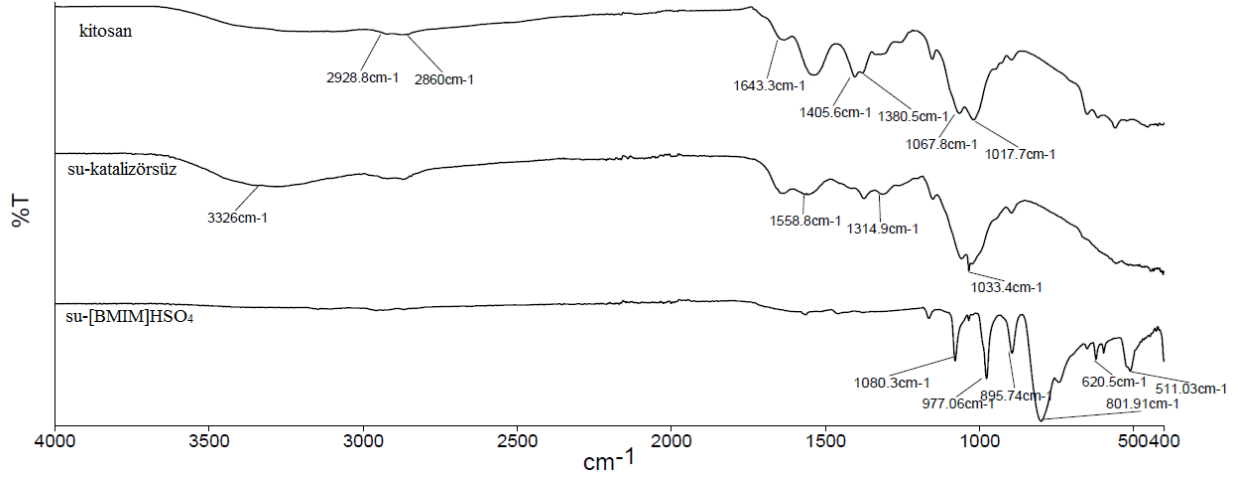
Glukozun katalitik dönüşümüne bakıldığında ise, %22,7 verim ve g başına 226,6 mg LA ile eldesi ile yine en etkili yardımcı çözücünün [Bmim]HSO₄ olduğu görülmektedir (Şekil 1.b). Tungstosforik asit katalizli reaksiyon sonunda ürün verimi artarken, hidroliz çözeltisinin toplam indirgen şeker miktarı yalnız suyun çözücü olarak kullanıldığı ortama göre %31,0 oranında azalmıştır. Glukoz dönüşümünde, katalizörlü sulu ortamda g glukoz başına 67,2 mg LA elde edilmiştir (Şekil 1.b). Kitosan ve glukoz hidrolizatlarının toplam indirgen şeker miktarlarına bakıldığında ise katalizör kullanılan sulu ortamdaki ürün (5-HMF ve LA) artışına paralel olarak bu değerlerin yarı-yarıya düştüğü görülmektedir (Çizelge 1).

Zhao ve diğerlerinin [18] heteropoliasit katalizörlüğünde iki fazlı çözücü ortamında kütlece %10'luk fruktoz çözeltisinin dönüşümünü inceledikleri çalışmada 115°C'de 1 saat reaksiyon süresi sonunda sırasıyla %71,4 ve %14,5 oranda 5-HMF ve LA verimi elde edilmiştir. Chang ve diğ. [19] tarafından yapılan benzer çalışmada silika destekli tungstosforik asidin yalnızca 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ([Emim]Cl) iyonik sıvı ortamında glukozdan 5-HMF dönüşüm verimi incelenmiştir. 140°C'de 3 saat reaksiyon süresi sonunda daha düşük biyokütle/katalizör oranı ile (yaklaşık 1,4) %68,8 glukoz dönüşümü ve %74,7 5-HMF verimi elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığının düşük tutulması levulinik asidin oluşumundan ziyade daha çok glukozun dehidrasyonu ile 5-HMF oluşumunu destekleyecek niteliktedir. Ayrıca reaksiyon ortamının yalnızca iyonik sıvı kullanımı maliyet ve toksik etkiler düşünüldüğünde esasen bir dezavantaj olarak düşünülebilir. Silika destekli tungstosforik asidin katalizör olarak kullanıldığı farklı bir çalışmada ise N,N-dimetilformamid (DMF) ortamında glukoz dönüşümü katalizör etkisi ile %34,2 oranda artmış, 130°C'de 3 saat reaksiyon süresi sonunda %30,4 verimle glukozdan 5-HMF elde edilmiştir [20]. Metal organik kafes yapısı-bazlı tungstosforik asit katalizörü ile glukozdan levulinik asidin üretildiği bir çalışmada ise 150°C'de 9 saat reaksiyon süresi sonunda en yüksek %57,9 oranda LA verimine ulaşılabilmektedir [21].

Reaksiyon ortamında yalnız su yerine su/GVL kullanıldığında ise %17,1 verimle g başına 155,3 mg LA elde edilmiş, dolayısıyla LA miktarı sulu ortama kıyasla 2,3 katına çıkmıştır. Glukozun tungstosforik asit katalizörlü dönüşümünde sulu ortama hem GVL hem [Bmim]HSO₄ katkısı 5-HMF ve LA ürün verimini oldukça artırıcı yönde etki etmiştir.

3.2. Dönüşüm Prosesi Sonrası Hidroliz Olmayan Kitosan Katı Atığının Yapısal İncelemesi (Structural Investigation of Non-hydrolyzed Solid Waste of Chitosan After Conversion Process)

Kitosan dönüşüm deneyleri sonrasında katalizörsüz sulu ortamda ve katalizörlü iyonik sıvı-su ortamında elde edilen katı atığın yapısal değişikliklerini gözleyebilmek için FT-IR spektrumları kıyaslanmıştır (Şekil 3). Spektrumda 3400 cm⁻¹'de gözlenen geniş bant kitosan yapısında bulunan N-H ve O-H gruplarına ait gerilme titreşimlerini göstermektedir. 2925 cm⁻¹ ve 2869 cm⁻¹ pikleri karakteristik C-H gerilme titreşimleri, 1381 cm⁻¹ piki ise C-H eğilme titreşimlerine aittir. 1643, 1556 ve 1318 cm⁻¹ pikleri amit bağlarına karşılık gelmekte ve kısmi deasetilasyondan kaynaklanmaktadır [22], [23]. 1093–894 cm⁻¹ aralığındaki bantlar ise piranoz ünitelerine karşılık gelmektedir [21]. Bu piklere su-iyonik sıvı ortamından alınan katıda rastlanmaması kuvvetli asidik koşullarda tamamen hidroliz olduklarını göstermektedir. Kuvvetli asidik ortamda hidrojen bağı oluşumu da bozulmuştur. Su-[Bmim]HSO₄ ortamında gözlenen 1080, 983, 888 ve 805 cm⁻¹ bantları katı üzerinde kalan katalizörün Keggin yapısına ait karakteristik bantlardır [24]. Katalizörsüz hidrotermal işlem sonrası orijinal kitosan ana yapısının korunduğu sonuçlardan görülmektedir.



Şekil 3. Dönüşüm sonrası kitosan katı atığının FT-IR spektrumu

Figure 3. FT-IR spectra of chitosan solid waste after conversion

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Çalışmada bir heteropoliasit olan tungstofosforik asidin sulu ortamda kitosan hidrolizi ve levulinik asit verimini arttıran bir katalizör olma özelliği taşıdığı gözlenmiştir. Reaksiyon ortamında su ile birlikte yardımcı çözücü olarak kullanılan iyonik sıvının, asidik özelliği sayesinde kitosan ve glukozdan levulinik asit eldesi verimini arttırdığı, organik çözücünün ise yalnızca glukoz dönüşüm verimini arttırdığı görülmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda levulinik asidin petrokimyasal hammaddeler yerine yenilenebilir, karbonhidratlar açısından zengin, atık biyokütle materyallerinden üretimine odaklanılmıştır. Bu çalışmada, biyokütle materyali olarak kitosan ve model bileşik glukozun tek basamakta hidrolizi ve levulinik aside dönüşümü prosesinde katalizör ve çözücü ortamı etkinliği ile ilgili elde edilen bu sonuçlar sonraki çalışmalar için literatüre katkı sağlayacaktır.

5. SEMBOLLER (SYMBOLS)

GVL: γ -Valerolakton

IL: İyonik sıvı

5-HMF: 5-hidroksimetilfurfural

LA: Levulinik asit

[Bmim]HSO₄ : 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat

Etik Standartlar Bildirimi (Declaration of Ethical Standards)

Çalışma etik standartlara uygun olarak yürütülmüştür.

Yazar Katkı Beyannamesi (Credit Authorship Contribution Statement)

Şeyma ÖZDEMİR : Deneysel veri toplama, araştırma, analizler

Berna NİŞ: Araştırma, analizler, makalenin gözden geçirilmesi-düzenlenmesi.

Burçak KAYA ÖZSEL: Araştırma, deneysel çalışmanın tasarlanması, sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi, makaleninin yazım-gözden geçirme-düzenleme ve revizyonu.

Çıkar Çatışması Beyannamesi (Declaration of Competing Interest)

Tüm yazarlar herhangi bir çıkar çatışması beyan etmemektedir.

Veri Kullanılabilirliği (Data Availability)

Makalede kullanılan veriler paylaşımına açık değildir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] A. Morone, M. Apte, and R. A. Pandey, "Levulinic acid production from renewable waste resources: Bottlenecks, potential remedies, advancements and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 51, pp. 548-565, 2015.
- [2] W. Hou, L. Liu, and H. Shen, "Selective conversion of chitosan to levulinic acid catalysed by acidic ionic liquid: Intriguing NH₂ effect in comparison with cellulose," *Carbohydrate Polymers*, vol. 195, pp. 267-274, 2018.
- [3] J. A. Dumesic, D. Martin Alonso, and J. S. Luterbacher, "Biomass pre-treatment for co-production of high-concentration C5- and C6-carbohydrates and their derivatives," U.S. Patent 9,359,650, June, 2016.
- [4] H. Q. Lê, H. Sixta, and M. Hummel, "Ionic liquids and gamma-valerolactone as case studies for green solvents in the deconstruction and refining of biomass," *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp. 20-24, 2019.
- [5] X. Li, Q. Liu, C. Luo, X. Gu, L. Lu, and X. Lu, "Kinetics of Furfural Production from Corn Cob in γ -Valerolactone Using Dilute Sulfuric Acid as Catalyst," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no. 10, pp. 8587-8593, 2017.
- [6] F. Huang, W. Li, Q. Liu, T. Zhang, S. An, D. Li, and X. Zhu, "Sulfonated tobacco stem carbon as efficient catalyst for dehydration of C6 carbohydrate to 5-hydroxymethylfurfural in γ -valerolactone/water," *Fuel Processing Technology*, vol. 181, pp. 294-303, 2018.
- [7] S. G. Wettstein, D. M. Alonso, Y. Chong, and J. A. Dumesic, "Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using GVL as a solvent in biphasic systems," *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 8, pp. 8199-8203, 2012.
- [8] M. R. Park, H. S. Kim, S. K. Kim, and G. T. Jeong, "Thermo-chemical conversion for production of levulinic and formic acids from glucosamine," *Fuel Processing Technology*, vol. 172, pp. 115-124, 2018.
- [9] T. Zhang, W. Li, S. An, F. Huang, X. Li, J. Liu, G. Pei, and Q. Liu, "Efficient transformation of corn stover to furfural using p-hydroxybenzenesulfonic acid-formaldehyde resin solid acid," *Bioresource Technology*, vol. 264, pp. 261-267, 2018.
- [10] J. X. Feng, H. J. Zang, Q. Yan, M. G. Li, and B. W. Cheng, "Conversion of Chitosan into 5-Hydroxymethylfurfural via Hydrothermal Synthesis," *Advance Material Research*, vol. 1095, pp. 411-414, 2015.
- [11] X. Li, X. Lu, S. Nie, M. Liang, Z. Yu, B. Duan, J. Yang, R. Xu, L. Lu, and C. Si, "Efficient catalytic production of biomass-derived levulinic acid over phosphotungstic acid in deep eutectic solvent," *Industrial Crops and Products*, vol. 145, p. 112154, 2020.
- [12] A. Nayak, I. N. Pulidindi, and C. S. Rao, "Novel strategies for glucose production from biomass using heteropoly acid catalyst," *Renewable Energy*, vol. 159, pp. 215-220, 2020.
- [13] B. Nis and B. Kaya Ozsel, "Efficient direct conversion of lignocellulosic biomass into biobased platform chemicals in ionic liquid-water medium," *Renewable Energy*, vol. 169, pp. 1051-1057, 2021.
- [14] Y. Jiang, H. Zang, S. Han, B. Yan, S. Yu, and B. Cheng, "Direct conversion of chitosan to 5-hydroxymethylfurfural in water using Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as catalysts," *RSC Advance*, vol. 6, no. 105, pp. 103774-103781, 2016.

- [15] F. W. Low, N.A. Samsudin, Y. Yusoff, X. Y. Tan, C. W. Lai, N. Amin, and S. K. Tiong, "Hydrolytic cleavage of glycosidic bonds for cellulose nanoparticles (CNPs) production by BmimHSO₄ ionic liquid catalyst," *Thermochimica Acta*, vol. 684, p. 178484, 2020.
- [16] B. Song, Y. Yu, and H. Wu, "Solvent effect of gamma-valerolactone (GVL) on cellulose and biomass hydrolysis in hot-compressed GVL/water mixtures," *Fuel*, vol. 232, pp. 317-322, 2018.
- [17] S. S. Chen, I. K. M. Yu, D. C. W. Tsang, A. C. K. Yip, E. Khan, L. Wang, Y. S. Ok, and C. S. Poon, "Valorization of cellulosic food waste into levulinic acid catalyzed by heterogeneous Brønsted acids: Temperature and solvent effects," *Chemical Engineering Journal*, vol. 327, pp. 328-335, 2017.
- [18] Q. Zhao, L. Wang, S. Zhao, X. Wang, and S. Wang, "High selective production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a solid heteropolyacid catalyst," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2289-2293, 2011.
- [19] K. L. Chang, Q. T. Huynh, C. T. Zhong, W. R. Chen, H. Y. Wang, P. Phitsuwan, Y. C. Lin, and G. C. C. Yang, "Production of 5-hydroxymethylfurfural from glucose by recyclable heteropolyacid catalyst in ionic liquid," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 28, p. 102844, 2022.
- [20] Y. Wang, Z. Hu, G. Fan, J. Yan, G. Song, and J. Li, "Catalytic Conversion of Glucose to 5-(Hydroxymethyl)furfural Over Phosphotungstic Acid Supported on SiO₂-Coated Fe₃O₄," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, pp. 2263-2271, 2019.
- [21] H. Qu, B. Liu, G. Gao, Y. Ma, Y. Zhou, H. Zhou, L. Li, Y. Li, and S. Liu, "Metal-organic framework containing Brønsted acidity and Lewis acidity for efficient conversion glucose to levulinic acid," *Fuel Processing Technology*, vol. 193, pp. 1-6, 2019.
- [22] M. Li, H. Zang, J. Feng, Q. Yan, N. Yu, X. Shi, and B. Cheng, "Efficient conversion of chitosan into 5-hydroxymethylfurfural via hydrothermal synthesis in ionic liquids aqueous solution," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 121, pp. 331-339, 2015.
- [23] E. Stodolak-Zych, P. Jeleń, E. Dzierzkowska, M. Krok-Borkowicz, Ł. Zych, M. Boguń, A. Rapacz-Kmita, and B. Kolesińska, "Modification of chitosan fibers with short peptides as a model of synthetic extracellular matrix," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1211, p. 128061, 2020.
- [24] R. Tan, C. Liu, N. Feng, J. Xiao, W. Zheng, A. Zheng, and D. Yin, "Phosphotungstic acid loaded on hydrophilic ionic liquid modified SBA-15 for selective oxidation of alcohols with aqueous H₂O₂," *Microporous Mesoporous Materials*, vol. 158, pp. 77-87, 2012.