



**FARKLI BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN
HEMİSELÜLOZ, SELÜLOZ VE LİGNİNİN
AYRIŞTIRILMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Zeynep CEYLAN

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ahmet ÖZER**

Temmuz-2019

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI BİYOKÜTLE KAYNAKLARINDAN HEMİSELÜLOZ, SELÜLOZ VE
LİGNİNİN AYRIŞTIRILMASI VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep CEYLAN

(152118105)

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı: Kimyasal Teknolojiler

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Ahmet ÖZER

Diğer Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN

Dr. Öğrt. Üyesi Adil KOÇ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 8 Temmuz 2019

TEMMUZ-2019

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve görüşlerinden yararlandığım, tez çalışmam sırasında beni yönlendiren saygı değer Hocam Prof. Dr. Ahmet ÖZER'e teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarım sırasında ve tez yazım sürecinde sabır ve hoşgörü ile beni yönlendiren Arş. Gör. Dr. Şeyda TAŞAR'a teşekkür ederim. Hayatım boyunca bana destek olan değerli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep CEYLAN
ELAZIĞ-2019

ÖZET

Bu çalışmada farklı atık türlerinin sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyelleri karşılaştırmalı olarak incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, şeker pancarı küspesi, çay posası ve çam odununun talaşı değerlendirilmiştir. Çalışmanın ilk adımında, biyokütlenin kimyasal yapısının hemiselüloz, selüloz, ligninin izolasyon verimleri üzerine etkisi araştırılmıştır. İkinci adımda ise alkali ön işlem sürecine ait parametrelerin temel bileşenlerin izolasyon verimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Etkisi incelenen parametreler, alkali konsantrasyonu, peroksit konsantrasyonu ve temas süresidir. Üçüncü adımda elde edilen temel bileşenler enstrümantal analiz metotları ile karakterize edilmiş ve elde edilen veriler literatürle kıyaslanmıştır. Karakterizasyon sürecinde, biyokütlelerin ve izolasyon ürünlerinin FTIR, TGA, H-NMR ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Biyokütlenin lignin içeriğinin hemiselüloz ekstraksiyon verimi üzerine etkisinin olmadığı buna karşılık lignin verimini etkilediği belirlenmiştir. Kullanılan biyokütlenin kimyasal analiz sonuçları ile temel bileşenlerin izolasyon verimlerinin uygunluk içinde olduğu tespit edilmiştir. Çay posasının hemiselüloz izolasyon veriminin (% 25) ceviz kabuğunun ise lignin izolasyon veriminin (%19) diğer biyokütle türlerinden daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Kayısı çekirdeğinden elde edilen hemiselülozun diğer biyokütle kaynaklarından elde edilenlere kıyasla daha açık renkli olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir. Alkali ön işlem parametrelerinin etkisi çay posası ve kayısı çekirdeği atıkları ile yapılan çalışmalarda incelenmiştir. Optimum izolasyon şartları olarak temas süresinin 6 saat, alkali konsantrasyonunun 20g/L, peroksit konsantrasyonunun % 2-4, sıcaklığının 55 °C olduğu belirlenmiştir. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin optimum şartlarda elde edilen izolasyon verimleri (hammadde temeli üzerinden) çay posası için sırasıyla yaklaşık % 36, % 25, % 23, kayısı çekirdeği kabuğu için ise % 26, % 34, % 24 olarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: atık biyokütle kaynakları, alkali ön işlem süreci, hemiselüloz, selüloz, lignin, karakterizasyon.

SUMMARY

(Separation and Characterization of Hemicellulose, Cellulose and Lignin from Various Waste Biomass Sources)

In this study, the potential of different types of biowaste to products with high added value was investigated through a sustainable bio-refinery approach. For this purpose, the pine wood, the walnut shell, the sugar beet pulp, the tea pulp and apricot kernel had been evaluated. In the first step of the study, the effect of chemical structure of biomass on the isolation yields of hemicellulose, cellulose and lignin was investigated. In the second step, the effect of the parameters of the alkali pretreatment process on the isolation efficiency of the main components was investigated. The investigated parameters in the study are the concentration of alkaline, the concentration of peroxide and the contact time. Then in the third step of this study the main components were characterized with instrumental analysis methods and the obtained results were compared with the literature's. FTIR, TGA, H-NMR and XRD analyzes were performed during the characterization step of biomasses and isolated products. It was determined that lignin content of biomass used in this study had no effect on hemicellulose extraction yield but it was effective on lignin yield. The results of chemical analysis of the biomass were determined to be in conformity with the isolation efficiencies of the basic components. The tea pulp's hemicellulose yield (25%) and the walnut shell's lignin isolation yield (19%) were found to be higher than the other biomass types. It was experimentally observed that hemicellulose which was obtained from the apricot kernel was lighter in color than the others. The effect of the alkaline pretreatment parameters was evaluated on the waste of tea pulp and apricot kernel. It was determined that the optimum isolation conditions as contact time: 6 h, alkali concentration: 20 g/L, peroxide concentration: 2-4 %, temperature: 55 °C. The isolation efficiencies of hemicellulose, cellulose and lignin at optimum conditions (based on raw material) were determined as 36 %, 25 %, 23 % for the pulp of tea and 26%, 34%, 24% for apricot kernel, respectively.

Key words: waste biomass resources, alkali pretreatment process, hemicellulose, cellulose, lignin, characterization.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	1
ÖZET	I
SUMMARY	I
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1. Biyokütle	5
2.1.1. Biyokütle Oluşumu	5
2.1.2. Biyokütle Kaynakları.....	6
2.1.2.1. Karasal biyokütle türleri.....	7
2.1.2.2. Suda yaşayan biyokütle türleri	7
2.1.2.3. Atık Biyokütle Türleri	7
2.2. Biyokütlenin Temel Bileşenleri ve Yapıları.....	9
2.2.1. Hemiselüloz.....	11
2.2.2. Selüloz	12
2.2.3. Lignin	13
2.2.4. Ekstrakte Edilebilen Maddeler	16
2.3. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi Ve Uygulanan Ön İşlemler.....	16
2.3.1. Fiziksel Ön İşlemler	17
2.3.2. Fizikokimyasal Ön İşlemler	17
2.3.3. Kimyasal Ön İşlemler.....	19
2.3.4. Biyolojik Ön İşlemler	22
2.4. Literatür Çalışmaları.....	23
3. MATERYAL VE METOD.....	29
3.1. Biyokütle Atıkların Temini ve Karakterizasyonu	30
3.1.1. Hammaddelerin temini ve ön işlemler.....	30

3.1.2. Proximate analiz	30
3.1.3. Elementel analiz	31
3.1.4. Kimyasal Analiz	32
3.1.5. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi	33
3.1.6. Termal analiz	33
3.2. Atık biyokütle örneklerinin temel bileşenlerine ayrıştırılması ve temel bileşenlerin karakterizasyonu	34
2.2.1. Atık biyokütleden yağ ve vaksların ayrılması	34
2.2.1.1. Alkali ortamda selüloz eldesi hemiselüloz ile ligninin çözelti ortamına alınması	34
2.2.2. Lignin ve hemiselülozun çözültiden ayrılması	37
2.2.3. Temel bileşenlerin karakterizasyonu	37
4. SONUÇLAR.....	38
4.1. Atık biyokütle kaynaklarının karakterizasyonu.....	38
4.2. Bitkisel Atıkların Temel Bileşenlerine Ayrıştırılmasına	44
4.3. Temel Bileşenlerin Karakterizasyonu	53
5. TARTIŞMA.....	62
6. KAYNAKLAR.....	65
BİYOGRAFİ.....	74

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1. Doğal biyokütle çevrimi.....	6
Şekil 2. 2. Biyokütlenin bileşenleri	10
Şekil 2. 3. Hemiselüloz yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011).	11
Şekil 2. 4. Selüloz kimyasal yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011).....	12
Şekil 2. 5. Selüloz makromolekülünün tabakalı yapısı.	13
Şekil 2. 6. Ligninin aromatik yapıları.....	14
Şekil 2. 7. Lignin yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011).....	15
Şekil 3. 1. Temel bileşenlerine alkali-oksidatif proseslerle ayrıştırılmasına ilişkin işlem adımları.....	36
Şekil 3. 2. Ekstraksiyon sürecine ilişkin fotoğraflar (1) ekstraktiflerin ayrıştırılması (2) alkali oksidatif ekstraksiyon süreci (3) hemiselülozun çöktürülmesi (4) elde edilen hemiselüloz örneği.....	37
Şekil 4. 1. Çalışmada kullanılan atık biyokütle kaynakları (a) kaysı çekirdeği kabuğu (b) Şeker pancarı küspesi (c) talaş (d) ceviz kabuğu (e) çay posası.....	38
Şekil 4. 2. Atık biyokütle kaynaklarının FTIR spektrumları (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu	42
Şekil 4. 3. Atık biyokütle kaynaklarının TGA/DTA termogramları (Azot akış hızı:10 ml/dak; Isıtma hızı:10 °C/dak.; Sıcaklık aralığı:25-700 °C) (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu	43
Şekil 4. 4. Atık biyokütle kaynaklarının ekstraktif işlem sürecine ilişkin izolasyon verimleri (Toluen/etanol:2/1(v/v), 6 saat, soxhlet ekstraktörü ile, katı/sıvı oranı: 1/10) .	45
Şekil 4. 5. Atık biyokütle kaynaklarının saf su ekstraksiyon sürecine ilişkin izolasyon verimleri (katı/sıvı oranı 1:10, sıcaklık: 60 °C, çalkalama hızı:120 rpm, süre:6 saat).....	46
Şekil 4. 6. Atık biyokütle kaynaklarının alkali (NaOH) ekstraksiyon sürecine ilişkin izolasyon verimleri (NaOH çözelti konsantrasyonu: 10 g/L, süre:6 saat, katı/sıvı oranı:1/10, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm)	47

Şekil 4. 7. Alkali (NaOH) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (NaOH çözelti konsantrasyonu: 10-20-40 g/L, süre: 6 saat, katı/sıvı oranı:1/10, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm).....	49
Şekil 4. 8. Peroksit (H ₂ O ₂) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (Alkali konsantrasyonu: 20 g/L NaOH, peroksit konsantrasyonu: % 1-2-3-4-5'lik H ₂ O ₂ , katı/sıvı oranı:1/20, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm, pH: 11.5, süre:6 saat)	50
Şekil 4. 9. Ekstraksiyon süresinin temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (sıcaklık: 55 °C, alkali konsantrasyonu: 20 g/L'lik NaOH, süre: 3, 6 ve 8 saat, katı/sıvı oranı:1/20).....	52
Şekil 4. 10. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen hemiselülozlarının H-NMR spektrumu (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu	53
Şekil 4. 11. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen hemiselülozik fraksiyonların TGA/DTA termogramı (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu	55
Şekil 4. 12. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen selülozik fraksiyonların TGA/DTA termogramı (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu.....	55
Şekil 4. 13. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen selülozik fraksiyonların XRD difraktogramı (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu.....	57
Şekil 4. 14. Atık biyokütlerden izole edilen hemiselulozların FTIR spektrumları(a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu.....	58
Şekil 4. 15. Atık biyokütlerden izole edilen selulozların FTIR spektrumları(a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu	60

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1. Türkiye’de üretilen bazı tarım ürünleri ve oluşturdıkları atıklar.....	9
Tablo 2. 2. Lignoselülozik yapıllı bazı atık türlerinin kimyasal bileşimi (ağırlıkça).....	10
Tablo 3. 1. Gerçekleştirilen çalışmanın işlem basamakları	29
Tablo 4. 1. Kullanılan biyokütle kaynaklarının proximate analizi (% ağırlıkça)	39
Tablo 4. 2. Kuru temel üzerinden biyokütle kaynaklarının elementel analizi	39
Tablo 4. 3. Atık biyokütle türlerinin kimyasal analizi (% ağırlıkça).....	40
Tablo 4. 4. Hemiselülozik fraksiyonda gözlemlenen temel pikler	59
Tablo 4. 5. Selülozik fraksiyonda gözlemlenen temel pikler	61

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı; enerji, gıda ve ihtiyaç duyulan kimyasalların üretimi alanlarında yeni ve alternatif kaynak arayışlarını da beraberinde getirmiştir. Bu sebeple yenilenebilir biyokütle kaynaklarının, özellikle de biyokütle atıklarının enerji, gıda ve değerli kimyasalların üretiminde ve sentezinde değerlendirilmesine yönelik çalışmalar son yıllarda artış göstermiştir.

Türkiye zengin tarımsal ürün çeşitliliğine sahip bir ülkedir ve tarımsal faaliyetler sonucunda yüksek miktarda tarımsal atıklar açığa çıkmaktadır. Tarımsal faaliyetlerden daha fazla gelir sağlamak, çevreyi ve doğayı korumak hatta sosyo-ekonomik gelişmeyi hızlandırmak için bu tarımsal atıkların değerlendirilmesi önem arz etmektedir. Bu atıkların toplanması ve imha edilmesi ek maliyetler yaratmakla birlikte, tarımsal atıkların büyük bir kısmı ekonomik bir katma değere dönüştürülemeyip genellikle hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu tür atıkların geri dönüşümü, atıkların aşırı birikiminin önlenmesi ve karbon döngüsünün sürdürülebilirliği açısından da önemlidir. Bu tür tarımsal atıklar, fosil esaslı kaynaklar yerine kullanılarak yüksek katma değerli biyo-ürünlerin üretiminde kullanılabilecek potansiyele sahiptir. Orman atıkları ve direkt olarak tarlada ortaya çıkan hasat sonrası atıkların yanı sıra tarım ürünlerinin endüstriyel ya da evsel kullanımı sonrası oluşan atıklar da biyokütle atıkları kapsamında değerlendirilmektedir. Çay demleme işlemi sonucu demlikte kalan, ekonomik hiçbir kullanım sahası olmayan çay posası evsel nitelikli bir biyokütledir. Şeker pancarından kristal şeker üretimi sırasında üretilen ve genellikle hayvan yemi olarak değerlendirilen şeker pancarı küspesi de endüstriyel atık niteliği taşıyan bir biyokütledir.

Petrol rafinerilerinin bir benzeri olan biyo-rafinerilerde, biyokütle kaynaklarının yanı sıra biyokütle atıklarının da organik asitler, organik çözücüler, esterler, monomerler, polimerler vb. gibi pek çok kimyasal madde üretilebilmektedir. Bu kapsamda bu tür biyokütle kaynaklarının biyogaz, biyodizel, hidrojen, etanol vb. gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına dönüştürülmesi çalışmaları hız kazanmıştır.

Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarından biyo-ürün üretim sürecinde, öncelikle kompleks yapının ön işlem süreçleri ile makro moleküllerine (selüloz, hemiselüloz, lignin) ayrıştırılması gerekmektedir. Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının temel

bileşenlerinin izolasyonu sürecinde uygulanan ön işlemler fiziksel, fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik işlemler olarak gruplandırılmaktadır (Saha 2003, Hasyierah vd., 2008, Usal 2014). Biyokütleyle uygulanan 1 ön işlemlerle genel olarak, biyokütlenin boyutunun küçültülmesi, fiziksel yapısının açılması, lignin ve hemiselülozun biyokütleden uzaklaştırılması, selülozun kristalliğinin azaltılması ve gözenekli yapının artırılması amaçlanmaktadır (Hasyierah vd., 2008, Usal 2014).

Biyokütleyle uygulanan ön işlem süreçlerinden en çok kullanılan prosesler; asit, alkali ya da asit/alkali kombine hidrolizi, oksidatif (H_2O_2 ile) hidroliz, karbondioksit, su buharı ya da amonyak lif patlaması (AFEX) uygulamaları, yüksek basınçta sıcak su ile oksidasyondur. Literatürde ifade edilen tekniklerle, çeşitli biyokütle türlerinden temel bileşenlerinin izolasyonu, izolasyon verimi ve izolasyon ürünlerinin değerlendirilmesi sürecini konu alan çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Bahçegül 2013, Cengiz vd. 1993, Çopuroğlu 2004, Dinçtürk 2007, Fang vd. 1999a, Fang vd. 1999b, Göksel 1986, Saha 2003, Sapcı 2012, Sun vd. 2004a, Sun vd. 2004b, Toraman 2012, Usal 2014, Yılmaz 2012, Xu vd. 2006).

Lignoselülozik yapının temel bileşeni olan selüloz tekstil, kağıt, mobilya, ilaç, kozmetik ve gıda sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sun vd. 1997, Usal 2014). Diyet gıdaların ve tıbbi tabletlerin üretiminde selülozun toz formu kullanılırken, pasta ve krema gibi ürünlerde viskoziteyi düzenleyici ve emülsifiyer olarak değerlendirilen selülozun jel formu kullanılmaktadır (Laka ve Chernyavskaya 2007, Usal 2014). Ayrıca selüloz, glikoza hidrolize edilerek mikrobiyal veya kimyasal yöntemlerle başta etanol olmak üzere bütanol, organik asitler, aseton ve gliserin gibi çeşitli ürünlere dönüştürülebilmektedir (Howard vd. 2003, Sasaki vd. 2012, Usal 2014).

Hemiselüloz, selülozdan sonra lignoselülozik yapının ikinci önemli bileşenidir ve genellikle ağaçlar ve kara bitkilerinin yapısında büyük oranda bulunur (Varol 2007, Mohan vd., 2006, Taşar 2011). Dünya üzerinde yıllık hemiselüloz üretiminin ortalama 60 milyar ton olduğu ifade edilmektedir. Hemiselüloz kağıt pulpunun delignifikasyonu, meyve suyu klarifikasyonu, bira kıvamının ayarlanması gibi alanlarda değerlendirilmektedir. Hemiselülozun parçalanma ürünleri olan ksiloz, glikoz, galaktoz, arabinoz ve mannoz; etil alkol, ksilitol, laktik asit, glikol, prebiyotik gibi değerli kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Akpınar vd., 20012; Peng vd, 2012, Usal 2014). Hemiselüloz son yıllarda, çevre dostu biyobozunur polimerik mamullerin üretiminde (gıda ambalajlanmasında ve alışveriş poşetleri) öne çıkmaktadır. Özellikle tek yıllık bitkilerin hasat atıkları ve diğer biyokütle atıklarının biyoplastik üretiminde değerlendirilmesine yönelik araştırmalar

yaygınlık kazanmıştır (Yang vd. 2011, Salam vd. 2011, Karaaslan vd. 2011, Peng vd. 2011, Dax vd. 2014)

Lignin, selüloz ve hemiselülozdan sonra en bol bulunan üçüncü doğal polimer olup hücre duvarına direnç ve sağlamlık katan yapı taşıdır ve biyolojik saldırılara karşı selüloz ve diğer polisakkaritlerden daha dirençlidir. Lignin, karbon lifler, polimer tamamlayıcı, yapıştırıcı, yüzey aktif madde ve reçine üretiminde kullanılmaktadır (Silva vd. 2013, Usal 2014). Ligninin hidroliz ürünleri ise özellikle ilaç, gıda ve kozmetik sanayisinde kullanıldığı bilinen fenolik bileşiklerin üretimi için hammadde kaynağıdır. Son yıllarda fenolik bileşiklerin insan sağlığı üzerindeki olumlu etkilerinin öne çıkması nedeniyle ligninin değerlendirilmesi oldukça popüler hale gelmiş ve buna yönelik yapılan araştırmalara hız verilmiştir (Buranov ve Mazza 2008, Usal 2014).

Bu tez kapsamında literatürdeki mevcut çalışmalardan farklı olarak; farklı atık türlerinin sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyelleri karşılaştırmalı olarak incelenmeye çalışılmıştır. Kullanılan biyokütlenin kimyasal yapısı, (özellikle holoselüloz/lignin oranının) ön işlem süreç etkinliği ve biyokütleden temel bileşenlerin izolasyon verimi araştırılmıştır. Bu kapsamda tarımsal atık niteliği taşıyan kayısı çekirdeği kabuğu ve ceviz kabuğu, endüstriyel atık niteliği taşıyan şeker pancarı küspesi, evsel atık niteliği taşıyan çay posası ve orman ürünleri atığı niteliği taşıyan çam odununun talaşı değerlendirilmiştir.

Beş farklı atık biyokütle kaynağına alkali ve oksidatif ön işlem süreçleri uygulanarak, süreç parametrelerine (temas süresi, alkali ve peroksit konsantrasyonu, biyokütle türü vb.) bağlı olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninin kazanım verimleri ve safiyetleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen üç makro molekülün FTIR, TGA ve NMR analizleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma ile tarımsal, evsel ve endüstriyel atık niteliği taşıyan biyokütle kaynaklarının katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi, kimyasal bileşimi birbirinden farklı olan biyokütle kaynaklarının kullanılacağı çalışmada ön işlem süreç parametrelerinin ve biyokütlenin kimyasal yapısının temel bileşenlerin izolasyon verimi ve safiyetleri üzerine etkilerinin belirlenmesi, farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen makro moleküllerin (hemiselüloz, selüloz, lignin), verimleri ve safiyetleri dikkate alınarak hangi alanlarda/üretim sektörlerinde kullanılabileceğine dair değerlendirmelerin yapılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmanın, basit biyokütle kaynaklarının etkin bir şekilde değerlendirilebilmesine imkan sağlaması yönüyle önem arz ettiği ve ilave katma değer

oluřturduđu dűřűnűlmektedir. Sűrdűrűlebilir enerji kaynaklarına sahip olmanın ulusal bir politika olduđu gűnűműzde, fosil enerji kaynaklarına alternatif olarak atık biyokűtle kaynaklarının deđerlendirilebildiđi proseslerin geliřtirilmesi, űlke ekonomisinin geliřmesine ve ulusal refahın artmasına katkı sađlayacađı dűřűnűlmektedir. Bu yűnűyle yapılan çalıřmanın sonuçlarının enerji ve belirli kimyasalların ithalatı konusunda dıřa bađımlılıđın űnűne geçilmesi yűnűnde katkı sađlayacađı dűřűnűlmektedir.



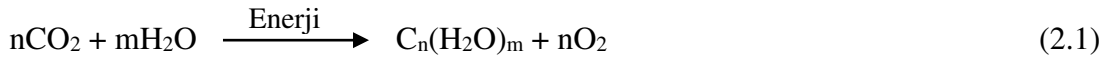
2. GENEL BİLGİ

2.1. Biyokütle

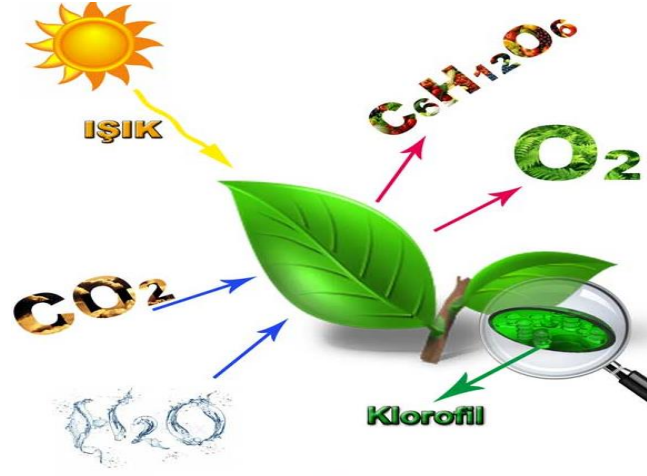
Karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan atıkları, gıda endüstri atıkları, orman yan ürünleri ve kentsel atıklar gibi yüzyıldan daha kısa sürede yenilenebilen organik maddeler biyokütle olarak tanımlanmaktadır. Fotosentez yapabilen tüm canlılar biyokütledir. Fotosentetik canlılar, güneşten aldığı enerjiyi fotosentez yardımı ile kimyasal enerjiye dönüştürmekte ve bu reaksiyon sonucu bazı karbonhidrat molekülleri ve oksijen oluşmaktadır. Biyokütle kaynakları lignoselülozik yapılı olup, yüksek oranda oksijen içeren organik polimerik yapılar (selüloz, hemiselüloz), oligomerler (% 65-75) ve lignin'den (% 18-35) oluşmaktadır. Bunların yanı sıra yapılarında ağırlıkça % 1-5 arasında değişen oranlarda düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktif maddeler ve anorganik bileşenler bulunmaktadır (Mohan vd., 2006).

2.1.1. Biyokütle Oluşumu

Fotosentez olayı bitkilerin yeşil yapraklarında, kloroplast adı verilen lamelli yapının içinde bulunan klorofil pigmentleri tarafından gerçekleşmektedir. Bitkilerin yanı sıra bazı canlı organizmalarda (algler) fotosentez yapabilmektedir. Bitkinin havadaki karbondioksit ile topraktan aldığı suyu güneş enerjisi ve klorofil yardımıyla karbonhidrat ve lignin gibi organik maddeler ve oksijene dönüştürdüğü fotosentez olayı bir kaç basamaktan oluşmaktadır. En genel ve basit formda fotosentez reaksiyonu aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Fotosentez reaksiyonu sonucu açığa çıkan karbonhidratların bir kısmı bitki solunum sürecinde kullanılmaktadır. Diğer kısım ise nişasta, selüloz, şekerler, proteinler, yağlar vb ürünlere dönüşüp bitkinin bünyesinde depolanmaktadır (Gürleyik, 2006, Taşar 2011). Şekil 2.1'de doğal biyokütle çevrimi şematize edilmeye çalışılmıştır.



Şekil 2. 1 Doğal biyokütle çevrimi

2.1.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle türleri bir çok farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. En basit sınıflandırma metodu biyokütlenin tarihsel kullanım sürecine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre biyokütle kaynakları **Klasik biyokütle** ve **Modern biyokütle** olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Klasik biyokütle kaynakları grubunda, ormanlardan elde edilen odun, bitki ve hayvan atıkları yer alır. Modern biyokütle kaynakları grubunda ise sezonluk ürün bitkileri ile tarıma dayalı endüstriyel atıklar bulunmaktadır (Varol, 2007, Taşar 2011). Son yıllarda Biyokütle kaynakları yeryüzünde bulunuş yerine göre sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırmaya görer biyokütle kaynakları üç temel grupta toplanmaktadır; (i) karasal biyokütle, (ii) suda yaşayan biyokütle (iii) atık biyokütle kaynakları.

- (i) **Karasal biyokütle kaynakları;** orman bitkileri, enerji bitkileri, çimenler, diğer ekinler Karasal biyokütle türlerine dahil edilmektedir.
- (ii) **Suda yaşayan biyokütle;** Deniz ve göllerde bulunan deniz otları ve yosunlar, sazlıkbitkileri ve bazı mikroorganizmalar bu gruba dahil edilmektedir.
- (iii) **Atık biyokütle kaynakları;** hayvansal atıklar, belediye atıkları, kanalizasyon atıkları, tarım ve orman atıkları ve endüstriyel amaçlar için kullanılan ham madde atıklarını kapsamaktadır (Varol, 2007, Taşar 2011).

2.1.2.1. Karasal biyokütle türleri

Orman biyokütelleri: Ormanlık alanlar yeryüzündeki karasal alanların yaklaşık olarak üçte birini oluşturmaktadır. Ekvatora yakın tropik yağmur ormanlarında, en yaygın ağaç türleri yapraklı ve yapraklarını dökmeyen ağaçlarken, kuzey yarımkürede ladin, karaçam, meşe, kayın ve akağaç gibi yapraklarını döken sert odunsu ağaçlar yetişmektedir. (Özyurtkan, 2006, Taşar 2011).

Enerji bitkileri: Bunlar enerji elde etmek amacıyla yetiştirilmektedirler. Okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler ile yüksek yağ içerikli soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ elde etmek amacıyla üretilen bitkiler bu gruba örnek olarak verilebilir (Demirbaş, 2001; Özyurtkan, 2006, Taşar 2011).

Çimenler: 400 grubu 6000 türü ile en yaygın bulunan biyokütle türü çimenlerdir. Gramineae familyasını oluşturan çimen; büyük meyveli ekinleri, buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, sorghum, darı, arpa ve yulafları içermektedir (Özyurtkan, 2006, Taşar 2011).

Diğer ekinler: Birçok karasal biyokütle türü; yakıt olarak kullanılabilen yüksek enerji içerikli bileşenlerinden dolayı, biyoyakıtlara ve uygun kimyasallara dönüştürülmeye elverişlidir. Yenilenebilir enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak yetiştirilen bitkilere kenaf, ayçiçeği ve kolza örnek olarak gösterilebilir (Yamanlar, 2005; Özyurtkan, 2006, Taşar 2011).

2.1.2.2. Suda yaşayan biyokütle türleri

Algler ve su bitkileri: Yaklaşık 20.000'e yakın türü bulunan mikroalgler enerji veriminin yüksek olması ve üretiminin kolay olması sebebiyle son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarına alternatif gösterilmektedir. Örnek olarak chlorella ve Scenedesmus gibi tek hücreli algler sürekli prosesle dış ortam ışığında yüksek verimle üretilmektedir. Suda yaşayan bitkiler içinde su sümbülü enerji ve kimyasal hammadde üretimi için uygun görülmektedir (Yamanlar, 2005; Özyurtkan, 2006, Taşar 2011).

2.1.2.3. Atık Biyokütle Türleri

Hayvansal Atıklar: Ülkemizde her yıl oldukça fazla miktarda açığa çıkan hayvansal atık mevcuttur. İnek ve tavuk gibi çiftlik havanlarının atıkları oldukça fazladır. Bu hayvanlar

bir bölgede yayıldıkları için yayıldıkları saha içerisinde bol miktarda atık açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan atık biyokütleden enerji ve kimyasal madde üretimi mümkündür (Benk ve diğ., 2003, Taşar 2011).

Orman Atıkları: Asırlardır insanoğlunun en fazla kullandığı hammadde kaynağı orman atıklarıdır. Odunun en yaygın kullanım alanları arasında mobilyaların, yapı malzemelerinin, kağıt ve türevlerinin üretim süreçleri sıralanabilir. Kullanım ömürleri sonunda farklı partikül boyutlarında ve kullanım alanlarına bağlı olarak farklı tür safsızlıkları içeren odunlar atık odunlar olarak adlandırılmaktadırlar.

Endüstriyel Atıklar: Yiyecek endüstrisinin üretim aşamasında açığa çıkan atık ürünü biyokütle enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Yiyecek ve içecek üretiminde, enerji üretimi için kullanılabilecek bol miktarda atık ürün açığa çıkmaktadır.

Belediyenin Katı Atıkları: Belediyelerin topladığı evsel atık miktarı oldukça fazladır. Evsel atıkların % 80'i kağıt, plastik ve organik maddelerden oluşmaktadır. Toplanan atıklar direk yakmayla veya havasız ortamda fermentasyonla enerjiye dönüştürülmektedir (Benk ve diğ., 2003, Taşar 2011).

Kanalizasyon Atıkları: Kanalizasyon atıkları da diğer atıklar gibi gelişmiş olan ülkelerde işlenerek biyogaz üretiliminde değerlendirilmektedir (Benk ve diğ., 2003, Taşar 2011).

Tarım Atıkları: Ülkemizde her yıl ortalama 50 milyon tondan fazla tarımsal atık açığa çıkmaktadır. Tarımsal alanlara ve ekime verilen emek, yüksek maliyetler harcanarak yetiştirilen bitkilerin tüketilen kısmının alınıp geri kalan kısımların atılması, emeğin ve maliyetin de heba olması anlamına gelmektedir (Alkaya vd., 2010, Usal 2014). Bu sebeple atıkların değerlendirilmesi yenilenebilir enerji açısından oldukça önemlidir. Tarımsal atıklar; buğday, pirinç, arpa, mısır, yulaf gibi tahıllardan ve sap, saman, kavuz, kepek, kabuk, küspe gibi atıklardan oluşmaktadır (Pasha vd., 2013, Usal 2014). Tablo 2.1'de çeşitli tarım ürünlerinin üretimi ve oluşturdukları atık miktarı görülmektedir.

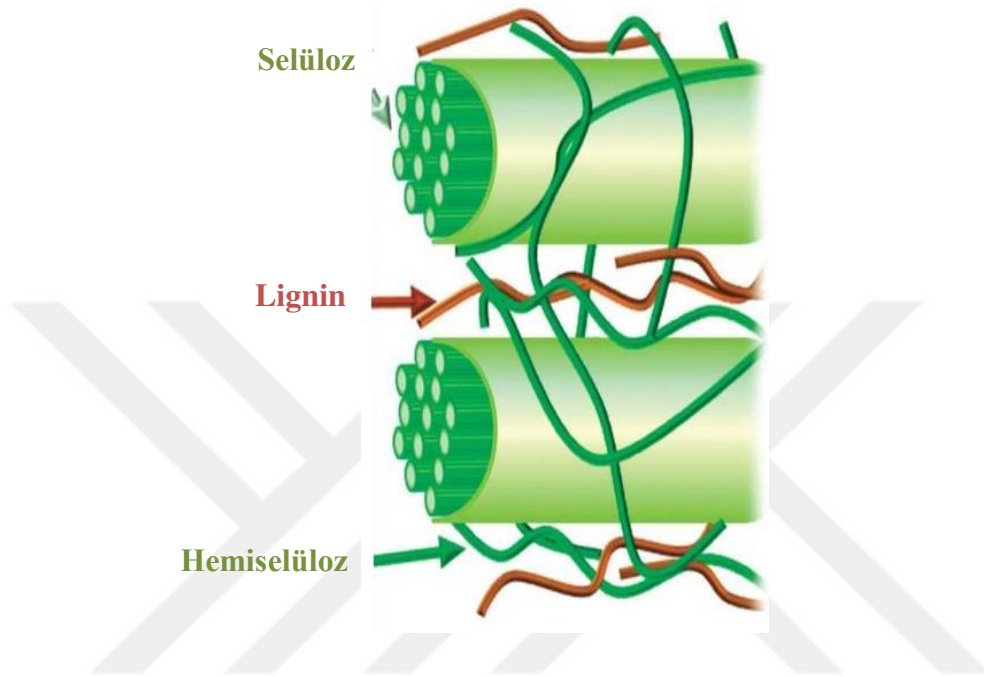
Tablo 2. 1.Türkiye’de üretilen bazı tarım ürünleri ve oluşturdıkları atıklar (Anonim, 2007; Anonim, 2012b; Halıcı, 2013, Usal 2014).

Ürünler	Atık	Üretim (ton)	Alan (ha)	Toplam atık (ton)
Arpa	Saman	7100000	27487664	8519999
Ayçiçeği	Sap	1370000	604616	3836001
Buğday	Saman	20100000	75296394	26130000
Çavdar	Saman	253243	145907	405188
Mısır	Sap Koçan	4600000	662609	12307538 241999
Pamuk	Sap Çırçır atığı	2320000	4884963	6391599 487199
Pirinç	Saman Kabuk	331563	59879	582555 88527
Soya	Saman	29795	15064	60468
Tütün	Sap	181382	222691	362763
Yerfıstığı	Saman Kabuk	55241	25167	127054 27621

2.2. Biyokütlenin Temel Bileşenleri ve Yapıları

Lignoselülozik maddelerin kimyasal bileşimleri ve morfolojik yapısı birbirinden farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları, yüksek oranda oksijen içeren organik polimer yapılardan oluşmaktadır. Lignoselülozik maddelerin yapısındaki temel bileşenler, yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler, oligomerler ve lignindir. Bunların yanı sıra, düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunmaktadır (Şekil 2.2). Biyokütlenin makromoleküler yapısını oluşturan selüloz, hemiselüloz, lignin biyokütle kaynaklarının yapısına, yaşına, yetiştirme koşullarına (iklim ve çevresel faktörlere) bağlı olarak farklı oranlarında bulunmaktadır (Mohan, 2006, Taşar 2011). Temel bileşenlerin miktarı bitkinin türüne bağlı olarak değişiklik gösterse de , selüloz biyokütlenin % 35-50’ni, hemiselüloz % 20-35’ni, velignin % 25’ni oluşturmaktadır (Hasyierah vd., 2008, Usal 2014) ve temel bileşenler

biyokütlenin toplam kuru ağırlığın yaklaşık % 90'ını oluşturmaktadır (Balat, 2011, Usal 2014). Biyokütlenin geri kalan kısmını ise proteinler, yağlar ve kül oluşturmaktadır (Hasyierah vd. 2008, Usal 2014). Tablo 2.2'de hücre duvarında bulunan bu temel bileşenlerin biyokütle türlerinde bulunma yüzdeleri verilmiştir.



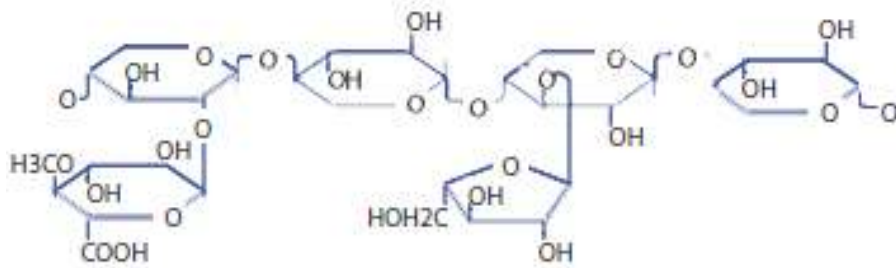
Şekil 2. 2. Biyokütlenin bileşenleri

Tablo 2. 2. Lignoselülozik yapılı bazı atık türlerinin kimyasal bileşimi (ağırlıkça) (Heinze ve Liebert, 2001; Brienzo ve diğ, 2009; Brinchi ve diğ, 2013; Averous ve Digabel, 2006, Evkaya 2014).

Kaynak Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Ektrakte edilebilen maddeler (%)
Buğday sapı	38-51	15-31	12-20	0-7
Hint keneviri	61-72	13-20	12-14	0.5-2
Pamuk	93-95	2-3	0-0.9	0.4-1
Pirinç kabuğu	35-45	19-25	20	14-17
Sert ağaç	43-47	25-35	16-24	2-8
Şeker pancarı	40-55	16-30	19-24	1-10
Yumuşak ağaç	40-44	25-29	25-31	1-5

2.2.1. Hemiselüloz

Hemiselüloz; kapalı formülü $(C_5H_8O_4)_n$, olan genel olarak bitkinin hücre duvarlarında selüloz ve pektin ile birlikte bulunan kompleks yapıda polimerdir. Hemiselülozun 5 C'lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C'lu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden oluşmuş hetero polisakkarit olduğu bilinmektedir (Şekil 2.3) (Varol, 2007; Mohan ve diğ. 2006, Taşar 2011). Hemiselülozların polimerizasyon derecesi selüloza oranla daha düşüktür. (PD50-300) Hemiselülozlar bitkide selüloz mikrofibrillerine destekleyici görevi görmektedir. Çoğunlukla diğer polisakkaritlere, protein ya da ligninlerle ilişkili ya da çapraz bağla bağlanmaktadır. Çözünürlüğü selülozdan daha fazla olduğundan dolayı ekstraksiyonla odunsu yapılardan uzaklaştırılabilir. Hemiselüloz seyreltik asit ve alkalide çözünebilmektedir. (McKendry, 2002; Yaman, 2004, Taşar 2011). Hemiselülozun en çok bilinenleri Ksilanlardır. Hemiselülozun hidrolizinde odun şekeri denilen ksiloz, arabinoz ve asetik asit ile metanol gibi organik kimyasallar elde edilmektedir (Yaman, 2004; Cuoci vd., 2007; Mohan vd, 2006; Taşar 2011). Hemiselüloz bitkinin kaynağına göre glikomannan ya da ksilan yapısında bulunmaktadır. Yapısı sert odunsu ve yumuşak odunsu bitkilerde farklılık göstermektedir (Fengel ve Wegener, 1989; Pasha vd., 2013, Usal 2014). Sert odunsu bitkilerin hemiselülozları çoğunlukla ksilanları içerirken, yumuşak odunsu bitkilerin yapısında bulunan hemiselülozlar çoğunlukla mannanları içermektedir (Saha, 2003; Usal 2014).



Şekil 2. 3. Hemiselüloz yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011).

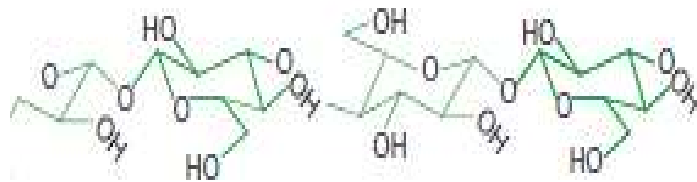
Hemiselüloz; biyoetanol, gıda endüstri ürünleri (prebiyotik ksilooligosakkaritler, ksilitol, laktik asit), biyopolimerler, yapıştırıcılar ve ilaçlar gibi diğer kimyasalların üretiminde tercih edilmektedir (Pasha vd., 2013, Usal 2014). Hemiselüloz son yıllarda, yakıt

ve kimyasallara dönüşümü, kağıt pülünün delignifikasyonu, meyve suyu klarifikasyonu vb alanlarda da kullanılmaktadır. Hemiselülozun biyobozunur bir polimer olmsından dolayı çevre dostu plastiklerin üretimi için uygun olduğu düşünülmektedir. Hemiselülozdan üretilen filmler, oksijen geçirebilir yapıda olduklarından gıda ambalajlanmasında ve alışveriş poşetleri yapımında kullanılabilir. (Göksu vd., 2007; Hansen ve Plackett, 2008; Bahçegül, 2011, Usal 2014).

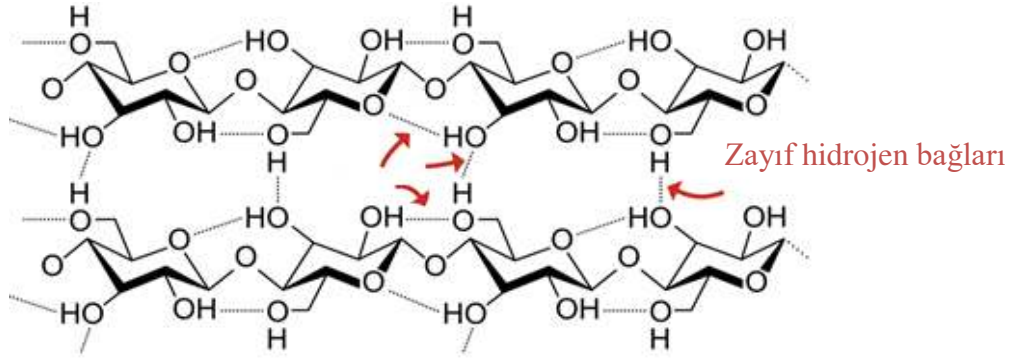
2.2.2. Selüloz

Lignoselülozik yapıların ana bileşeni olan selüloz β -1, 4-D glukopiranoz bağlarının birbirine düz zincirlerle bağlanmasıyla oluşmuştur. Ortalama molekül ağırlığı 300.000-500.000 dir. (McKendry, 2002; Yaman, 2004) kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmektedir. Odunun ağırlıkça % 40'ı, ketenin % 60-85'i pamuk liflerinin % 85-90'ı selülozdan meydana gelmektedir. Genellikle selülozun bitki hücre duvarındaki oranı hücrenin yapısı ve evresine göre değişmektedir. Örneğin; birincil duvarın kuru ağırlığının % 20-40'ı selülozdan oluşurken ikincil duvarın % 40-60'ı selülozdan meydana gelmektedir. Pamuk tohumunun ikincil duvarının % 100'ü selülozdur.

Selüloz molekül zincirini (Şekil 2.4) oluşturan her bir glukopiranoz birimindeki 3 hidroksi (-OH) grubunun (C2, C3 ve C6) farklı konum ve polariteye sahip olmasından dolayı selüloz, molekül içi ve moleküler arası hidrojen bağı yapabilmektedir. Selüloz zincirleri, hidrojen bağları sayesinde tabakaya benzer bir halde görünür (Şekil 2.5). Selüloz; hemiselülozun aksine su, seyreltik asit ve seyreltik alkalilerde çözünmez, derişik asit ve derişik alkalilerde çözünür. Selülozun hidroliz ürünü glikozdur (Yaman, 2004; Demirbaş, 2004; Cuoci vd., 2007; Mohan vd., 2006, Taşar 2011).



Şekil 2. 4. Selüloz kimyasal yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011)



Şekil 2. 5. Selüloz makromolekülünün tabakalı yapısı.

Doğada en yaygın bulunan organik polimer selülozdur (Sun vd., 1997; Usal 2014). Selülozun tekstil, kağıt, mobilya, gıda ilaç ve kozmetik sanayiinde kullanımı oldukça yaygındır. Selüloz toz şeklinde dolgu maddesi olarak da kullanılmaktadır. Diyet gıdalarda ve tıbbi tabletlerde bağlayıcı görevi görmektedir. Jel kıvamında ise viskozite düzenleyici, krema, pasta gibi ürünlerin yapımında emülsifiye edici olarak kullanılmaktadır (Laka ve Chernyavskaya, 2007; Usal 2014). Selüloz, glikoza hidrolize edilerek mikrobiyal veya kimyasal yöntemlerle başta etanol olmak üzere bütanol, organik asitler, aseton ve gliserol gibi çeşitli ürünlere dönüştürülmektedir (Howard vd., 2003; Sasaki vd., 2012, Usal 2014). Son dönemlerde selülozdan tuvalet kağıdı üretiminin yapıldığı da bilinmektedir (Ruiken vd., 2013; Usal 2014).

2.2.3. Lignin

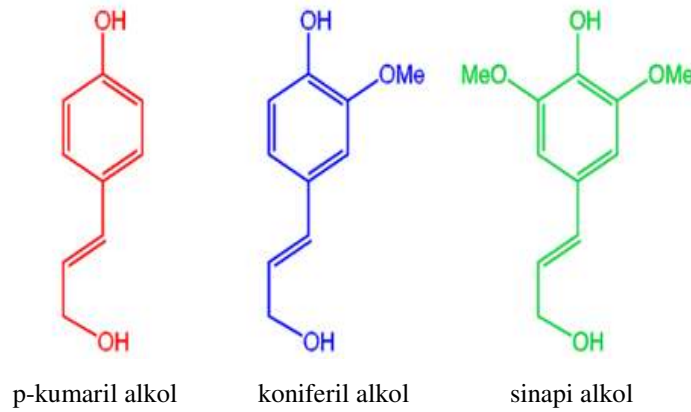
Lignin, odunun nitrik asit ve alkali çözeltileriyle reaksiyonu sonucu 1838 yılında Anselme Payne tarafından keşfedilmiştir. Bu deneylerle Payne, selüloz denilen çözünmeyen bir fraksiyonla çözünebilen bir fraksiyon elde etmiştir. Ligninin temel birimi fenil propan olarak adlandırılmaktadır. Fenil propan birimleri çok çeşitli tarzlarda birbirlerine bağlanarak lignini oluştururlar.

Lignin, biyokütlede selüloz ve hemiselülozdan sonra en yaygın bulunan üçüncü biyopolimerdir (Lu ve Ralph, 2012; Buranov ve Mazza, 2008; Usal 2014). Lignin sarı esmer renkte, amorf yapıdadır ve su geçirmez bir yapıya sahiptir. Lignin, bitkilerde hücre duvarına direnç ve sağlamlık kazandırmaktadır. Biyolojik saldırılara karşı oldukça dirençlidir. Bitkilerin hücre duvarında bulunan lignin, bitkide su ve besinlerin iç dolaşımını sağlaması ve

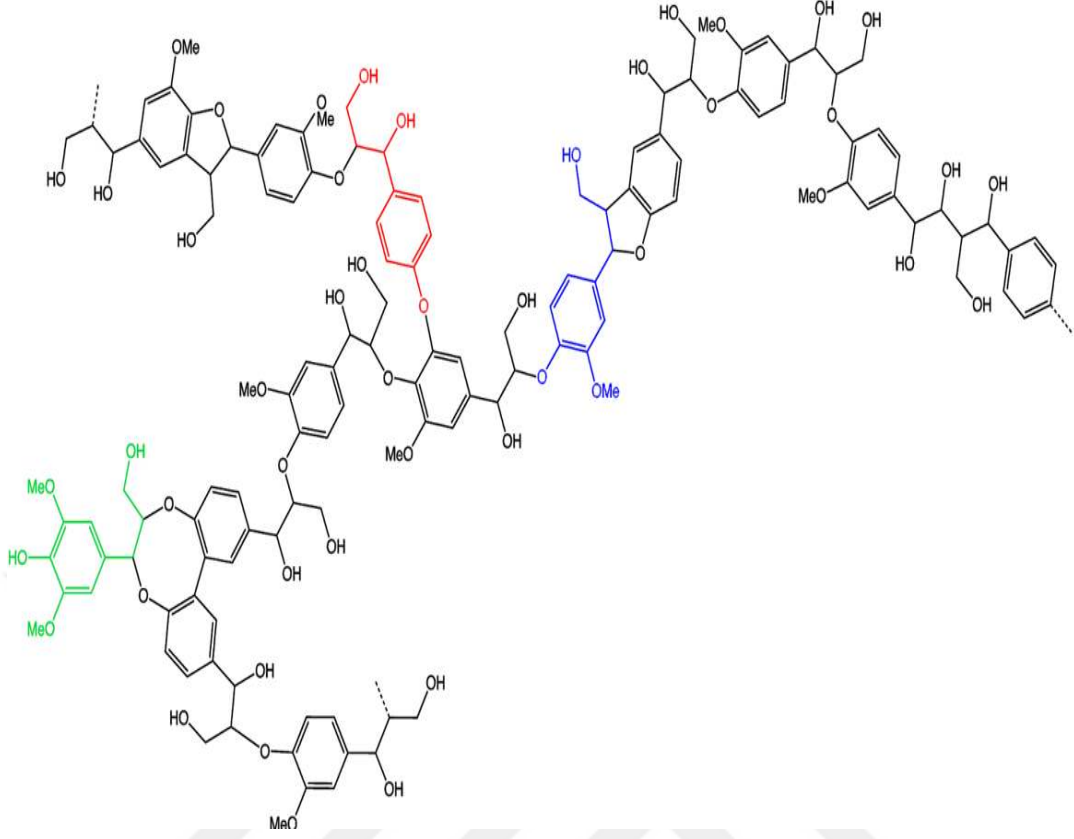
mikroorganizma saldırılarına karşı dayanıklılığı ile bilinmektedir (Buranov ve Mazza,2008; Hasyierah vd., 2008; Ghaffar ve Fan, 2013; Usal 2014).

Lignin yapı olarak, hidroksifenil ünitesi içeren propenol (p-kumaril alkol), guasil ünitesi içeren propenol (koniferil alkol) ve şiringil ünitesi içeren propenol (sinapil alkol) gibi üç aromatik yapıyı içermektedir (Şekil 2.6). Bu üç aroamatik yapının, glukana, galaktana, ksilana ve araban gibi karbonhidratlara glikozit bağlarıyla bağlanmasıyla oluşmuştur (Şekil 2.7). Bu aromatik yapıları birimler çeşitli ester, eter ve karbon-karbon bağlarıyla birbirine bağlıdır.

Ligninin yapısı ve bileşimi biyokütle türleri arasında önemli ölçüde farklılık göstermektedir (Max vd., 2010, Usal 2014). Lignin, gymnosperm (yumuşak odunsu), angiosperm (sert odunsu) ve çimensi lignin (odunsuz ya da otsu ürünler) olarak üç gruba ayrılmış ve sonrasında yapılan çalışmalarla, bu gruplandırmanın tüm bitkilerdeki lignin yapısını kapsamadığından yetersiz kaldığı tespit edilmiştir. Bazı araştırmacılara göre ligninin guasil lignin ve guasil-şiringil lignin olmak üzere iki sınıfa ayrılması gerektiği önerilmiştir (Sun vd., 1997; Palonen, 2004; Ghaffar ve Fan, 2013, Usal 2014). Yumuşak odunsu bikilerin ligninleri sadece guasil birimlerden, sert odunsu ligninler çoğunlukla guasil ve şiringil ünitelerden oluştuğu belirtilmiştir (Sun vd.,1997; Palonen, 2004; Sabancı, 2012, Usal, 2014).



Şekil 2. 6. Ligninin aromatik yapıları



Şekil 2. 7. Lignin yapısı (Morf, 2001, Taşar 2011).

Lignin her zaman hemiselülozla kompleks haldedir ve sadece fiziksel olarak değil, aynı zamanda kovalent bağlarla da bağlıdır (Buranov ve Mazza, 2008; Usal, 2014). Baskın hidroksisünamik asitlerinden ferulik asit lignine eter ve ester bağlarıyla, polisakkaritlere ise ester bağlarıyla; p-kumarik asit ise lignine ve polisakkaritlere ester bağlarıyla bağlıdır (Sun vd. 1997; Usal 2014).

Aromatik yapısından dolayı ligninden pek çok kimyasal ürün elde edilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı lignin karbon lifler, polimer tamamlayıcı, yapıştırıcı ve reçine üretiminde kullanılmaktadır (Silva vd. 2013; Usal 2014). Parçalanma ürünleri ise gıda, ilaç ve kozmetik sanayisinde kullanılan fenolik bileşiklerin üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Fenolik bileşikler özellikle insan sağlığına olumlu etkilerinden dolayı son yıllarda çok fazla tercih edilmektedir. (Buranov ve Mazza, 2008; Usal 2014). Endüstride en çok tercih edilen lignosülfonatlardır. Lignosülfonatlar bağlayıcı, emülsüfiye ve dispers edici, akışkanlaştırıcı ve kenetleyici özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir.

2.2.4. Ekstrakte Edilebilen Maddeler

Biyokütle bileşenlerinin en son kısmı ekstraktif maddelerden oluşmaktadır. Organik ekstraktifler su ve alkol gibi polar ya da toluen ve hegzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden ekstrakte edilmektedir. Reçine, vaks, nişasta, şeker, tanen, boya maddeleri, pektin, organik asitler, terpenler, protein, zamk, yağlar, fenolik bileşikler, ve alkaloidler gibi organik bileşikler ekstrakte edilebilen maddelere örnek verilebilir. (Varol, 2007; Mohan vd. 2006; Sarıoğlu, 2007; Tiftik; 2006; Yaman, 2004, Taşar 2011).

2.3. Lignoselülozik Yapılı Biyokütle Kaynaklarının Hidrolizi Ve Uygulanan Ön İşlemler

Lignoselülozik maddelerin yapısı oldukça komplekstir. Bitkinin yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin birbiriyle çeşitli kimyasal bağlar oluşturarak matris oluşturmaktadır. Bu matris içinde selüloz ve hemiselüloz arasında hidrojen bağları, lignin ve hemiselüloz arasında ise kovalent (eter ve ester) bağlar bulunmaktadır.

Bitkinin yapısında bulunan karbonhidratlar yapı bağları nedeniyle enzimatik hidrolize karşı direnç göstermektedir. Bu sebeple enzimatik hidroliz işlemi öncesinde biyokütleye uygulanması gereken ön işlem süreci oldukça önemlidir. (Saha, 2003, Usal 2014). Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının yapısında bulunan karbonhidrat-lignin bileşenleri enzimatik hidroliz için temel problemleri oluşturmaktadır. Biyokütle kaynaklarından biyo-ürün ve biyoyakıt üretimi için gerekli olan enzimatik parçalanmadaki süreç veriminin büyük oranda biyokütlenin lignin oranına bağlı olduğu bilinmektedir. Lignoselülozik yapılı biyokütle kaynaklarının temel bileşenlerini (selüloz, hemiselüloz ve lignin) birbirinden ayırtırmak ve hidrolize etmek için uygulanan ön işlem süreçleri fiziksel, fizikokimyasal, kimyasal ve biyolojik olarak gerçekleştirilebilmektedir (Saha, 2003; Hasyierah vd., 2008, Usal 2104). Teknolojik gelişmelere bağlı olarak biyokütleden faydalanma şekli de zamanla değişmekte ve yeni ön işlemler geliştirilmektedir (McMillan, 1994).

Uygulanan farklı ön işlemlerle genel olarak biyokütlenin boyutunun küçülmesi, fiziksel yapının açılması, hemiselülozun ve ligninin biyokütleden uzaştırılması, selülozun kristalliliğinin azaltılması ve gözenekli yapının artırılması amaçlanmaktadır (Hasyierah vd., 2008, Usal 2014).

Biyokütlenin tabi tutulduğu ön hazırlık işlemleri aşağıda ifade edilen amaçlar dikkate alınarak uygulanmaktadır;

- ✓ Enzimatik hidroliz ile şeker oluşumunu veya akabinde şeker oluşturma yeteneğini hızlandırmak,
- ✓ Karbonhidratların kaybını ve bozunmasını önlemek,
- ✓ Yan ürünlerin oluşumunu önlemek.

2.3.1. Fiziksel Ön İşlemler

Boyut küçültme: Hammaddenin boyutunun küçültülmesindeki temel amaç ulaşılabilir yüzey alanını arttırmak ve selülozun polimerizasyon derecesini azaltmaktır. Sonrasında uygulanacak ön işlem süreçlerinin etkinliğini arttırmak amacı ile uygulanmaktadır. Kullanılan biyokütlenin boyut küçültme işlemleri sonucunda ulaşılan nihai tanecik boyutu, mekanik parçalama işleminin zorluğun ve atık biyokütlenin yapısına bağlı olarak değişmektedir (Cadoche ve Lopez, 1989, Kurtuluş 2010). Yontma işlemi ile genellikle 10-30 mm partikül boyutuna kadar boyut küçültme sağlanabilirken, öğütme ve presleme işlemlerinden sonra ise 0.2-2 mm boyutuna kadar inilebilir.

Işınlama: Mikrodalga, elektron demeti ve gama ışınları yardımı ile biyokütlenin enzimatik hidrolizinin arttırılması prensibine dayanan ön işlem sürecidir (Taherzadeh and Karimi, 2008).

2.3.2. Fizikokimyasal Ön İşlemler

Buhar Patlaması (Steam Explosion): Buhar patlaması ön işlemi en çok tercih edilen ve uygulanan yöntemdir. Bu işlem 160-260 °C’de ve 0,69-4,83 MPa basınçta başlatılır. Atık biyokütle bu koşullarda birkaç dakika tutulur ardından atmosferik basınçta alınır. Buhar patlaması yönteminin uygulama süresi, sıcaklığa, atık biyokütlenin partikül boyutuna ve nem içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Öğütme işlemine tabii tutulan atık biyokütle, önce yüksek basınçtaki doygun buhar ile muamele edilir daha sonra basınç hızlıca düşürülerek biyokütlenin patlayıcı dekompresyonu sağlanır (McMillan, 1994; Kurtuluş 2010). Bu proseste iki tür uygulama mevcuttur; yüksek sıcaklık-kısa zaman (270 °C, 1 dk), düşük

sıcaklık-uzun zaman (190°C, 10 dk) uygulaması. Her iki çalışma koşulunda da optimal hemiselüloz hidrolizi sağlanabilir. Yapılan çalışmalarda düşük sıcaklık-uzun zaman çalışma koşulunun daha etkili olduğu gösterilmiştir. Buhar patlaması ön işleminin avantajları, mekanik parçalama ile karşılaştırıldığında % 70 daha az enerji gerektirmesidir (Holtzapfel vd., 1992; Kurtuluş 2010).

Amonyak Lif Patlaması (Ammonia Fiber Explosion, AFEX): Bu proseste atık biyokütle belli bir zaman aralığında yüksek sıcaklık ve basınçta sıvı amonyaka maruz bırakıldıktan sonra basınç hızlıca azaltılır. Proses genellikle 1-2 kg amonyak/kg kuru biyokütle, 90°C sıcaklık ve 30 dakika süre çalışma koşullarında gerçekleştirilir. AFEX uygulaması asitli ön işlemlere göre hemiselülozu daha az çözündürmektedir. Yapılan bir çalışmada, buğday samanı ve alfalfa yapraklarının enzimatik hidrolizi için buhar ve amonyak ön işlemleri karşılaştırılmış ve bu biyokütlerdeki hemiselüloz fraksiyonlarının AFEX ile çözünmediği ancak buhar patlamasında çözündüğü görülmüştür (Mes-Hartree vd., 1988; Kurtuluş 2010). Farklı bir çalışmada ise AFEX ön işlemi uygulanan % 5 lignin içeren Bermuda otunda selüloz ile hemiselülozun % 90'nı hidroliz edilmiştir (Holtzapfel vd., 1992, Kurtuluş 2010). AFEX prosesi lignin içeriği yüksek olan biyokütlerle uygulandığında düşük hidroliz verimi elde edilmiştir.

CO₂ Patlaması (CO₂ Explosion): Bu proseste karbonik asit oluşumuyla hidroliz hızı artırılır. Ürün verimliliği göreceli olarak buhar ve amonyak patlamaları ön işlemleri ile karşılaştırıldığında düşük, enzimatik hidroliz ön işlemi ile karşılaştırıldığında yüksektir. Hidroliz verimi buhar ve amonyak patlaması yöntemlerine göre düşüktür. Yapılan bir çalışmada gerikazanılmış kağıt karışımı ve şeker kamışı bagasının CO₂ patlaması ile hidrolizinin buhar ve amonyak patlaması yöntemleri ile karşılaştırıldığında maliyetinin amonyak lif patlaması prosesinden daha maliyetli olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca biyolojik işlemleri inhibe edecek ürünlerin buhar patlaması prosesinde oluşurken CO₂ patlaması prosesinde oluşmadığı gözlenmiştir (Zheng, 1998; Kurtuluş 2010).

Yüksek Basınç Sıcak Su Prosesi: Süperkritik suda hidroliz son derece hızlı ve ek kimyasal gerektirmeyen bir işlemdir. Sıcaklık ve basıncın uygun koşullara getirilmesi ile subkritik bölgede çalışmak mümkündür (100°C < T < 374,2°C ve basınçsuyu sıvı halde tutacak kadar yüksek). Subkritik suyun dielektrik sabiti normal suyun dielektrik sabitinden daha düşük,

iyonlaşma çarpım sayısı ise daha yüksektir. Suyun sıcaklığı oda sıcaklığından 250 °C' ye arttırıldığında dielektrik sabiti yaklaşık 80'den 27 civarına düşer, bu ortamda su asetona benzer bir özellik kazanır. Subkritik suyun iyonlaşma ürünü sayısı sıcaklıkla artar. Bu nedenle hidroliz ve bozunma gibi kimyasal reaksiyonlar subkritik ortamda herhangi bir katalizör olmadan gerçekleşebilir (Rogalinski vd., 2005; Kurtuluş 2010).

Mikroalg-kimyasal muamele: Bu proses atık biyokütlenin seyreltik kimyasallar içerisine daldırılması ve 5 ile 20 dakika arasında değişen alıkonma süreleri boyunca mikrodalgaya maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirilmektedir (Keshwani vd., 2007). Mikroalg/kimyasal ön işlem geleneksel ısıtmanın kullanıldığı kimyasal ön işlemlerle kıyaslandığında çok daha etkin olduğu ifade edilmiştir (Taherzadeh and Karimi, 2008; Keshwani vd., 2007). Atık biyokütle olarak dallı darının (switch grass) kullanıldığı bir çalışmada enzimatik hidroliz öncesi biyokütle % 3' lük (w/v) NaOH çözeltisi içerisinde 250 W, 10 dakika ön işleme tabi tutulmuş ve ön işlemin enzimatik hidroliz ile elde edilen indirgen şeker verimini artırıcı yönde etki gösterdiği gözlemlenmiştir (Keshwani vd., 2007).

2.3.3. Kimyasal Ön İşlemler

Ozonlama: Ozonlama prosesi de ön işlem uygulamalarında kullanılmaktadır. Ligninin etkili uzaklaştırılması, sonraki biyolojik süreçler için zehirli artıklar oluşturmaması, toksik olmaması ve reaksiyonun oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında gerçekleşmesi açısından avantajlıdır. Bu uygulamada yüksek miktarda ozon ihtiyacı prosesi dezavantajlı kılmaktadır (Hasyierah vd., 2008; Kurtuluş 2010). Buğday samanı, (Ben-Ghedalia ve Shefet, 1983; Kurtuluş, 2010) küspe, yeşil ot, fıstık, çam (Neely, 1984), pamuk samanı (Ben-Ghedalia ve Shefet, 1983; Kurtuluş 2010), kavak talaşı (Vidal ve Molinier, 1988; Kurtuluş 2010) gibi birçok lignoselülozik materyallerden lignin ve hemiselülozu ayrıştırmada bu yöntem kullanılmıştır.

Ultrases: Ultrases ile ön işlem sonrasında elde edilen yüksek enzimatik hidroliz verimleri uygulanan kavitasyonun etkisiyle enzim moleküllerinin substrat yüzeyine taşınımının artmasıyla açıklanabilmektedir (Bussemaker ve Zhang, 2013).

Asit ile Hidroliz: Asitle hidroliz yöntemi ile atık biyokütleden yüksek verimlerde şeker üretimini amaçlamaktadır. Asit ön işleminde sülfürik asit (Parajo vd., 1998), hidroklorik asit,

perasetik asit, nitrik asit ve fosforik asit gibi asit türleri kullanılmaktadır. Genellikle H_2SO_4 ve HCl gibi asitler kullanılmaktadır. Bu kimyasallar selülozun hidrolizinde etkilidir. Toksik, korozyon ve tehlikeli olmaları, korozyona dayanıklı reaktörlerin kullanılma zorunluluğu bu yöntemi dezavantajlı kılmaktadır. Bu proseste iki farklı uygulama yöntemi mevcuttur. Yüksek sıcaklıkta seyreltik asit uygulamasında; hemiselüloz suda çözünür şekerlere hidrolize olmaktadır ancak selüloz ve ligninin büyük çoğunluğu ise olduğu gibi kalmaktadır (Saha, 2003; Usal 2014). Yüksek sıcaklık ve düşük temas süresinde glukoz verimi maksimum olmakta ancak bu bile teorik glukoz veriminin %50'si ile %60'ı arasına düşmektedir. Şeker buzunmasını azaltmak için iki aşamalı hidroliz prosesi geliştirilmiştir. Selülozun yapısındaki hidrojen bağları ve kristal bölgelerin yoğunluğu asitlerle reaksiyonunun, amorf bölgelere ve hemiselülozlara göre daha zor olmasına sebep olmaktadır. Asitlerin selülozu parçalaması (hidroliz etmesi) konsantrasyona bağlı olarak genellikle iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada asitler kolayca ulaşabildiği amorf bölgeleri parçalar ve uzaklaştırır. Amorf bölgesi uzaklaşan selüloz hidroselüloz olarak isimlendirilir. Ortamda bozunmadan kalan selülozun kristallik derecesi artar. Ardından, ikinci aşamada derişik asitlerin kullanılması ve reaksiyon süresinin uzatılması sonucu selüloz monomerik yapı taşı olan glikoza dönüşebilir.

Alkali ile Hidroliz: Genellikle alkali olarak seyreltik sodyum hidroksit ($NaOH$) çözeltisi kullanılmaktadır; Seyreltik $NaOH$ uygulaması lignoselülozik materyallerin şişmesine, iç yüzey alanının artmasına, polimerizasyon derecesinin azalmasına, kristalliğin azalmasına, lignin-karbohidrat arasındaki yapısal bağların kırılmasına ve lignin yapısının bozulmasına sebep olmaktadır (Fan vd., 1987, Kurtuluş 2010). Seyreltik $NaOH$ uygulaması lignin içeriği % 26'dan fazla olan yumuşak odunlarda etkili olamamıştır. Yüzde 10-18 oranında düşük lignin içeriğine sahip samanların hidrolizinde $NaOH$ etkili olmuştur.

Oksidatif Prosesi : Bu proseste hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmaktadır. Atık biyokütlerdeki ligninin % 50'si ve hemiselülozun büyük kısmı, % 2 H_2O_2 'de $30^\circ C$ sıcaklıkta 8 saatte çözünür hale gelmektedir. Lignoselülozik materyaldeki temel bileşenlerin (selüloz hemiselüloz ve lignin) alkali ortamda H_2O_2 varlığında hidrolizi mümkündür. Bu yöntemle hidrojen peroksit , ligninin yapısında bulunan karbonil grubu yapılarıyla etkileşerek ağartma etkisini göstermektedir. Bu işlem alkali ortamda hidroperoksit anyonunun (HOO^-) gösterdiği reaksiyon ile açıklanmaktadır.

(2.2). Burada pH değerine bağlı olarak H₂O₂, nükleofilik ya da elektrofilik özellik gösterebilir. Asidik ortamda kararlı olan H₂O₂ pH değerinin 6'nın üzerine çıkması durumunda ve özellikle demir, bakır, mangan gibi geçiş metallerinin varlığında bozunmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşebilmesi için çözelti bazikliğinin, ortamda yeteri kadar hidroperoksit anyonu oluşturabilecek kadar yüksek olması gerekmektedir. Eğer ortam bazikliği, peroksit bozunmasını sağlayacak kadar yüksek olursa (pH=11,5 civarı), aktif radikaller olan hidroksi radikalleri (HO·) ve süperoksit anyon radikalleri (·O₂⁻) ortamda oluşmaya başlar (2.3). Bunlar birbirleriyle reaksiyona girerek moleküler oksijen (O₂) ve hidroksil anyonları (HO⁻) oluşturarak reaksiyonun ortam pH değerinin yükselmesine neden olur (2.4). Alkali ortamda peroksitle muamele sonucunda eter ve ester bağları koparılırken, hidrojen bağları yıkılır. Böylece H₂O₂ ligninle çeşitli şekillerde reaksiyona girerek ligninin çözünürlüğünü arttırır ve dolayısıyla yapısında bulunan alfa ve beta aril eter gruplarının hidrolizini sağlar böylece delignifikasyon gerçekleşir (Ünlü, 2009; Sun Run-Cang, 2010; Usal 2014).



Organosolv Prosesi: Bu proseste HCl ya da H₂SO₄ gibi inorganik asitlerle metanol, aseton, etilen glikol, trietilen glikol ve tetrahidrofurfiril alkol gibi organik çözücü karışımı kullanılarak atık biyokütleden hemiselüloz ve ligninin iç bağlarını kırmak ve hidroliz verimini arttırmak amaçlamıştır. Bu yöntemde, lignin iç yapısı ve hemiselüloz bağları inorganik asit katalizörleri varlığında (HCl veya H₂SO₄) organik solvent veya sulu organik solvent kullanılarak kırılır. Organik çözücülerin mikroorganizmalara inhibitör etkisi gösterdiği için metaryalden uzaklaştırılması gerekmektedir (Hasyierah vd., 2008, Usal 2014). Organosolv prosesinde okzalik asit, asetilsalisilik ve salisilik asit gibi organik asitler de kullanılabilir (Sarkanen, 1980). Yüksek sıcaklıklarda (185 °C'nin üzerinde) çalışılacaksa delignifikasyon için katalizör ilavesine gerek yoktur (Sarkanen, 1980; Kurtuluş 2010).

Asit ve Alkali Ekstraksiyonun Birlikte Uygulanması: Son yıllarda en çok kullanılan yöntemlerden birisi de asit ve alkali uygulamasıdır (Al Arni vd., 2007; Torre vd. 2008; Max vd, 2010; Kurtuluş 2010). Seyreltik asit prosesi atık biyokütlede bulunan hemiselülozu monosakkaritlerine parçalayarak çözünür hale geçirilirken, selüloz ve ligninin büyük bir kısmını olduğu gibi bırakır. Selülozu glikoza hidroliz edebilmek için yapıdan ligninin uzaklaştırılması gerekmektedir. Ligninin büyük bir kısmı asit muamele sırasında çözünmezken küçük bir kısmı asitte çözünebilir (Castro, 1994; Kurtuluş 2010). Çözünmeden kalan lignini uzaklaştırmak için de alkali muamelesi uygulanmaktadır. Alkali muamelesinin lignini çözünür hale geçirmede ve fenolik asitlerin üretiminde oldukça etkili bir yöntem olduğu ispatlanmıştır (Al Arni vd., 2007; Kurtuluş 2010).

Sulu oksitleme: Bu proste atık biyokütle su, hava veya oksijenle 120 °C üzerindeki sıcaklıklarda belirli bir süre (30 dakika) muamele edilerek atık meteryalin hidrolizi sağlanır. (Palonen vd., 2004; Varga vd., 2004). Sıcaklık, tepkime süresi ve oksijen basıncı dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerdir. Reaksiyon ekzotermik olması nedeni ile tepkime başlatıldığında ısı açısından kendi kendine yetmektedir. Ancak yüksek reaksiyon hızı ve ısı üretimi sebebiyle reaktör sıcaklığının kontrol edilmesi oldukça zordur.

2.3.4. Biyolojik Ön İşlemler

Mikrobiyal Hidroliz: *Hanerochaete chrysosporium* gibi beyaz çürükçül küfler lignoselülozik materyallerin biyolojik ön işlemleri için en etkili mikroorganizmadır. Bu mikroorganizma lignin parçalayıcı enzimler üreterek, lignin polimerlerini parçalayıp vanilya, vanilik asit, ferulik asit, koniferil aldehit, gualiasilglikol gibi bileşiklere dönüştürmektedir (Hasyierah vd., 2008, Usal 2014). Bu yöntemin en büyük avantajı, işlemin ılımlı koşullarda gerçekleşmesi ve yüksek enerjiye ihtiyaç duymamasıdır. Ancak bu yöntem diğerlerine göre çok daha yavaş ilerlemektedir ve pahalıdır (Usal 2014). Biyolojik ön işlem proseslerinde atık materyallerdeki lignin ve hemiselülozu parçalamak için kahverengi, beyaz ve yumuşak küf mantarları kullanılır. Kahverengi küf mantarları, selülozu hidroliz ederken, beyaz ve yumuşak küf mantarları ise selüloz ve lignini hidroliz eder.

Enzimatik Hidroliz: Selülozun enzimatik hidrolizi selüloz enzimleri tarafından gerçekleştirilmektedir (Beguin ve Aubert, 1994; Kurtuluş 2010). Bu proses, ılımlı koşullarda

(pH 4.8 ve sıcaklık 45-50 °C) yürütülür ve ortamda korozyon oluşturmaz. Selüloz zincirleri selüloz enzimleri tarafından glikoz moleküllerine kırılabilir. Polifenol oksidaz, lakkaz ve kinon indirgeyici enzimler de lignini parçalayabilmektedir. Enzimatik hidroliz asidik ve bazik hidroliz ile karşılaştırıldığında verimi düşüktür. Düşük enerji ihtiyacı ve ılımlı çevre koşulları bu yöntemin avantajını, hidroliz hızının oldukça yavaş olması ise dezavantajını oluşturmaktadır.

2.4. Literatür Çalışmaları

Pamuk sapı ve mısır koçanı atıklarının glikoz ve biyobozunur malzemelere dönüştürülmesi sürecini inceleyen Bahçegül (2013), mısır koçanlarından, seyreltik asit, alkali ve iyonik sıvı ön işlemlerini takiben uygulanan enzimatik hidroliz sonucunda % 73–84 oranında glikoz elde edilebildiğini ifade etmiştir. Çalışmada en düşük ve en yüksek glikoz verimlerine sırasıyla seyreltik asit ve iyonik sıvı ön işlemleri sonucunda ulaşıldığı belirtilmiştir. Ayrıca çalışmada, iyonik sıvılarla yapılan ön işlemin verimliliğinin lignoselülozik biyokütlenin parçacık boyutuna oldukça bağlı olduğu vurgulanmıştır.

Çay ve mısır koçanı atıklarının ekstraksiyonunun incelendiği başka bir çalışmada ise Büyükdere (2011), mısır koçanın % 10 lignin, % 30 ksilan, % 35 selüloz, % 10 nişasta ve % 10 protein, çay atığının ise ortalama olarak % 20 hemiselüloz, % 30 selüloz, % 40 lignin içerdiği tespit edilmiş ve sunulmuştur.

Çeşitli tek yıllık bitkilerden temel bileşenlerin ekstraksiyon verimini araştırmak amacı yapılan bir çalışmada haşhaş sapının % 70.23 holoselüloz, % 35.89 α -selüloz, % 24.48 pentoz ve % 23.19 lignin içerdiği ifade edilmiştir (Cengiz vd., 1993). Aynı çalışmada buğday samanı, ayçiçeği sapı, tütün sapının ise sırasıyla % 76.25, % 74.03, % 67.04 holoselüloz, % 38.90, % 37.66, % 37.50 α -selüloz, % 30.67, % 19.58, % 17.52 pentoz içerdiği ifade edilmiştir.

Pamuk sapı ve haşhaş sapının kimyasal bileşimini ortaya koymak amacı ile Çopuroğlu (2004) tarafından yürütülen başka bir çalışmada ise pamuk sapının % 24.31 hemiselüloz, % 40.44 selüloz, % 25.1 lignin, haşhaş sapının ise % 24.31 hemiselüloz, % 40.01 selüloz % 26.29 lignin içerdiği ifade edilmiştir. Pamuk sapı hemiselülozunun % 2.36 manan, % 19.35 ksilan, % 2.81 galaktan, haşhaş sapı hemiselülozunun ise % 23.33 ksilan ve % 0.98 arabinan ihtiva ettiği belirtilmiştir.

Haşhaş (*Papaver somniferum* L.) ve pamuk (*Gossypium spec.*) saplarının hammadde kaynağı olarak değerlendirildiği bir çalışmada ekstraktif maddelerden arındırılmış hammadde örnekleri sırasıyla distile su, 0.5 M NaOH, % 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 ve 3.0 H₂O₂ (pH 11,5) ve 2.0 M NaOH çözeltileri ile 55 °C’de 2 saat boyunca ekstrakte edilmiştir. Ard ardına gerçekleştirilen işlemler sonucunda kuru madde bazında haşhaş saplarındaki hemiselülozların % 3.63, 9.62, 3.02, 1.12, 2.01, 2.01, 0.71, 3.70’sinin ve pamuk saplarındaki hemiselülozların % 2.80, 11.81, 3.38, 1.21, 2.10, 0.80, 0.59, 2.20’sinin izole edilip kazanılabildiği ifade edilmiştir. Hemiselülozun ekstraksiyon sürecinde % 1.5 alkali peroksit konsantrasyonunun oldukça etkili olduğu, değişen alkali peroksit konsantrasyonlarına bağlı olarak hemiselülozik fraksiyon içerisinde kalan lignin safsızlığının haşhaş sapları için % 0.7-2.9 ve pamuk sapları için % 0.5-3.1 aralığında olduğu belirtilmiştir. Alkali peroksit ekstraksiyonu ile kazanılan hemiselülozik fraksiyonların daha açık renkli olduğu bildirilmiştir (Dinçtürk, 2007).

Lignoselülozik karakterli lif atıklarından selülozun elde edilmesi ve karakterizasyonu üzerine yürütülen bir çalışmada hammadde olarak seçilen jüt ve keten atıklarının sırası ile % 63.5 ve % 78 oranında selüloz içerdiği ifade edilmiştir (Duran, 2016). Yapılan analizler ile elde edilen selülozun, ticari α -selüloz ile benzer yapısal ve termal özellikler gösterdiği bildirilmiştir.

Alkali ekstraksiyonu ile mısır koçanı ve pamuk sapından hemiselülozun kazanılması ve kazanılan hemiselülozun ekstrüzyon ve dökme yöntemleri ile polimerik mamul üretiminde kullanması üzerine yürütülen başka bir çalışmada, alkali ekstraksiyon ve ekstrüzyon parametrelerinin ürün özellikleri üzerine etkisi ortaya konulmaya çalışılmıştır (Erdemir, 2015). Mısır koçanının alkali ekstraksiyon sürecinde parçacık boyutu, alkali konsantrasyonu, ekstraksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. 1.19- 0.6 mm parçacık boyutuna sahip mısır koçanının % 15’lik KOH çözeltisi ile 1 saat süre ile muamele edildiği şartlar optimum çalışma koşulu olarak belirlenmiştir.

Selülozun izole edilip kazanılması için şekerpancarı küspenin hammadde kaynağı olarak kullanıldığı bir çalışmada; sıcaklık, küspe miktarı ve ekstraksiyon süresi gibi işlem parametrelerinin selüloz ekstraksiyon verimi üzerine etkisi irdelenmiş ve alkali-oksidasyon şartları optimize edilmeye çalışılmıştır (Evkaya, 2014). Oksidasyon denemeleri esnasında; NaOH/küspe:0.15 (mol/g) ve H₂O₂/küspe 0.05 (mol/g) oranı ile 60 °C ve 2 saatte yapılan çalışma sonucunda % 33 oranında selüloz ekstraksiyon verimine ulaşıldığı belirtilmiştir. Ekstraksiyon süresinin aksine, sıcaklık artışı ile selülozun izolasyon verimini arttığı ifade

Ksiloz biyoteknolojik yöntem ile *Candida tropicallis* kullanılarak ksilitole fermente edilmiş ve fermantasyon şartları cevap yüzey metodu ile optimize edilmeye çalışılmıştır. Ksilitol üretimi üzerine ksiloz konsantrasyonu (6-20 g/l), maya konsantrasyonu (0.5-1.5 g/l) ve oksijen miktarının (0.5-1.5 vvm) etkisi incelenmiştir. 10.41 g/l ksiloz, 0.99 g/l maya konsantrasyonunda ve 1.02 vvm oksijen miktarı ile gerçekleştirilen fermantasyon işleminde, % 36 ksilitol verimine ulaşılabildiği ve ksilitolün hacimsel üretim hızının ise 0.06 g/l-sa olduğu ifade edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarının ifade edilen koşullarda 3.91 mg/l GAE (gallik asit eşdeğeri) olduğu belirtilmiştir.

Şeker kamışı küspesini hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada (Sun vd.,2004a), şeker pancarı küspesini distile su, 0.5 M NaOH, % 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 H₂O₂ (pH 11.5) ve 2.0 M NaOH ile 55 °C de 2 saat muamele edilerek hemiselülozların % 90.4'ü, lignini % 89.0'u izole edilebildiği gösterilmiştir. Su ekstraksiyonu ile kazanılan hemiselülozik fraksiyonun, % 55.2 ksiloz, % 20.4 glikoz, % 7.0 üronik asit ve % 1.8 ramnoz içerdiği ve majör bileşenin ksiloz olduğu belirtilmiştir. Alkali oksidatif işlem ile % 35.8 oranında kazanılabilen hemiselülozik fraksiyonun ise ksilan/arabinoz oranının, 6.8:1 olduğu ve bu fraksiyonun % 68.6-76.6 ksiloz, % 12.8-15.6 arabinoz, % 7.4-13.1 glikoz, 3.5-4.8 üronik asit, % 1.9-3 galaktoz, % iz(eser miktar)-1.1 ramnoz ve % iz-0.3 mannoz içerdiği ifade edilmiştir. Çalışmada sonuç olarak, küçük boyutlu hemiselülozların distile suda çözündüğü, arabinozca zengin hemiselülozların kolay ekstrakte edildiği vurgulanmıştır. Ayrıca seyrek yan zincirli ksilanların alkalide daha az çözünüp, selüloza sıkı bağlandığı, yan zincir substitüasyonu yüksek ksilanların ise alkalide daha çok çözünüp selüloza daha zayıf bağlandığı ifade edilmiştir.

Sun vd., (2004b) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ekstraktiflerden arındırılmış farklı biyokütle atıkları (yağ palmiye fiber yaprakları, kavak ağacı, mısır sap ve koçanları, arpa, buğday, pirinç, çavdar, sapları ve samanları) kullanarak alkali-oksidatif ekstaksiyon metodu ile atıkların bünyesindeki hemiselüloz ve lignin izole edilmeye çalışılmıştır. 45 °C'de 16 saat süreyle pH 11,6'da % 2 H₂O₂ konsantrasyonu ile yapılan ekstraksiyon işleminde, yağ palmiye fiber yapraklarından % 85.7, kavak ağacından % 49.5, mısır sap ve koçanlarından % 78.2, arpa sap ve samanlarından % 79.7, buğday sap ve samanlarından % 87.1, pirinç sap ve atıklarından % 92.7, çavdar saplarından % 79.4 oranında hemiselülozun kazanılabildiği gösterilmiştir. Ligninin de yukarıdaki sıraya uygun olarak % 72.1, % 24.9, % 87.3, % 70.9, % 85.7, % 88.6 ve % 89.8 oranında izole edildiği belirtilmiştir. Pirinç samanı dışında tüm materyallerden elde edilen hemiselülozların % 62.4-72.6 oranında ksiloz,

%12.4-19.5 oranında ise arabinoz içerdiği ve ksilozun baskın bileşen olduğu ifade edilmiştir. Gluktoz ve galaktoz içeriğinin daha az olduğu, mannoz ve ramnozun ise minör seviyede bulunduğu ifade edilmiştir. Pirinç samanının ise yüksek glukoz oranına (% 47.5) sahip olduğu, bu sonucun alkali peroksit muamelesi esnasında selülozdaki glukozların bozunmasından kaynaklandığı ifade edilmiştir. Tüm materyallerin üronik asit içeriklerinin birbirine yakın değerlerde olduğu ve % 4.6-8.6 arasında değişen oranlarda bulunduğu ifade edilmiştir.

Mısır koçanlarının hammadde kaynağı olarak değerlendirildiği bir çalışmada alkali ön işlem ile selüloz ve hemiselülozun izolasyonunu incelenmiştir (Toraman, 2012) . Bu çalışmada hemiselülozdan çözelti dökme yöntemiyle film üretilmiş ve mekanik özelliklerinin alkali ekstraksiyon parametreleri ile değişimi incelenmiştir. Ayrıca elde edilen selülozun enzimatik hidroliz ile glikoz elde edilmiş ve glukoz verimi üzerine alkali konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Üretilen filmlerin mekanik özelliklerini arttırmak ve elde edilen glikoz verimini yükseltmek için alkali işlem parametreleri optimize edilmeye çalışılmıştır. Mısır koçanından, optimum şartlarda (% 1 NaBH₄ içeren % 5'lik NaOH çözeltisi ile 3 saat süre muamele edilmesi) gerçekleştirilen ekstraksiyon ile yaklaşık % 31'lik bir glikoz elde edilebildiği ve 1.7 MJ/m³'lük bir kopma enerjisine sahip hemiselülozik filmleri üretilbildiği ifade edilmiştir.

Hasat sonrası ortaya çıkan buğday tarlası atıklarını değerlendirmek, ferulik ve p-kumarik asit gibi fenolik bileşikler elde etmek amacıyla yapılan bir çalışmada (Usal, 2014), buğday sapları asit ve alkali ile iki aşamalı olarak muamele edilmiştir. Lignoselülozik yapıdan hemiselülozun uzaklaştırmasının amaçlandığı bu çalışmada, öncelikle asit ekstraksiyonu gerçekleştirmiş ve ardından katı bakiye bünyesinde geride kalan lignin ve selülozun birbirinden ayrılmasını sağlamak için alkali ile muamele uygulamıştır. Asit ile muamele aşamasında hemiselülozun kendini oluşturan şekerlere parçalandığı ve alkali işlem aşamasında ise lignin fenolik bileşikler halinde çözünür hale geçirilebildiği ifade edilmiştir. Buğday saplarından fenolik bileşiklerin üretimi üzerine sıcaklık, süre ve alkali konsantrasyonunun etkisinin incelendiği çalışmada tepki yüzey metodu kullanılarak ekstraksiyon şartları optimize edilmeye çalışılmıştır. Optimum koşullarda yapılan ekstraksiyon işlemleri ile, 1 g buğday sapından; 0.79 mg ferulik asit, 2.40 mg kumarik asit, 0.55 mg şiringik asit, 0.32 mg vanilik asit, 0.14 mg vanilin, 0.03 mg 3,4-dihidroksibenzaldehit, 0.03 mg p-hidroksibenzoik asit ve 0.002 mg gallik asit üretilbildiği

ifade edilmiştir. Çalışmada buğday tarlası atıklarından ekonomik ve endüstriyel değeri yüksek olan antioksidan aktiviteye sahip fenolik bileşiklerin üretilebileceği vurgulanmıştır.

Şeker pancarı küspesi ve mısır atıklarının hammadde olarak değerlendirildiği bir çalışmada parçacık boyutu, ekstraksiyon şartları (alkali konsantrasyonu, sıcaklık, süre) ve ekstraksiyon yöntemlerinin (doğrudan alkali ekstraksiyon, bileşenlerine ayırdıktan sonra alkali ekstraksiyon ve asit ekstraksiyonu) hemiselülozun izolasyon verimi üzerine etkileri araştırmıştır (Yılmaz 2012). Alkali ekstraksiyon ile hemiselülozun % 40.2'si, aynı koşullarda asit ekstraksiyonu ile ise % 27.4'nün izole edebildiği belirtilmiştir. Ayrıca aynı koşullarda ekstraksiyon öncesi yağ, protein, nişasta ve çözünen şeker gibi bileşenlerin ön ekstraksiyon işlemi ile uzaklaştırılmasının izole edilen hemiselülozun saflığını % 40.2'den % 58.2'ye çıkardığı ifade edilmiştir. Optimum koşullarda % 64.3 hemiselüloz izolasyon verimine ulaşıldığı ve optimum koşulların 30 °C sıcaklık, % 10 NaOH konsantrasyonu ve 24 saatlik temas süresi olarak belirlendiği ifade edilmiştir.

Şeker kamışı küspesinin hafif alkali ve asidik 1,4-dioksan ile iki basamaklı ekstraksiyonunun incelendiği bir çalışmada ilk aşama olarak sıcaklığın hemiselüloz izolasyon verimi üzerine etkisi belirlemeye çalışılmıştır (Xu vd., 2006). 20-40 °C aralığında değişen beş farklı sıcaklıkta 18 saat süre ile şeker pancarı küspesi 1 M NaOH çözeltisi ile muamele edilerek, 40 °C'de hemiselülozun maksimum oranda (% 61.1) izole edildiği gösterilmiştir. İkinci adımda ise 1,4-dioksan-2 M HCl (9:1, v/v) karışımı ile 87 °C'de 2 saat süre ile ekstraksiyon işlemi uygulanmış ve hemiselülozun maksimum % 11.9 oranında izole edilebildiği belirtilmiştir. Alkali muamele ile kazanılan hemiselülozik fraksiyonun yüksek oranda ksiloz (% 78.0-82.2) içerdiği tespit edilmiştir. Asidik dioksan muamelesi ile elde edilen hemiselülozik fraksiyonun ise ksiloz içeriğinin % 44.9-46.8, arabinoz içeriğinin % 35.9-38.1 ve glukoz içeriğinin % 13.0-13.7 arasında değiştiği belirlenmiştir. Alkali ekstraksiyon ile kazanılan hemiselülozik fraksiyonun molekül ağırlığının, asidik dioksanla elde edilenden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

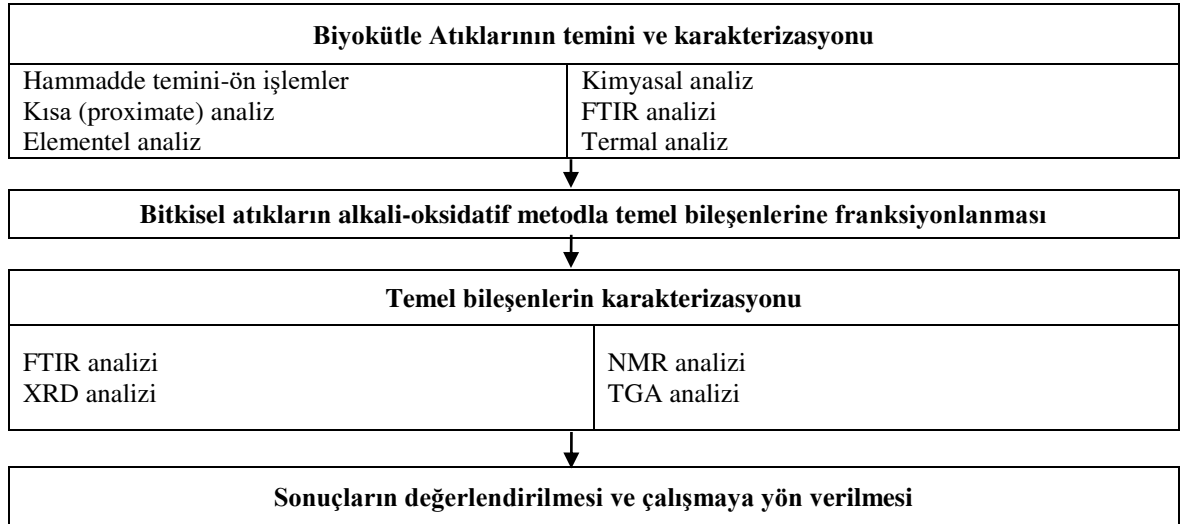
3. MATERYAL VE METOD

Beş farklı atığın sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyellerinin incelendiği bu çalışma, Tablo 3.1’de özetlenen temel işlem adımları dikkate alınarak yürütülmüştür.

Çalışmada biyokütlenin kimyasal yapısı, özellikle holoselüloz/lignin oranını, ön işlem süreç etkinliği ve temel bileşenlerin izolasyon verimi incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla tarımsal atık niteliği taşıyan kaysı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu; endüstriyel atık niteliği taşıyan, şeker pancarı küspesi; evsel atık niteliği taşıyan, çay posası ve orman atık niteliği taşıyan, çam odununun talaşı biyokütle kaynağı olarak seçilmiştir.

Alkali ve oksidatif ön işlem süreçleri uygulanarak, süreç parametrelerine (sıcaklık, temas süresi, alkali ve peroksit konsantrasyonu, biyokütle türü vb) bağlı olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninin kazanım verimleri ve safiyetleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen hemiselüloz, selüloz ve ligninin FTIR, TGA ve NMR analizleri yapılarak karakterize edilmiştir.

Tablo 3. 1. Gerçekleştirilen çalışmanın işlem basamakları



3.1. Biyokütle Atıkların Temini ve Karakterizasyonu

3.1.1. Hammaddelerin temini ve ön işlemler

Kaysı çekirdeği kabuğu ve ceviz kabuğu Elazığ kapalı çarşısından, talaş numunesi Fırat Üniversitei marangozhanesinden ve şeker pancarı küspesi ise Elazığ Şeker Fabrikasından temin edildi. Çay posası (çay demleme sonrasında demlikte kalan posa) Fırat Üniversitesi bünyesindeki kantinlerden toplanmıştır.

Temin edilen numuneler laboratuvar koşullarında atmosferik şartlarda polietilen brandalar üzerinde ön kurutma işlemine tabi tutuldu. Ön kurutma işleminden sonra, 80 °C’de 48 saat süre ile etüvde kurutma işlemi yapıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce, kurutulan her bir atık biyokütle gıda öğütücüsü (Renas marka) kullanılarak öğütüldü ve laboratuvar ölçekli vibrasyonlu bir elek serisi kullanılarak fraksiyonlarına ayrıldı.

3.1.2. Proximate analiz

Atık biyokütle kaynaklarından elek analizi ile elde edilen 154 µm (100 mesh elek altı) parçacık boyutundaki fraksiyonu proximate analizde kullanıldı. Proximate analiz sürecinde yapılan tüm analizler en az 3 paralel örnekle gerçekleştirilmiştir.

Nem tayini: Nem tayini için Mettler LJ16 marka nem tayin cihazı kullanıldı. Numunelerin nem içeriği cihazdan okundu. Atık biyokütle kaynaklarının nem içeriği 80 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilmesi esası ile belirlendi.

Uçucu madde miktarı tayini: Uçucu madde tayini ASTM E 897-82 standartına uygun olarak gerçekleştirildi. Öncelikle kroze sabit tartıma getirildi, sabit tartıma getirilen kroze içerisine, $1 \pm 0,001$ g (g_1) hassasiyetle atık biyokütle numunesi konuldu. Krozenin kapağı kapatıldı ve 900 ± 50 °C’deki kül fırına yerleştirildi. Kül fırınında 7 dakika bekletildikten sonra kroze fırından çıkartıldı, desikatörde soğutuldu ve son tartımı (g_2) alındı. İlk ve son ağırlıkları arasındaki farktan aşağıdaki eşitlik dikkate alınarak uçucu madde miktarı tespit edildi.

$$U\text{çucu madde yüzdesi} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 - M \quad (3.1)$$

Burada; g_1 (g); kullanılan atık biyokütle kaynağının ilk ağırlığı, g_2 (g); atık biyokütlenin analiz sonrasında ölçülen ağırlığı, M; atık biyokütlenin belirlenen nem yüzdesini ifade etmektedir.

Kül miktarı tayini: ASTM D 1102-84 standartına uygun olarak gerçekleştirildi. Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek numune alınıp kroze konuldu. Ağzı açık olarak 600 °C’de sabit tutulan kül fırınına yerleştirildi. Sabit tartıma gelinceye kadar süreç devam ettirildi. Atık biyokütle kaynaklarının kül içeriği aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$K\ddot{u}l\ Y\ddot{u}zdesi = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte; g_1 (g); kül ağırlığı, g_2 (g); biyokütle örneğin ilk ağırlığıdır (g).

Sabit karbon tayini: Sabit karbon miktarı için analiz yapılmadı. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak örneklerin sabit karbon içeriği farktan hesaplandı.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Uçucu madde miktarı} + \% \text{ Nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (3.3)$$

3.1.3. Elementel analiz

Atık biyokütle örneklerinin elementel analizi (karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarı) hizmet alımı yoluyla ile gerçekleştirildi. Analizler İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde, Leco CHNS-932 marka elementel analiz cihazında kullanılarak gerçekleştirildi.

3.1.4. Kimyasal Analiz

Atık biyokütle örneklerinin yapısını oluşturan ekstraktif maddeler, hemiselüloz, lignin ve selüloz içerikleri aşağıda özetlenen işlem adımları dikkate alınarak, analitik metotlardan faydalanılarak belirlendi (Li vd., 2004).

Ekstraktif madde tayini: İlk tartımı alınan biyokütle örneği, katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde, hacim oranları 2/1 olan toluen/etanol karışımı ile 3 saat süre ile geri soğutucu altında muamele edildi. İşlem sonrası katı bakiye filtrasyon ile çözücünden ayrıldı. Etüvde 105 °C’de sabit tartıma getirildi ve son tartımı alınarak ekstraktif madde miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \quad (3.4)$$

Burada; W_1 ; ekstraktif madde yüzdesi, $G_0(g)$; biyokütle örneğinin ekstraksiyon işlemi öncesindeki kütlesi, $G_1(g)$; ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntının kütlesidir.

Hemiselüloz tayini: Ekstraktif madde tayini sonucunda elde edilen kurutulmuş katı bakiye tartılarak 500 mililitrelik balon jojeye alındı. Üzerine 20 g/L konsantrasyondaki NaOH çözeltisinden katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde ilave edildi. 3.5 saat süreyle, 1200 rpm karıştırma hızında geri soğutucu altında NaOH çözeltisi ile muamele edildi. İşlem sonunda katı bakiye filtrasyon ile ayrıldı, katı bakiye nötral pH değerine gelinceye kadar saf su ile yıkandı. Yıkanan katı bakiye etüvde sabit tartıma gelene kadar kurutuldu, son tartımı alınıp hemiselüloz içeriği aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplandı.

$$W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \quad (3.5)$$

Burada; W_2 ; hemiselüloz yüzdesi, $G_0(g)$; başlangıçta alınan numunenin kütlesi, $G_1(g)$; ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntının kütlesi, $G_2(g)$; alkali muameleden sonra sabit tartıma getirilen katı bakiyenin kütlesini ifade etmektedir.

Lignin tayini: Ekstraktif madde miktarı tayini sonunda kalan kalıntıdan 1.00 g örnek alınarak sabit tartıma getirildi. Sabit tartıma getirilen örneğin üzerine yavaşça % 72'lik 30 ml H₂SO₄ çözeltisi eklendi ve karışım 8-15 °C sıcaklık aralığında 24 saat süreyle bekletildi. Bu süre sonunda karışımın üzerine 300 ml saf su eklendi, karışım 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. İşlem sonrası katı bakiye filtrasyonla ayrıldı, sülfat iyonu kalmayana kadar saf su ile yıkandı. Sabit tartıma gelene kadar kurutuldu ve tartıldı. Atık biyokütle bünyesindeki lignin miktarı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı.

$$W_3 = \frac{G_4 - (1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada; W₃; lignin yüzdesini, W₁; ekstraktif madde yüzdesini, G₃(g); ekstraksiyon işlemi sonucunda kalan kalıntı kütlelerini (1.00), G₄ (g); lignin analizi sonucu sabit tartıma getirilen kalıntı kütlelerini ifade etmektedir.

Selüloz miktarının hesaplanması: Her bir numunenin % selüloz içeriği aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplandı.

$$W_4 = 100 - (\% \text{ Kül} + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte, W₄; selüloz yüzdesini, W₁; ekstraktif madde yüzdesini, W₂; hemiselüloz yüzdesini, W₃; lignin yüzdesini ifade etmektedir.

3.1.5. Fourier Transform Infrared Rezonans (FTIR) analizi

Biyokütle atıklarının yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Shimadzu IRSipirit FTIR spektrofotometresi kullanıldı. Bütün ölçümler, 400-4000 cm⁻¹ aralığında ve 45 tarama yapılarak yürütüldü.

3.1.6. Termal analiz

Atık biyokütle kaynaklarının ısı davranışları Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde hizmet alımı yoluyla gerçekleştirildi. İnert gaz olarak

azot gazının kullanıldığı analizler, izotermal olmayan şartlarda, 25-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirildi.

3.2. Atık biyokütle örneklerinin temel bileşenlerine ayrıştırılması ve temel bileşenlerin karakterizasyonu

Bitki hücre duvarının matrisini oluşturan selüloz, hemiselüloz ve lignin birbiriyle etkileşim halindedir. Hemiselüloz ve selüloz arasında hidrojen bağları, hemiselüloz ve lignin arasında kovalent (eter ve ester) bağlar bulunmaktadır. Alkali ortamda hemiselüloz ve selüloz arasındaki hidrojen bağları kırılarak hemiselüloz çözelti ortamına alınabilir. Selüloz alkali çözeltilerde çözünmeden katı bakiyede kalır.

Yürütülen çalışmada literatürde farklı biyokütle türlerinin temel bileşenlerine ayrıştırılmasında kullanılan alkali-oksidatif metodu kullanılarak, atık biyokütle örneklerinin bünyesinde bulunan hemiselüloz, selüloz ve lignin ayrıştırılarak kazanılmaya çalışılmıştır (Sun vd., 2004a-b; Lan vd., 2011). Uygulanan metoda ilişkin süreç akışı ve parametreler Şekil 3.1’de sunulmuştur. Ekstraksiyon sürecine ilişkin görseller Şekil 3.2’de sunulmuştur.

3.2.1. Atık biyokütleden yağ ve vaksların ayrılması

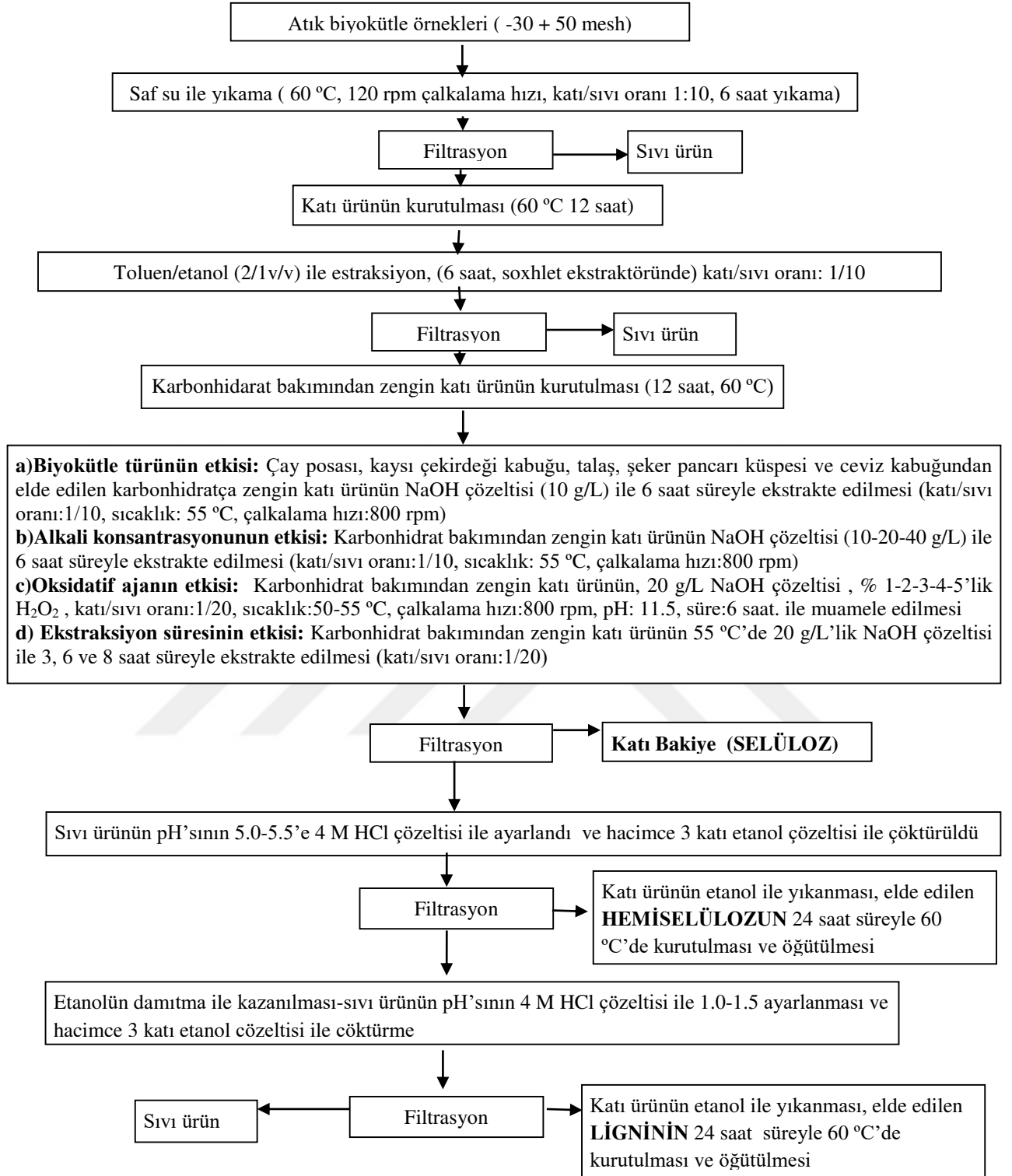
-30 +50 mesh partikül boyutundaki atık biyokütle fraksiyonu öncelikle saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi çalkalamalı bir su banyosunda katı/sıvı oranı 1:10 olacak şekilde, 60 °C ve 120 rpm çalkalanma hızında 6 saat süre ile gerçekleştirildi. Su ile yıkama işlemi sonunda süzülerek ayrılan katı bakiye 60 °C’de etüvde kurutuldu. Kurutulan katı bakiyenin bünyesinde bulunan yağ, vaks ve reçineler, toluen/etanol (2/1 (v/v)) karışımı ile soxlet ekstraktraktörü kullanılarak ayrıştırıldı. Ekstraksiyon süresi 6 saatdir. Ekstraksiyon işlemi sonrası kartuş içerisinde kalan katı bakiye etüvde 60 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.2. Alkali ortamda selüloz eldesi hemiselüloz ile ligninin çözelti ortamına alınması

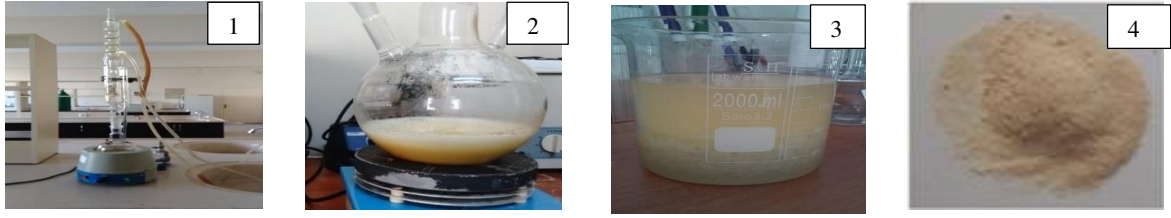
Karbonhidrat bakımından zengin katı bakiye NaOH çözeltisi ile muamele edildi. Bu adımda alkali konsantrasyonunun, oksidatif ajan konsantrasyonunun, sürenin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. İncelenen parametreler ve aralıkları Şekil 3.1’de

sunulmuştur. İşlemler sonucu katı bakiye filtrasyon ile ayrıldı ve nötral pH'ya kadar saf su ile yıkandı. Yıkama işlemi sonunda elde edilen katı bakiye yani “selüloz” etüvde 60 °C’de 24 saat kurutuldu. Son adımda selüloz gıda öğütücüsünde öğütüldü ve ağzı kapaklı numune kaplarında muhafaza edildi.





Şekil 3. 1. Temel bileşenlerin alkali-oksidatif proseslerle ayrıştırılmasına ilişkin işlem adımları.



Şekil 3. 2. Ekstraksiyon sürecine ilişkin fotoğraflar (1) ekstraktiflerin ayrıştırılması (2) alkali oksidatif ekstraksiyon süreci (3) hemiselülozun çöktürülmesi (4) elde edilen hemiselüloz örneği

3.2.3. Lignin ve hemiselülozun çözeltiden ayrılması

Selüloz ayrıldıktan sonra geriye kalan filtratın pH değeri 4 M HCl çözeltisi ile yaklaşık 5.0-5.5 civarına getirildi, süzüntü miktarının 3 katı kadar etanol eklenip hemiselülozun teşekkülü sağlandı. Hemiselüloz santrifüjlenerek sıvıdan ayrıldı. Elde edilen hemiselüloz etanol ile en az üç kez yıkandı ve 60 °C’de etüvde kurutuldu. Santrifüjleme işlemi sonucunda kalan filtratın içerdiği etanol döner buharlaştırıcı kullanılarak uzaklaştırıldı. Elde edilen derişik çözeltinin pH değeri 1.5-2’ye ayarlanarak lignin teşekkülü sağlandı. Lignin de santrifüjleme işlemi ile filtrattan ayrıldı. 60 °C’de etüvde kurutulularak gıda öğütücüsü yardımıyla öğütüldü ve ağzı kapaklı numune kaplarında muhafaza edildi.

2.2.1. Temel bileşenlerin karakterizasyonu

Yukarıda ifade edilen metodoloji ile ayrıştırılan selüloz, hemiselüloz ve ligninin yapısı FTIR analizleri ile belirlendi. Analizler Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yer alan Shimadzu IRSipirit FTIR spektrofotometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Temel bileşenlerin ısı davranışları TGA/DSC analizleri ile ortaya konuldu. İnert gaz olarak azot gazının kullanıldığı analizler, 25-900 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dak ısıtma hızında gerçekleştirildi. Temel bileşenlerin yapısını daha ayrıntılı olarak ortaya koyabilmek amacı ile izole edilerek kazanılan selüloz örnekleri XRD ile hemiselüloz örnekleri ise H-NMR ile analiz edildi. Analizler İnönü üniversitesi merkez laboratuvarından hizmet alımı yoluyla gerçekleştirildi ve elde edilen spektrumlar ve difraktomlar literatür ışığında yorumlandı.

4. SONUÇLAR

4.1. Atık biyokütle kaynaklarının karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan farklı biyokütlelerin alkali ve oksidatif ön işlem süreci ile temel bileşenlerine ayırtırmak ve temel bileşenleri karakterize etmek amacıyla, temin edilen hammaddeler ilk olarak kurutma, öğütme ve elek analizi sonucunda fraksiyonlarına ayrılmıştır. Çalışmada kullanılan atık biyokütle kaynaklarına ait fotoğrafları Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4. 1. Çalışmada kullanılan atık biyokütle kaynakları (a) kaysı çekirdeği kabuğu (b) Şeker pancarı küspesi (c) talaş (d) ceviz kabuğu (e) çay posası

Çalışmada kullanılan hammaddelerin 100 mesh elek altı fraksiyonlarına kısa (proximate) analiz, elementel analiz, kimyasal analiz, FTIR analizi ve termal analizler (TGA) yöntemleri uygulanarak kullanılan örnekler karakterize edilmeye çalışılmıştır.

Atık biyokütle kaynaklarının proximate analizi (uçucu madde, nem, kül, sabit karbon içeriği) sonuçları Tablo 4.1’de; elementel bileşimi (C, H, O, S, N) Tablo 4.2’de verilmiştir. Hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde içeriğini ifade eden kimyasal (bileşen) analiz sonuçları ise Tablo 4.3’de özetlenmeye çalışılmıştır.

Tablo 4. 1. Kullanılan biyokütle kaynaklarının proximate analizi (% ağırlıkça)

Kısa Analiz	Çay posası	Kayıs çekirdeği K.	Talaş	Şeker P. küspesi	Ceviz kabuğu
Uçucu Madde (%)	73.65	76.50	77.05	73.45	75.40
Kül (%)	3.420	0.750	2.900	2.680	2.930
Nem (%)	3.700	4.650	3.500	8.840	3.000
Sabit C (%)	19.23	18.10	16.55	15.03	18.67

Tablo 4.1’den de görüldüğü gibi kullanılan örneklerin uçucu madde miktarlarının yüksek olduğu görülmektedir. En yüksek uçucu madde oranı % 77.05 ile çam odununun ağırlıklı olarak bulunduğu odun talaşında tespit edilmiştir. Bu sonuç çamın reçineli bir biyokütle olmasından kaynaklanmaktadır. En düşük uçucu madde oranı (% 73.45) ise nem içeriği diğer biyokütle türlerinden oldukça yüksek olan şeker pancarı küspesinde tespit edilmiştir. Numunelerin kül içerikleri beklenen sınırlar içerisinde olmakla birlikte, kaysı çekirdeği kabuğunun kül içeriğinin diğer atıklara kıyasla oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Biyokütle örneklerinin sabit karbon içeriklerinin ise % 15 ile % 19 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

Tablo 4. 2. Kuru temel üzerinden biyokütle kaynaklarının elementel analizi

Elementel Analiz	Çay posası	Kaysı çekirdeği	Talaş	Şeker P. küspesi	Ceviz kabuğu
C	48.55	47.50	47.24	41.11	46.75
H	5.824	5.414	5.898	5.067	5.161
N	3.474	0.200	0.361	1.353	0.269
O*	42.15	46.89	46.50	52.47	47.82
S	-	-	-	-	-
H/C	0.12	0.11	0.12	0.12	0.11
N/C	0.07	0.00	0.01	0.03	0.01

*: Farktan hesaplandı

Tablo 4.2’de sunulan biyokütle örneklerinin elementel analiz sonuçları irdelendiğinde elementel bileşimlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ancak, çay posasının % C oranı, talaşın % H oranı ve şeker pancarı küspesinin ise % O oranının diğer atıklardan yüksek olduğu görülmektedir. Atık biyokütle türlerinin elementel analiz sonuçlarının birbirine yakın olması, kimyasal yapılarının benzer olduğunu göstermiştir.

Tablo 4. 3. Atık biyokütle türlerinin kimyasal analizi (% ağırlıkça)

Kimyasal Analiz	Çay posası	Kayısı çekirdeği K.	Talaş	Şeker P. küspesi	Ceviz kabuğu
Ekstraktif madde	10.03	5.074	12.50	11.20	7.710
Hemiselüloz	37.20	30.16	7.800	27.60	26.06
Selüloz*	24.93	33.87	46.50	41.02	26.40
Lignin	24.42	30.15	30.30	17.50	36.90
Kül	3.420	0.750	2.900	2.680	2.930
Holonselüloz (Selüloz+Hemiselüloz)	62.13	64.03	54.30	68.62	52.46

*:Farktan hesaplandı.

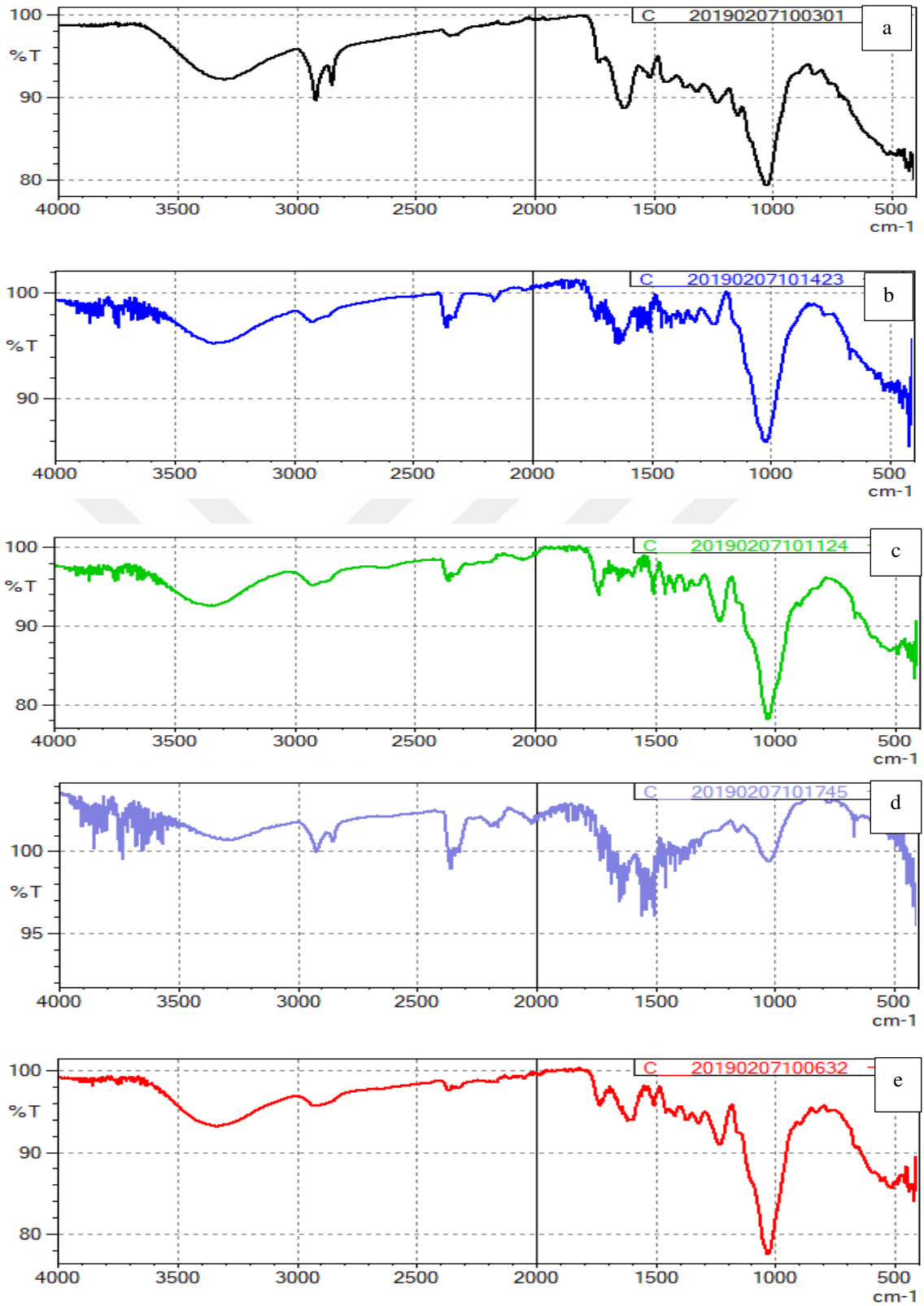
Üretim koşulları ve biyokütle türüne bağlı olarak kullanılan biyokütle kaynaklarının bileşim yönünden farklılık göstermesi beklenebilir. Buna rağmen temelde selüloz, hemiselüloz ve ligninden meydana gelen lignoselülozik yapıli biyokütle atıklarının yaklaşık olarak % 53-65 oranında holoselüloz, % 17-40 oranında ise ligninden oluştuğu Tablo 4.3’de görölmektedir. Tablo 4.3. incelendiğinde; talaş örneklerinin ekstraktif madde içeriğinin diğeri atıklardan daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum uçucu madde oranının da diğeri atıklardan yüksek çıkması ile uygunluk arz etmektedir. Bu sonuç talaş örneklerinin reçine ve vaks içeriğinin oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

Çay posasının % hemiselüloz oranı 37.20, talaş numunesinin % selüloz oranı 46.5 ve ceviz kabuğunun ise % lignin oranı 36.90 olarak tespit edilmiştir. Bu değeriilerin yüksek olması çay posasının hemiselüloz, talaş numunesinin selüloz ve ceviz kabuğunun ise lignin kaynağı olarak değeriendirilebileceğini akla getirmektedir. Şeker pancarı küspesi dışındaki tüm atıkların lignin içeriğinin %18’in üzerinde olması, sadece alkali ön işlemin temel bileşenlerin ayrıştırılması için yeterli olmayacağını ifade etmektedir. Lignin içeriğinin yüksek olması durumunda, etkin bir ayrıştırma için oksidatif ajana da ihtiyaç duyulacağını göstermektedir. Sonuç olarak, biyokütle örneklerinin elementel, kimyasal ve proximate analiz verileri literatürde sunulan veriler ile uyum içerisindedir ve lignoselülozik yapıli biyokütlelerin genel kompozisyonunu yansıtmaktadır.

Şekil 4.2’de biyokütle atıklarının FTIR spektrumları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. FTIR spektrumu incelendiğinde, kullanılan biyokütle örneklerinin gerek birbirleri ile gerekse literatürde sunulan diğeri biyokütle örnekleri ile benzer pikler gösterdiği gözlenmektedir.

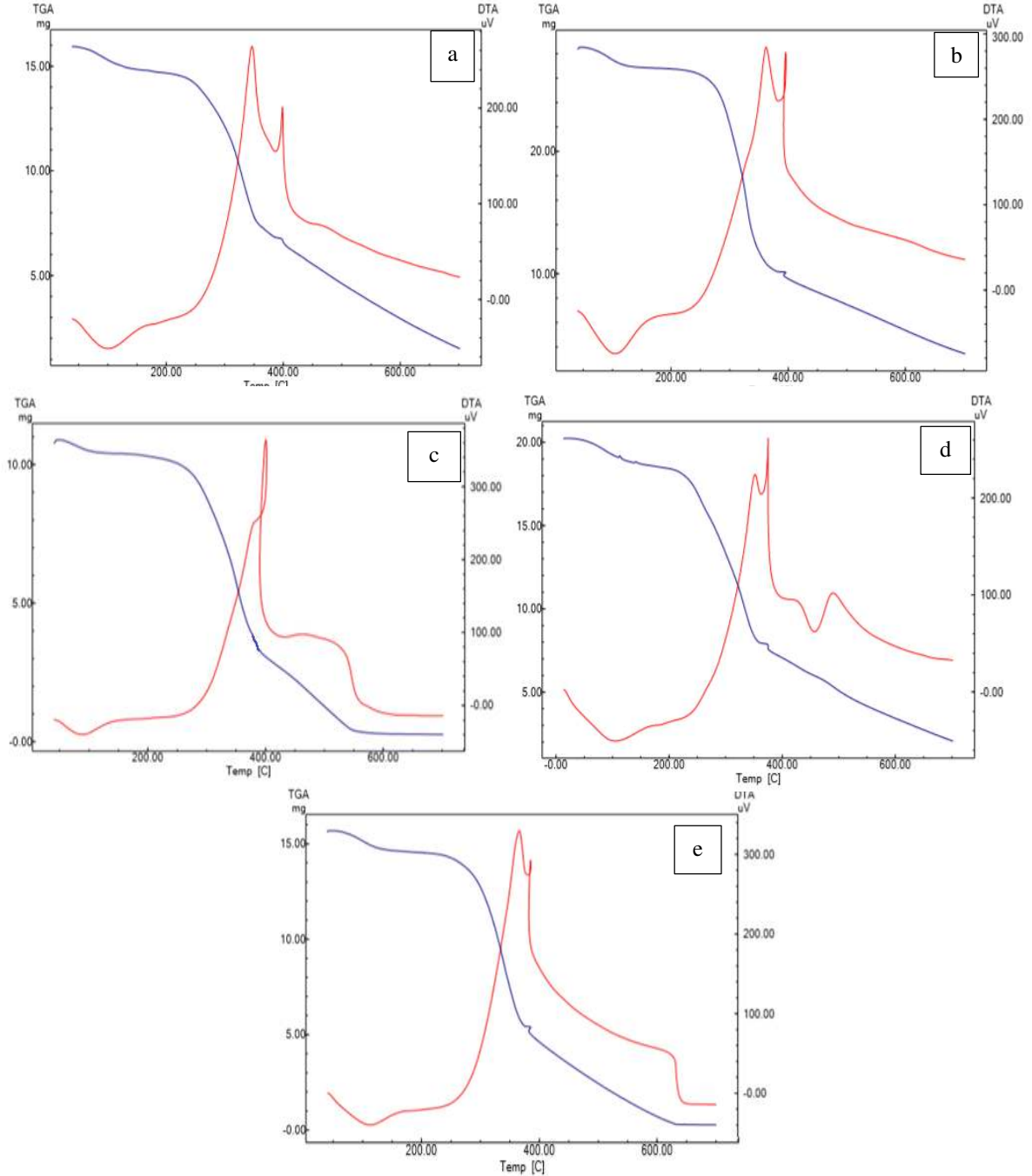
FTIR spektrumunda saptanan temel pikler řu şekilde özetlenebilir; 3100-3515 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen pik selüloz ve lignin moleküllerindeki –OH gruplarının gerilme titreşimini, 2921-2856 cm⁻¹: alifatik –CH₃, =CH₂ gruplarının asimetrik C-H gerilmesini, 1743 cm⁻¹: hemiselülozun C=O gerilme titreşimine işaret etmektedir. 1644 cm⁻¹:ligninin karbonil gruplarının C=O bağının gerilme titreşimini, 1560 cm⁻¹: ligninin aromatik halka yapısındaki etilenin (–C=C–) gerilme titreşimini temsil etmektedir. 1446 cm⁻¹'de gözlenen spektrum ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanan (–CH₃) gruplarının C-H deformasyon titreşimini, 1367 cm⁻¹'deki spektrum metil ve fenil alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimini; 1239 cm⁻¹'deki spektrum lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimini; 1037 cm⁻¹'deki spektrum ise selüloz ve hemiselülozun C-OH gerilme titreşimini ifade etmektedir.

Sonuç olarak, atık biyokütle kaynaklarının FTIR spektrumlarında belirlenen pikler, Li vd., (2004), Shi ve Li (2012), She vd., 2009 ve Büyükdere (2011) tarafından yapılan çalışmalarda farklı biyokütle türleri için elde edilen ve irdelenen pikler ile paralellik arz etmektedir.



Şekil 4. 2. Atık biyokütle kaynaklarının FTIR spektrumları (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu

Şekil 4.3’de çalışmada kullanılan biyokütle atıklarının TGA termogramları karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen TGA spektrumları incelendiğinde, kullanılan örneklerin gerek birbirleri ile gerekse literatürde sunulan diğer biyokütle örnekleri ile benzer bir bozunma davranışı gösterdikleri göze çarpmaktadır.



Şekil 4. 3. Atık biyokütle kaynaklarının TGA/DTA termogramları (Azot akış hızı:10 ml/dak; Isıtma hızı:10 °C/dak.; Sıcaklık aralığı:25-700 °C) (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu

Şekil 4.3’de verilen TGA termogramları irdelendiğinde, genel bir trend olarak eğimleri birbirinden farklı üç ağırlık kaybı bölgesinin varlığı dikkat çekmektedir. İlk ağırlık azalması bölgesi atık biyokütle örneklerindeki nemin uzaklaştığı bölgeyi temsil eder ve eğim biyokütlenin türüne bağlı olarak değişmekle beraber, nemin uzaklaştığı sıcaklık aralığının 50-105 °C arasında gerçekleştiği görülmektedir. Nemin uzaklaştığı bölgenin ardından sıcaklığın yaklaşık 250 °C olduğu değere kadar ağırlık kaybının hemen hemen hiç gözlemlenmediği bir bölge mevcuttur. . Bu bölgeden sonra holoselülozun ve lignin bozunma basamağını temsil eden, bozunma hızları birbirinden farklı iki bozunma bölgesi saptanmıştır. Holoselüloz ve ligninin bozunma sıcaklık aralıkları sırasıyla 230-350 °C ve 350-500 °C olarak tespit edilmiştir.

4.2. Bitkisel Atıkların Temel Bileşenlerine Ayrıştırılmasına

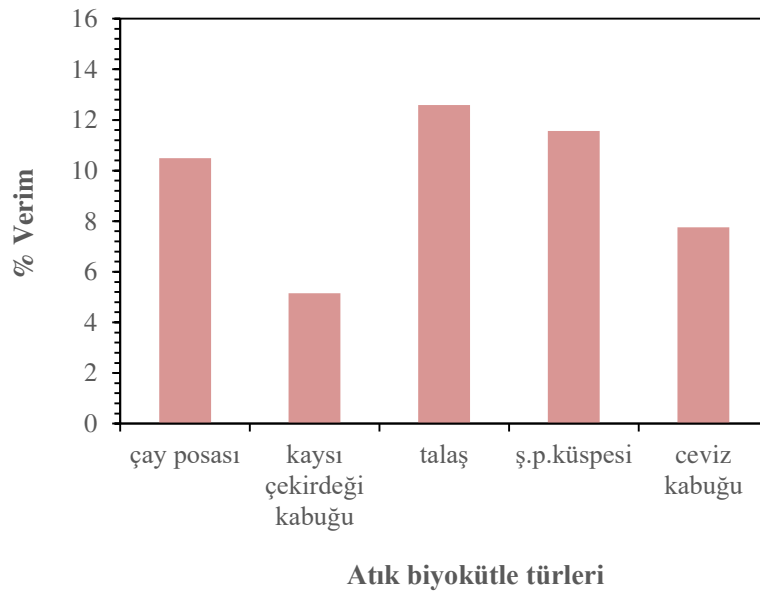
Lignin, lignoselülozik yapıli biyokütle kaynaklarından ve bu kaynakların endüstriyel olarak işlenmesi sonucu elde edilen atıklardan asidik yada alkali (bazik) ön işlemlerle ile ayrıştırılabilir. Alkali ön işlem sırasında çözünme ve sabunlaşma reaksiyonları meydana gelmekte, bu reaksiyonlar ile hemiselülozlar ve diğer temel bileşenler arasındaki çapraz bağlar kırılmaktadır. Biyokütlenin gözenekliliği artmakta ve yüzey alanı genişlemektedir. Selülozun kristalinitesi ve polimerizasyon derecesi azalmaktadır. Lignin içeriği yüksek hammaddeler için alkali ön işlemin diğer ön işlem süreçlerine göre daha uygun olduğu ifade edilmektedir. Ayrıca yapılan çalışmalarda oksidatif şartlarda gerçekleştirilen alkali proses ile biyokütle matrisi içerisinde daha yüksek verim ve safiyetle ligninin kazanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle bu tez kapsamında lignin alkali ortamda ayrıştırılması üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Temel bileşenlerin (lignin, selüloz ve hemiselüloz) izolasyon verimleri ve safiyetleri alkali ön işlem parametrelerinin fonksiyonu olarak ortaya konulmaya çalışılmıştır.

Atık biyokütle örneklerinden lignin ayrıştırılması amacıyla, öncelikle atık biyokütle örneklerinin yapısında bulunan organik çözülerde çözünebilen ekstraktif maddelerin ayrıştırılması için biyokütle örnekleri 2:1 oranında tolüen-etanol karışımı ile muamele edildi. Bu işlem sonrasında örnekler belirli derişimlerde NaOH ve H₂O₂ içeren çözeltiler ile belli koşullarda reaksiyona sokularak selülozun katı fazda kalması ve diğer lignoselülozik bileşenlerin çözelti fazına alınması sağlandı. Çözelti ortamına geçen bileşenler (hemiselüloz

ve lignin) ortamın pH değeri ayarlanarak iki aşamalı olarak çöktürüldü. İlk adımda hemiselülozun ikinci adımda ise ligninin çökmesi sağlandı.

Temel bileşenlerin izolasyon verimlerini arttırmak amacı ile alkali ve peroksit konsantrasyonu, sıcaklık ve işlem süresinin etkisi incelenerek, işlemler tekrarlandı. Elde edilen deneysel veriler tablolar ve grafikler halinde sunulmaya çalışıldı.

Hammaddelerin yapısındaki ekstraktif maddelerin biyokütlelerin yapısından uzaklaştırılması için gerçekleştirilen ilk adımda elde edilen ekstraksiyon verimleri Şekil 4.4’de görülmektedir. Ekstraktif madde ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu değer % 12.59 ile atık odun talaşına, en düşük olarak tespit edilen değer ise % 5.41 ile kayısı çekirdeği kabuğu aittir. Ekstraktif madde verimlerinin, Tablo 4.3’te verilen hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları ile tutarlılık gösterdiği belirlenmiştir.

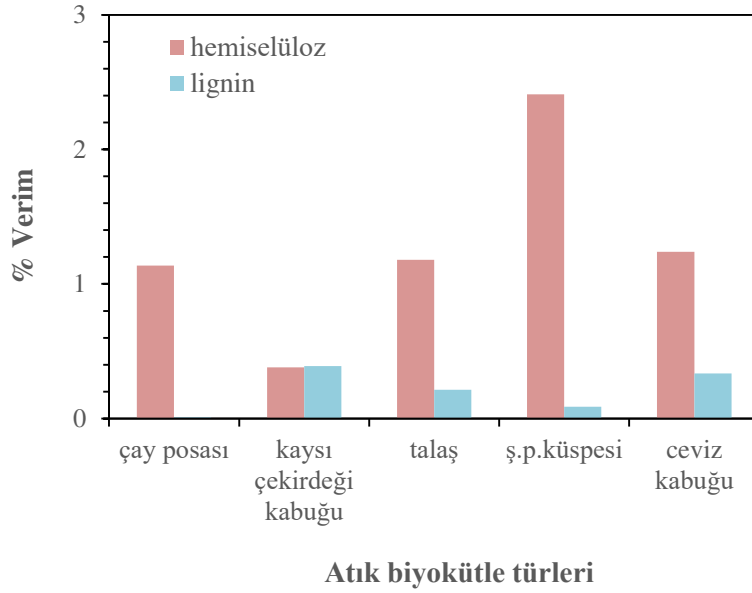


Şekil 4. 4. Atık biyokütle kaynaklarının ekstraktif işlem sürecine ilişkin izolasyon verimleri (Toluen/etanol:2/1(v/v), 6 saat, soxhlet ekstraktörü ile, katı/sıvı oranı: 1/10)

Ekstraktif maddelerden arındırılmış biyokütle örneklerinin sıcak su, alkali (NaOH) ve farklı konsantrasyonlarda alkali-perkoksit (H_2O_2) karışımları ile muamelesi ile hemiselüloz ve lignin sıvı ortama alındı ve ardından uygulanan işlemlerle çöktürülerek kazanıldı. Selüloz ise hemiselüloz ve lignin ayrıştırıldıktan sonra katı bakiye olarak izole edildi.

Atık biyokütle kaynaklarının yapısındaki suda çözünebilir hemiselüloz ve ligninin miktarının belirlenmesi için yürütülen sıcak su ekstraksiyonu sürecinde elde edilen

ekstraksiyon verimleri Şekil 4.5’de sunulmuştur. Sıcak su ekstraksiyonu ile kazanılabilen hemiselüloz yüzdesi hammadde olarak kullanılan atık biyokütle türleri için % 1.73 ile % 2.65 değerleri arasında değişmektedir.



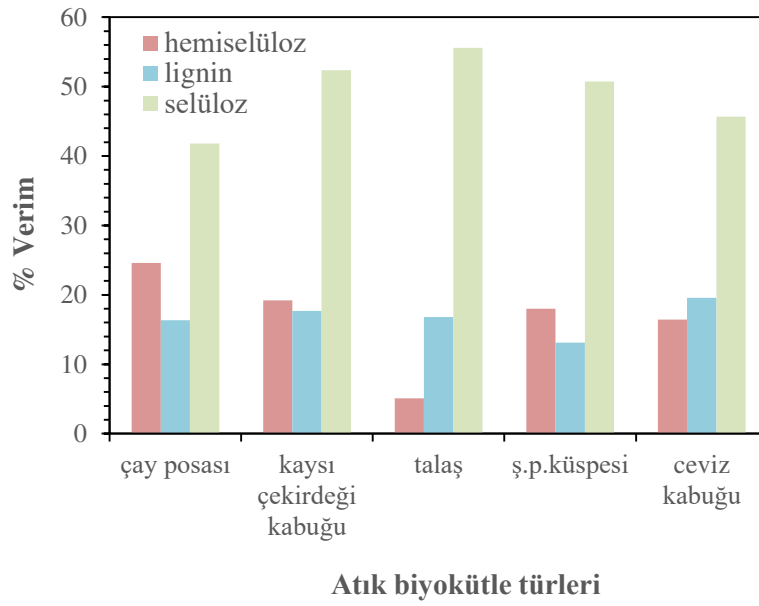
Şekil 4. 5. Atık biyokütle kaynaklarının saf su ekstraksiyon sürecine ilişkin izolasyon verimleri (katı/sıvı oranı 1:10, sıcaklık: 60 °C, çalkalama hızı: 120 rpm, süre:6 saat)

Su ile ekstraksiyon sonucunda, çözünebilen hemiselüloz içeriği en düşük değer olarak (% 0.38) kayısı çekirdeği kabuğu için, en yüksek değer olarak (% 2.41) ise şeker pancarı küspesi için belirlenmiştir. Sıcak su ekstraksiyonu ile kazanılabilen lignin yüzdesinin ise % 0.01 ile % 0.37 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Suda çözünen lignin yüzdesi en düşük olan (% 0.01) atık çay posası, en yüksek olan (% 0.39) atık kayısı çekirdeği kabuğudur. Suda çözünen lignin %'sinin diğer biyokütle kaynaklarına göre daha düşük olması, çalışmada kullanılan çay posasının demleme atığı olmasından kaynaklandığını akla getirmektedir.

Atık biyokütle türlerinin yapısında bulunan ve alkali ortamda çözünen hemiselüloz ve lignin içeriğinin alkali konsantrasyonu ile değişimini ifade eden Şekil 4.6 incelendiğinde, 55 °C’da ve 20 g/L konsantrasyonda NaOH çözeltisi 6 saat süre ile muamele edilmesi sonucunda çay posası, kayısı çekirdeği kabuğu, talaş, şeker pancarı küspesi ve ceviz kabuğu için sırasıyla hemiselüloz izolasyon verimlerinin hammadde temeli üzerinden % 24.58, % 19.20, % 5.08, % 18.2 ve % 16.42 olduğu tespit edilmiştir.

Atık biyokütle örneklerinin hemiselüloz içerikleri baz alındığında, kullanılan her bir biyokütle örneğinin bünyesindeki hemiselülozun yaklaşık % 66-63’ünün izole edildiği

görülmektedir. Hemiselüloz izolasyon verimlerinin biyokütle türlerinin lignin muhteviyatları ile ilişkili olmadığı, lignin içeriği en yüksek olan (% 36.90) ceviz kabuğunun toplam hemiselüloz muhteviyatının % 63'ünün, lignin içeriği en düşük olan (% 17.50) şeker pancarı küspesinin ise hemiselüloz muhteviyatının % 65'inin kazanılabildiği belirlenmiştir. Ancak lignin izolasyon verimleri incelendiğinde atık biyokütle türlerinin lignin içeriğinin izolasyon verimlerini etkileyen bir parametre olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 6. Atık biyokütle kaynaklarının alkali (NaOH) ekstraksiyon sürecine ilişkin izolasyon verimleri (NaOH çözelti konsantrasyonu: 10 g/L, süre:6 saat, katı/sıvı oranı:1/10, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm)

Çalışılan şartlarda çay posası, kayısı çekirdeği kabuğu, talaş, şeker pancarı küspesi ve ceviz kabuğu için sırasıyla lignin izolasyon verimlerinin hammadde temeli üzerinden % 16.33, % 17.67, % 16.80, % 13.11 ve % 19.56 olarak belirlenirken, kullanılan örneklerdeki toplam lignin içeriği temel alındığında izolasyon verimleri aynı sıra ile % 62.78, % 55.29, % 52.19, % 69.20 ve % 50.30 olarak belirlenmiştir. Liginin izolasyon veriminin hammaddelerin lignin içeriğinin artması ile azaldığı gözlenmiştir.

Çay posasının hemiselüloz izolasyon verimi ile ceviz kabuğunun lignin izolasyon veriminin diğer biyokütle türlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen hemiselülozun diğer biyokütle türlerinden elde edilene kıyasla daha açık renkli olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle incelenecek diğer

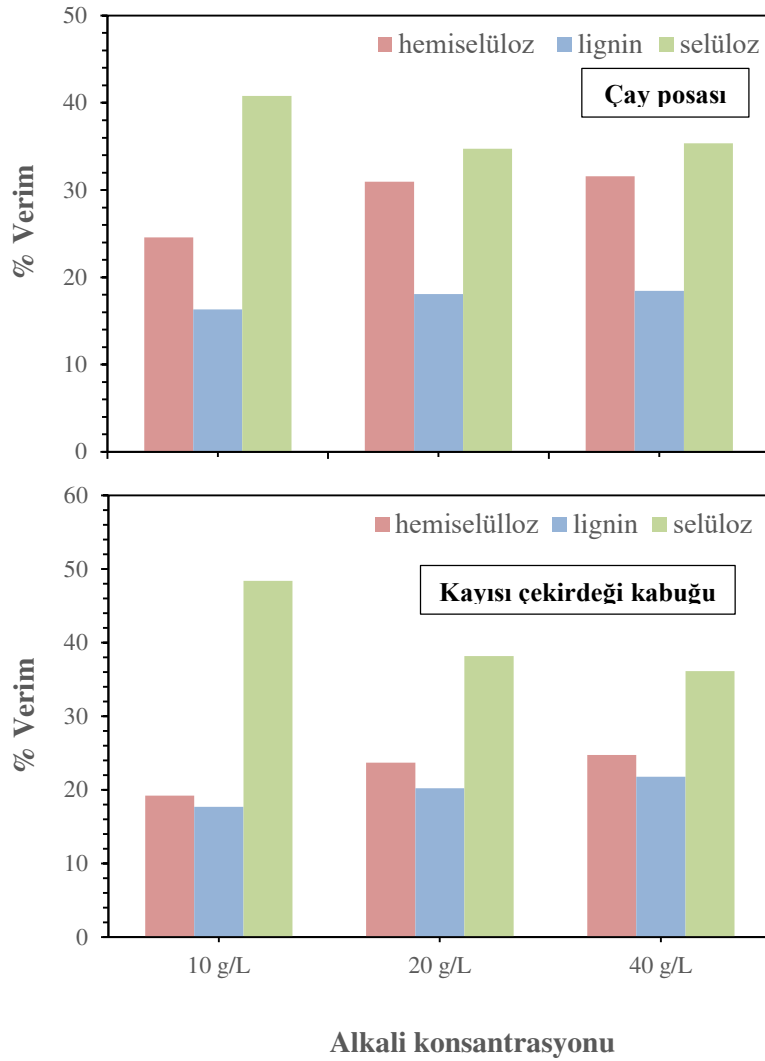
parametrelerin etkisi, hemiselüloz içeriği yüksek olan çay posası ile daha açık renkli olan kayısı çekirdeği kabuğu seçilerek sürdürülmüştür.

Temel bileşenlerin izolasyon verimi üzerine alkali konsantrasyonunun etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.7’de verilmiştir. İlgili şekil incelendiğinde her iki atık biyokütle için de, alkali konsantrasyonunun artması ile hemiselüloz ve lignin izolasyon verimlerinin arttığı görülmektedir.

Çay posası ile muamele edilen NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun 10 g/L’den 20 g/L’ye artırılması ile hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 24.58’den % 30.97’e, lignin izolasyon verimi % 16.33’den % 18.0’e yükselmiştir. Atık çay posasının bünyesindeki hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında, izolasyon verimleri hemiselüloz için % 66.08’den % 83.25’e, lignin için % 62.78’den % 74.04’e yükselmiştir.

Benzer bir eğilim kayısı çekirdeği kabuğu içinde sözkonusudur. Alkali konsantrasyonu 10 g/L’den 20 g/L’ye yükseltildiğinde kayısı çekirdeği kabuğu bünyesindeki hemiselüloz izolasyon veriminde yaklaşık % 7, lignin izolasyon verimini ise % 4 artış gözlemlenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğunun yapısında bulunan toplam hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında, izolasyon verimlerindeki artış hemiselüloz için yaklaşık % 25, lignin için ise % 14 olarak tespit edilmiştir. Konsantrasyonun 40 g/L’ye yükseltilmesi hemiselüloz ve lignin izolasyon verimi üzerinde kayda değer bir artışa yol açmadığından, optimum alkali konsantrasyonu her iki biyokütle türü için de 20 g/L olarak kabul edilmiştir.

NaOH konsantrasyonunun artmasıyla, ön işlem den sonra geri kazanılan selülozik kısmın miktarıda azalım gözlenmiştir. Bu azalma, kazanılan hemiselülozik ve lignin fraksiyonlarının artışı ile uyum göstermektedir. Ayrıca alkali konsantrasyonunun 20 g/L değerinden 40 g/L’ye çıkarılması durumunda elde edilen temel bileşenlerin FTIR analizinde, hemiselüloz ve ligninin ana yapısının bozunduğu saptanmıştır. Bu durumun NaOH konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak temel bileşenlerin yapısındaki bağların kırılmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. Bu sebeple optimum alkali konsantrasyonu 20 g/L olarak seçilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

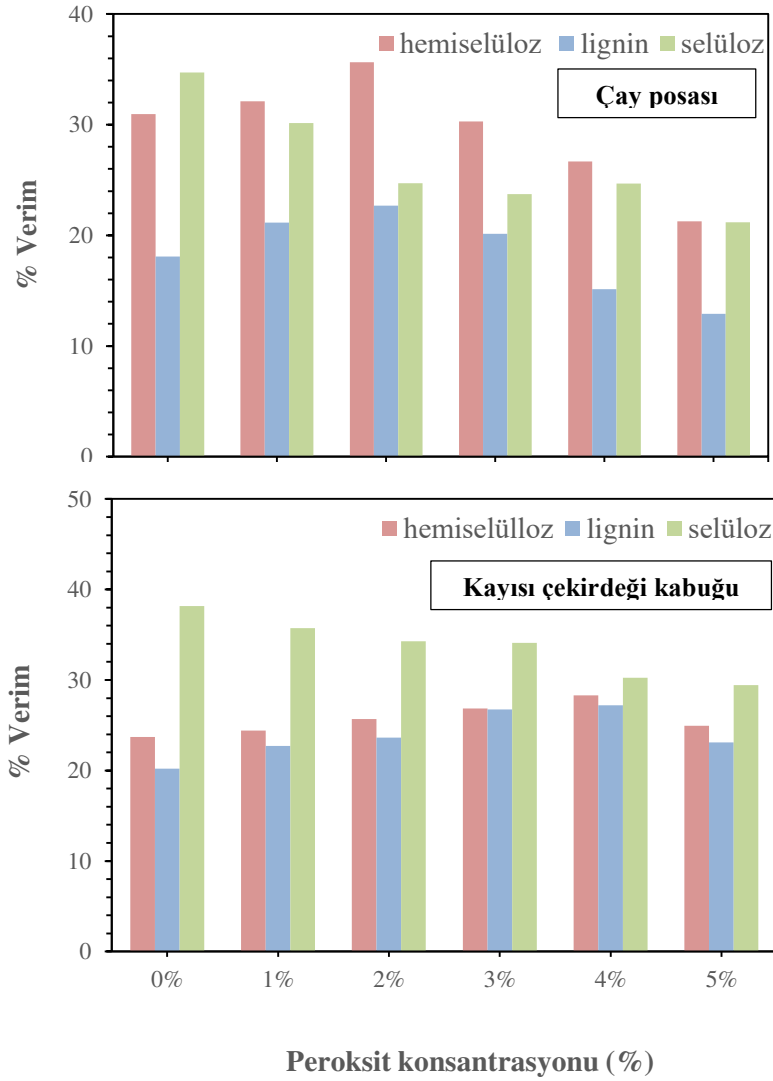


Şekil 4. 7. Alkali (NaOH) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (NaOH çözelti konsantrasyonu: 10-20-40 g/L, süre: 6 saat, katı/sıvı oranı:1/10, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm)

Alkali ortamda yürütülen delignifikasyon prosesinde, ligninin izolasyonunu kolaylaştırmak için oksidatif ajan olarak kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) ilavesi yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.8’den de görüleceği üzere, oksidatif ajan olarak hidrojen peroksit ilavesinin hemiselüloz ve ligninin çözünürlüğünü arttırdığı görülmektedir. Hidrojen peroksitli ortamda yapılan deneyler sonucunda elde edilen hemiselülozun lignin kalıntısı içermediği için daha beyaz renkli olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.8 incelendiğinde peroksit konsantrasyonunun hemiselüloz ve selüloz izolasyon verimini belli bir konsantrasyona kadar arttırdığı ancak peroksit oranının kritik değeri aştığı durumda ise temel bileşenlerin degradasyona uğrayarak izolasyon verimlerinin azaldığı

görülmektedir. Optimum hidrjen peroksit konsantrasyonunun çay posası için % 2 ve kayısı çekirdeği kabuğu için % 4 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın geri kalan kısmında optimum peroksit konsantrasyonu dikkate alınarak deneysel çalışmalar yapılmıştır.

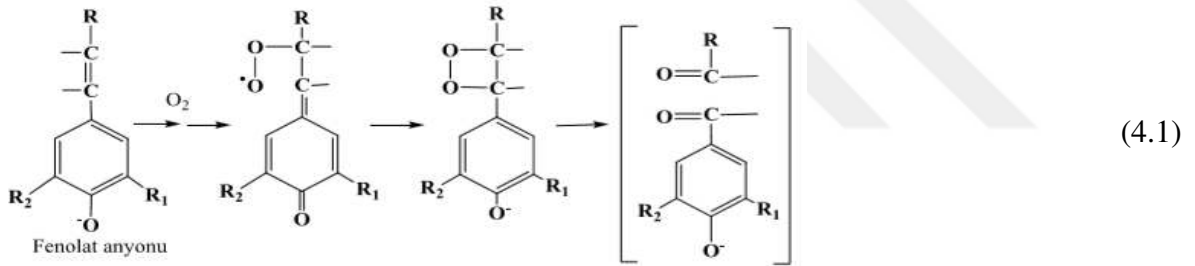


Şekil 4. 8. Peroksit (H_2O_2) konsantrasyonunun temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (Alkali konsantrasyonu: 20 g/L NaOH, peroksit konsantrasyonu: % 1-2-3-4-5'lik H_2O_2 , katı/sıvı oranı:1/20, sıcaklık: 55 °C, çalkalama hızı:800 rpm, pH: 11.5, süre:6 saat)

% 2'lik peroksit varlığında 20 g/L alkali konsantrasyonunda çalışıldığında çay posası bünyesindeki hemiselülozun % 95.83'sının ligninin ise % 92.87'ünün izole edilerek kazanılabildiği belirlenmiştir. Atık çay posası bazında bu oranlar aynı sıra ile % 35.65 ve % 22.68'dir. Kayısı çekirdeği kabuğu için ise, % 4'lük peroksit varlığında maksimum

izolasyon verimine ulaşıldığı hemiselülozun % 93.80'nin ve ligninin % 90.22'nin kazanılabildiği tespit edilmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu temel alındığında bu oranlar aynı sıra ile % 28.29 ve % 27.20 olarak hesaplanmıştır.

Bazık ortamda hidrojen peroksit varlığında; daha önceki bölümlerde verilen 2.1 ve 2.2 nolu reaksiyonlar temelinde öncelikle peroksit anyonunun teşekkül ettiği, ortam alkalinitesinin uygun olması durumunda ise ($\text{pH} \geq 11.5$) hidroperoksit anyonu hidroksil radikallerini ($\text{HO}\cdot$) ve süperoksit anyon radikallerini ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluşturduğu ifade edilmişti. Bu radikaller 2.3 nolu reaksiyonda gösterildiği gibi birbirleri ile reaksiyona girerek ortamın pH değerinin yükselmesine neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak, (4.1) reaksiyonuna göre fenolik lignin birimleri önce bazık ortamda fenolat anyonuna, sonra fenolat radikallerine, daha ileri reaksiyonla fenoksi radikalleri peroksit radikaline dönüşmektedir. Bu radikallerin molekül içi nükleofilik reaksiyonları, yapının $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ bağlarından parçalanarak kolayca okside olmasını ve ligninin bölünmesini ve karbonil yapılarının oluşmasını sağlamaktadır (Hettrich vd. 2006; Petzold vd. 2006; Ren vd. 2007).

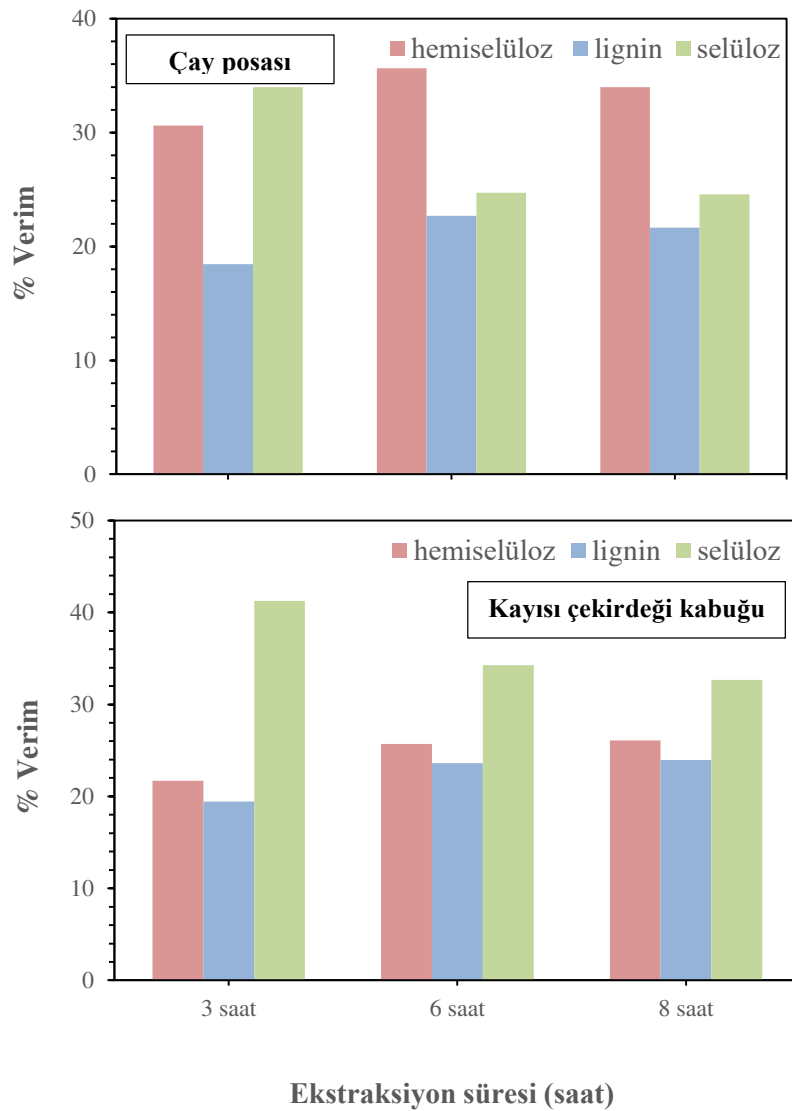


Ekstraksiyon süresi ile izolasyon verimlerinin değişimi Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9 irdelendiğinde, temel bileşenlerin izolasyon verimleri ile ekstraksiyon süresi arasında doğrusal bir ilişkinin olmadığı görülmektedir. Çay posası için 6 saatlik reaksiyon süresine kadar, izolasyon veriminin muamele süresi arttıkça arttığı, ancak 6 saatlik muamele süresinin üzerine çıkıldığında izolasyon verimi düştüğü belirlenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu için ise 6 saatlik muamele süresinin üzerine çıkıldığında izolasyon veriminin azalmadığı ancak kayda değer bir artış olmadığı saptanmıştır. Optimum muamele süresi her iki biyokütle türü içinde 6 saat olarak belirlenmiştir.

Çay posası için alkali oksidatif muamele süresi 3 saatten 6 saate yükseltildiğinde hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 30.61'den % 35.65'e, lignin izolasyon verimini % 18.46'dan % 22.68'e yükseltmiştir. Atık çay posasının bünyesindeki

hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında, izolasyon verimleri hemiselüloz için % 82.28'den % 95.83'e, lignin için % 75.59'den % 92.87'e yükselmiştir.

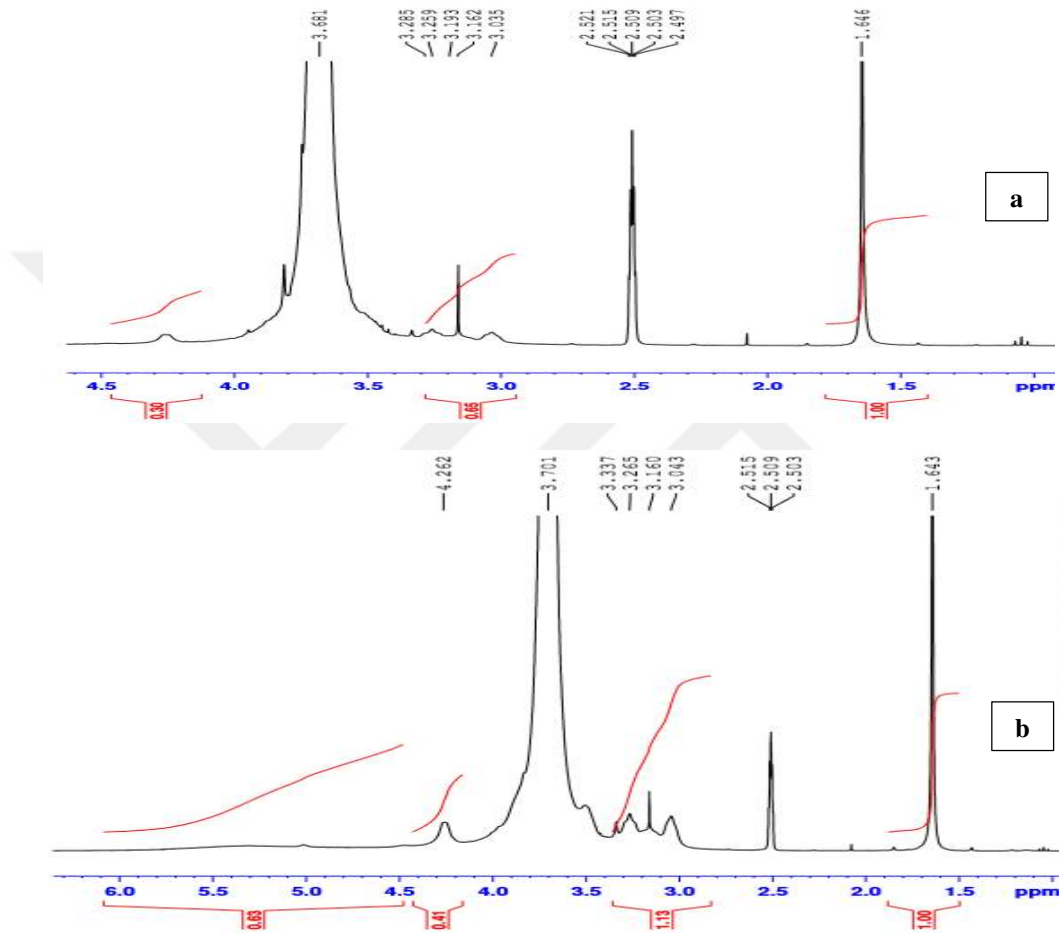
Kayısı çekirdeği kabuğu için ise muamele süresi 3 saatten 6 saate yükseltildiğinde hemiselüloz izolasyon verimi (çay posası temelli) % 21.71'den % 25.70'e, lignin izolasyon verimini % 19.42'den % 23.62'e yükselmiştir. Aynı şekilde kayısı çekirdeği kabuğunun toplam hemiselüloz ve lignin miktarı temel alındığında ise, izolasyon verimleri hemiselüloz için % 71.98'den % 85.21'e, lignin için % 64.41'den % 78.34'e yükselmiştir.



Şekil 4. 9. Ekstraksiyon süresinin temel bileşenlerin izolasyon verimine etkisi (sıcaklık: 55 °C, alkali konsantrasyonu: 20 g/L'lik NaOH, süre: 3, 6 ve 8 saat, katı/sıvı oranı:1/20)

4.3. Temel Bileşenlerin Karakterizasyonu

Optimum şartlarda izole edilerek kazanılan kayısı çekirdeği kabuğu ve çay posası hemiselülozlarının karakterizasyonu için gerçekleştirilen H-NMR analizi sonucunda elde edilen spektrumlar Şekil 4.10'da sunulmuştur.



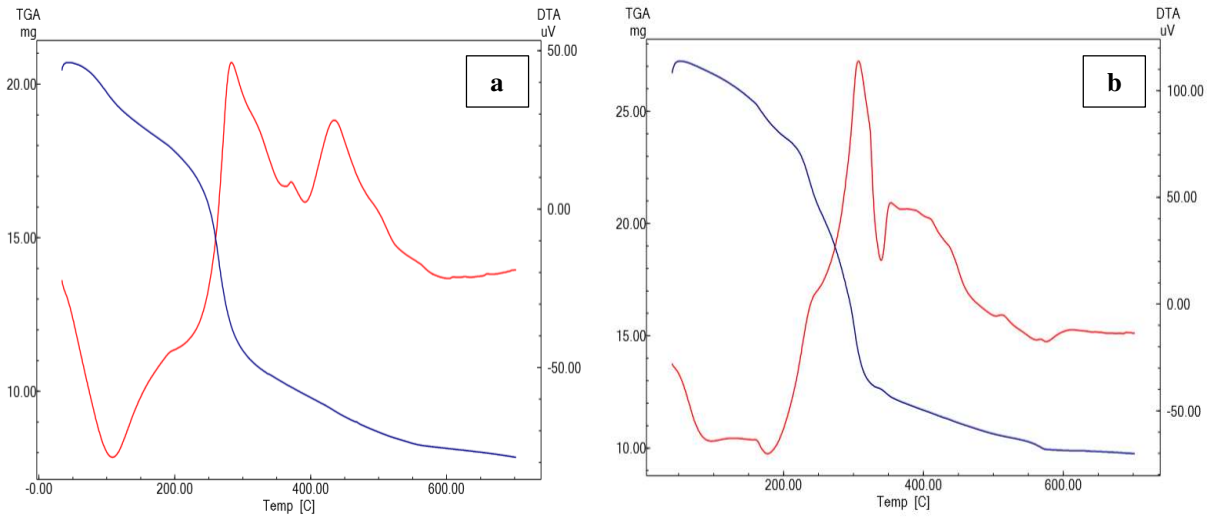
Şekil 4. 10. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen hemiselülozlarının H-NMR spektrumu (a) çay posası (b) kayısı çekirdeği kabuğu

Çay posası ve kayısı çekirdeği kabuğu hemiselülozlarının H-NMR spektrumları irdelendiğinde, 4.0-4.5 ppm'de anhidrosiloz biriminin ekvatorial protonlarının pikleri göze çarpmaktadır. 3.2-4.4 ppm'deki kimyasal kaymalar hemiselülozun anhidrosiloz birimlerinin diğer protonlarından kaynaklanmaktadır. 2.1-2.08 ppm'de belirlenen şiddeti düşük pikler ise 4-O-metilglukuronik asit grubuna (CH-COOH) komşu karbonda olan protonlardan kaynaklanmaktadır. 1.64'deki rezonans ve 1,1'deki zayıf tepe noktaları ise,

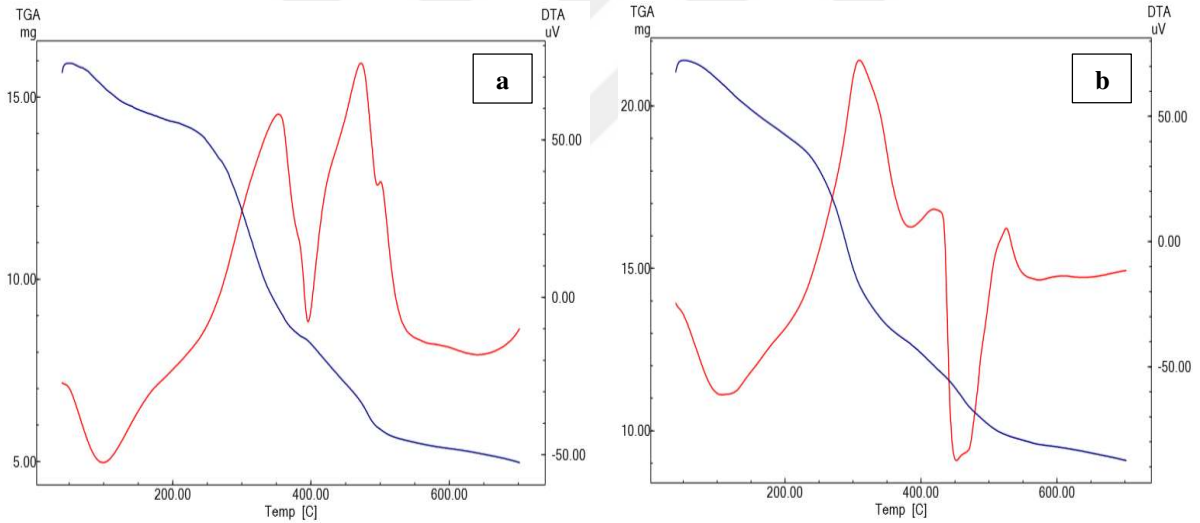
hemiselülozlar üzerinde birkaç asetil grubunun metil protonlarından kaynaklandığı, bu rezonansa asetil gruplarındaki ester bağlarının bozulmasının yol açtığı düşünülmektedir. 2.5 ppm'deki kuvvetli sinyal, artık çözücünden (Dimetil sülfoksit (DMSO)) kaynaklanmaktadır. Kayısı çekirdeği kabuğunun 5.0 ppm'deki piki, 4-O-metil-Dglucuronic asidin anomerik protonlarından kaynaklanmaktadır. Elde edilen H-NMR spektrumlarında literatüre sunulan spektrumlarda gözlemlenen hemiselüloz örneklerinin temel piklerini taşımaktadır ve önceki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Tanrıverdi 2011; Taşar 2018; Shengbo vd., 2017; Sun vd 2004; Lan vd 2011).

Çay posası ve kayısı çekirdeği kabuğunun alkali ön işlem ile kazanılan hemiselüloz örneklerinin TGA ve DTA termogramları Şekil 4.11'de selüloz örneklerinin termogramları ise Şekil 4.12'de sunulmuştur.

TGA/DTA termogramı irdelendiğinde, atık biyokütle kaynaklarında da tespit edildiği gibi bozunma hızları birbirinden farklı ağırlık kaybı bölgelerinin varlığı göze çarpmaktadır. İlk ağırlık azalması bölgesi 50-105 °C sıcaklık aralığında gözlemlenen hemiselüloz ve selüloz örneklerinin bünyesindeki nemin uzaklaştığı bölgedir. Higroskopik yapıya sahip olduğu bilinen hemiselüloz makromolekülünün ve selüloz örneklerinin bünyesindeki nemin uzaklaştığı ilk ağırlık azalması basamağı ile ikinci bozunma basamağının birleştiği, ham numunelerde nem uzaklaşma bölgesi ardından gözlenen düz platonun hemiselüloz termogramlarında olmadığı saptanmıştır. Bu nedenle ikinci bozunma basamağının başlama sıcaklığı 105 °C ve bitiş sıcaklıkları biyokütle türüne bağlı değişim göstermekle birlikte izole edilen hemiselüloz ve selüloz örnekleri için yaklaşık olarak 300-320 °C aralığındadır. Literatürde farklı izolasyon şartlarında kazanılan hemiselüloz fraksiyonları için bu aralık 280-320 °C olarak ifade edilmiştir (Ruiz vd., 2013). İzole edilerek kazanılan hem selüloz hem de hemiselülozlara ait termogramlarda, hızlı ağırlık kaybının gözlemlendiği ikinci ağırlık kaybı bölgesinin ardından, ona oranla ağırlık kaybının daha yavaş olduğu üçüncü ağırlık kaybı bölgesi göze çarpmaktadır. Üçüncü ağırlık kaybı bölgesinin ikinci bozunma basamağının bitimi ile başladığı ve hemiselüloz örnekleri için 600 °C, selüloz örnekleri için ise 500 °C kadar sürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4. 11. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen hemiselülozik fraksiyonların TGA/DTA termogramı (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu



Şekil 4. 12. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen selülozik fraksiyonların TGA/DTA termogramı (a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu

Kristal ve amorf bölgelerden oluştuğu bilinen selüloz makro molekülünün yapısı, kristalinite değerini ortaya koymak için X-ışını kırınım (XRD) metodu kullanılmıştır. Selülozun kristal bölgesinin difraktogramında keskin kırınım pikleri oluşturduğu, amorf bölgelerin ise daha dağınık pikler verdiği görülmüştür. Şekil 4.13’de atık biyokütle örneklerinden elde edilen selülozların X-ışını difraktogramı sunulmuştur. Difraktomlardan

kristalinite derecesinin hesaplamasında 2θ açısının en büyük olduğu $2\theta=22.4^\circ$ ve eşitlik 4.2 kullanılmış, hesaplama yapılırken lineer bölgeler hesaplama dışında bırakılmıştır.

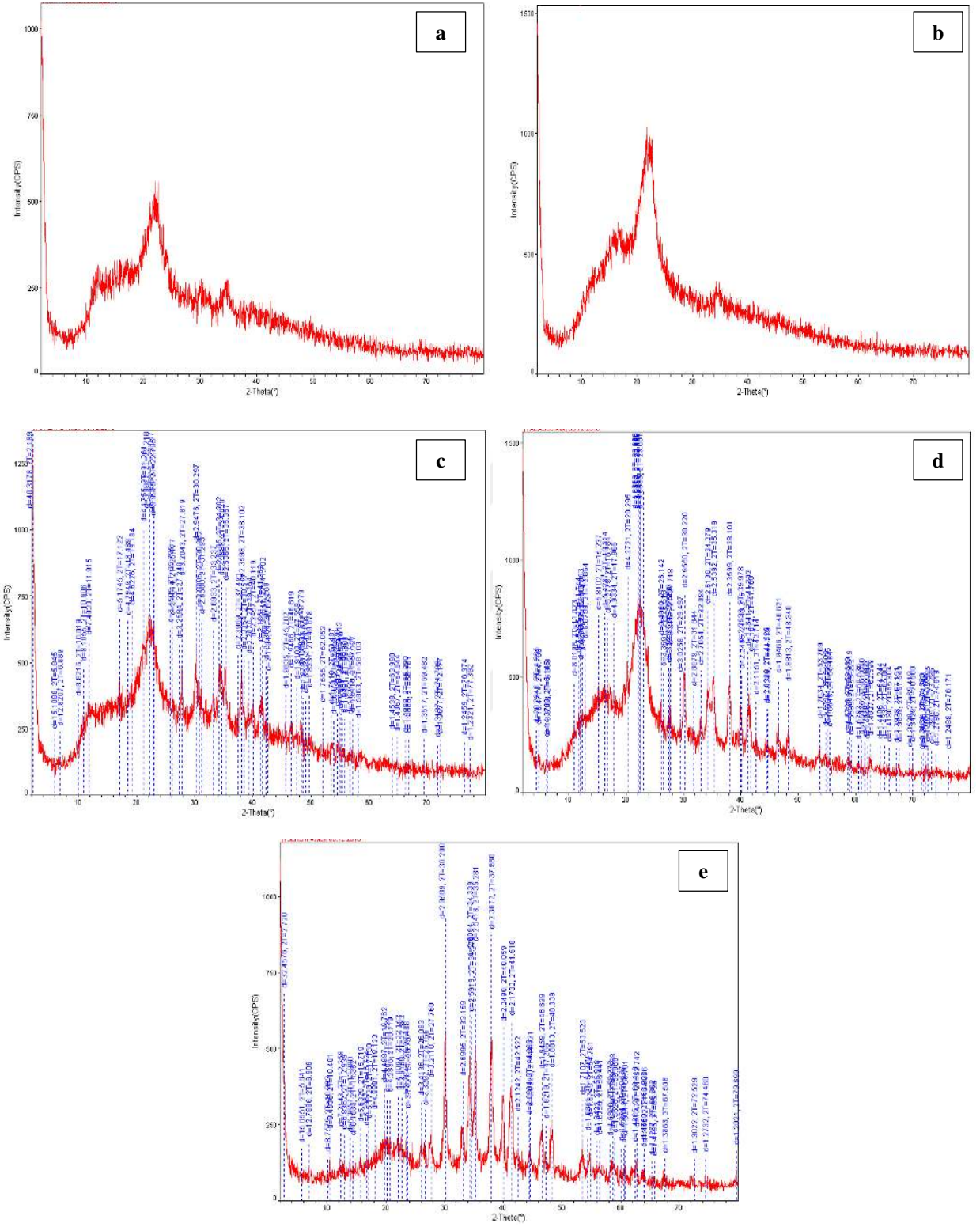
$$\text{Kristalinite derecesi} = \frac{I_{002} - I_m}{I_{002}} \times 100 \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte I_{002} ; $2\theta=22.4^\circ$ 'de 002 düzlemine ait kristal alan kırılma yoğunluğunu; I_m ise $2\theta=18.7^\circ$ 'da amorf bölgenin kırılma yoğunluğunu temsil etmektedir.

Alkali metodla elde edilen selüloz makromoleküllerinin kristalinite dereceleri difraktogramdan sırasıyla, çay posası için % 57.69, kayısı çekirdeği kabuğu için % 55.66, şeker p. küspesi için %52.63, talaş için % 65.57, ceviz kabuğu için % 52.205 olarak hesaplanmıştır. Kristalinite derecesi en yüksek olan selüloz, talaştan izole edilen selüloz iken, en düşük olan ise şeker pancarı küspesinden kazanılan selülozdur.

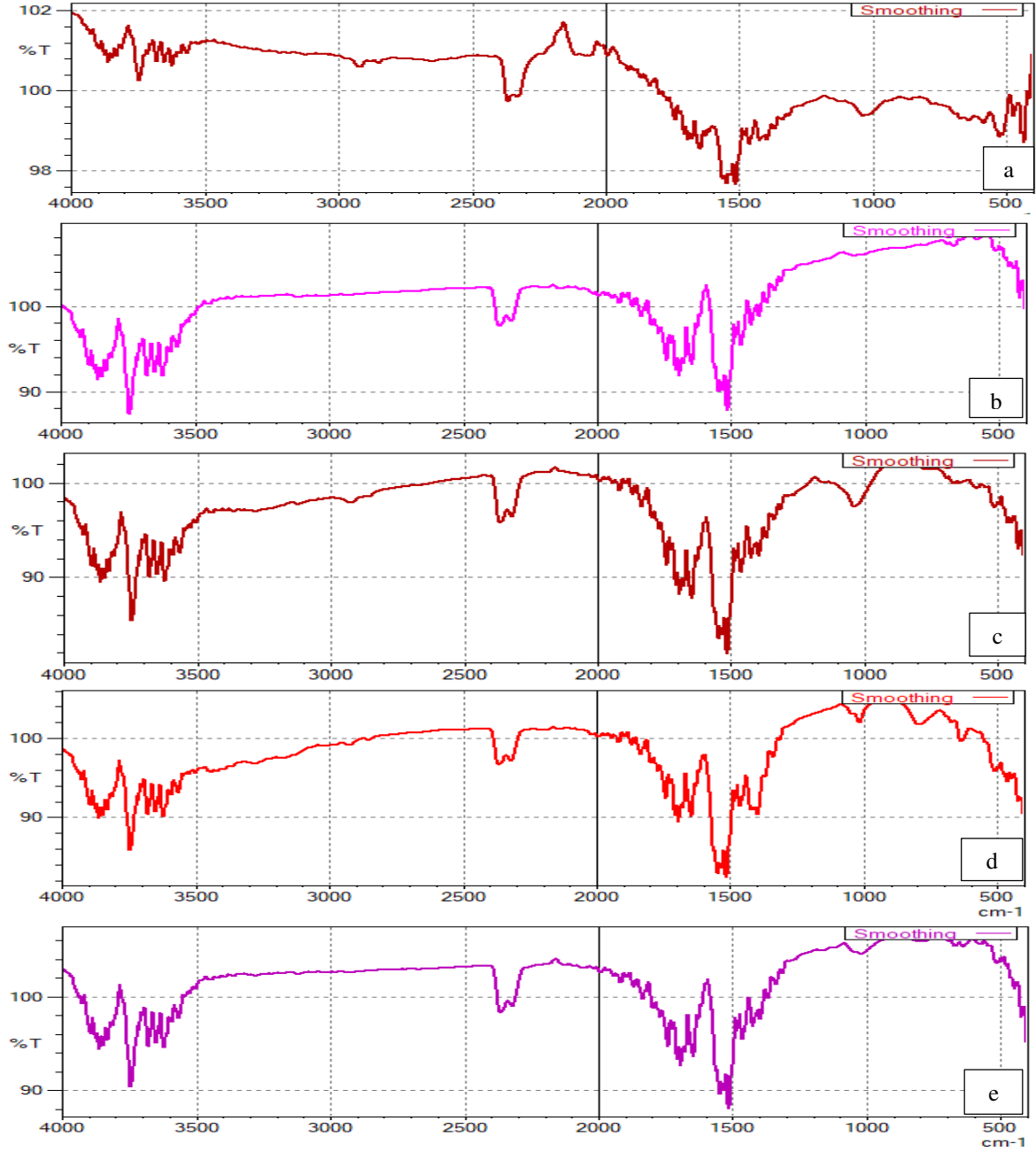
Kurtuluş (2010) çalışmasında buğday samanından elde ettiği selülozun kristalinite değerini % 57.84 olarak bildirmiştir. Atık biyokütlelerinden kazanılan selülozların kristalinite derecesi literatür ile uyum göstermektedir. Talaştan elde edilen selüloz hariç izole edilen selülozların kristalinite derecesi ticari selülozların kristalinite derecesi olarak kabul edilen % 65-83 aralığının altındadır (Teeäär vd., 1987; Röder vd., 2006; Leppänen vd., 2009; Nada vd., 2009; Goh vd., 2012)

Bu sonuç elde edilen selülozların amorf yapılarının ticari selülozdan daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumun ise, alkali ön işlem sürecinde lignoselülozik yapı içerisinde bulunan selülozun kristalinite derecesinin azalmasından ve amorf bir yapıya dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Genel olarak kimyasal ön işlem süreçleri ile elde edilen selülozik fraksiyonun alkali ön işlem şartlarına bağlı olarak azaldığı ifade edilmektedir (Öztürk vd., 2010; Kurtuluş, 2010).



Şekil 4. 13. Atık biyokütle örneklerinden izole edilen selülozik fraksiyonların XRD difraktogramı (a) çay posası (b) kayısı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu

Atık biyokütle kaynaklarından alkali ön işlem ile kazanılan hemiselülozik franksiyona ait spektrumlar Şekil 4.14’de, selülozik kısma ait FTIR spektrumları ise Şekil 4.15’de sunulmuştur. Spektrumda gözlemlenen başlıca pikler ve temsil ettiği gruplar hemiselülozik franksiyon için Tablo 4.4’de, selülozik kısım için Tablo 4.5’de özetlenmiştir.



Şekil 4. 14. Atık biyokütlelerden izole edilen hemiselulozların FTIR spektrumları(a) çay posası (b) kayısı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu

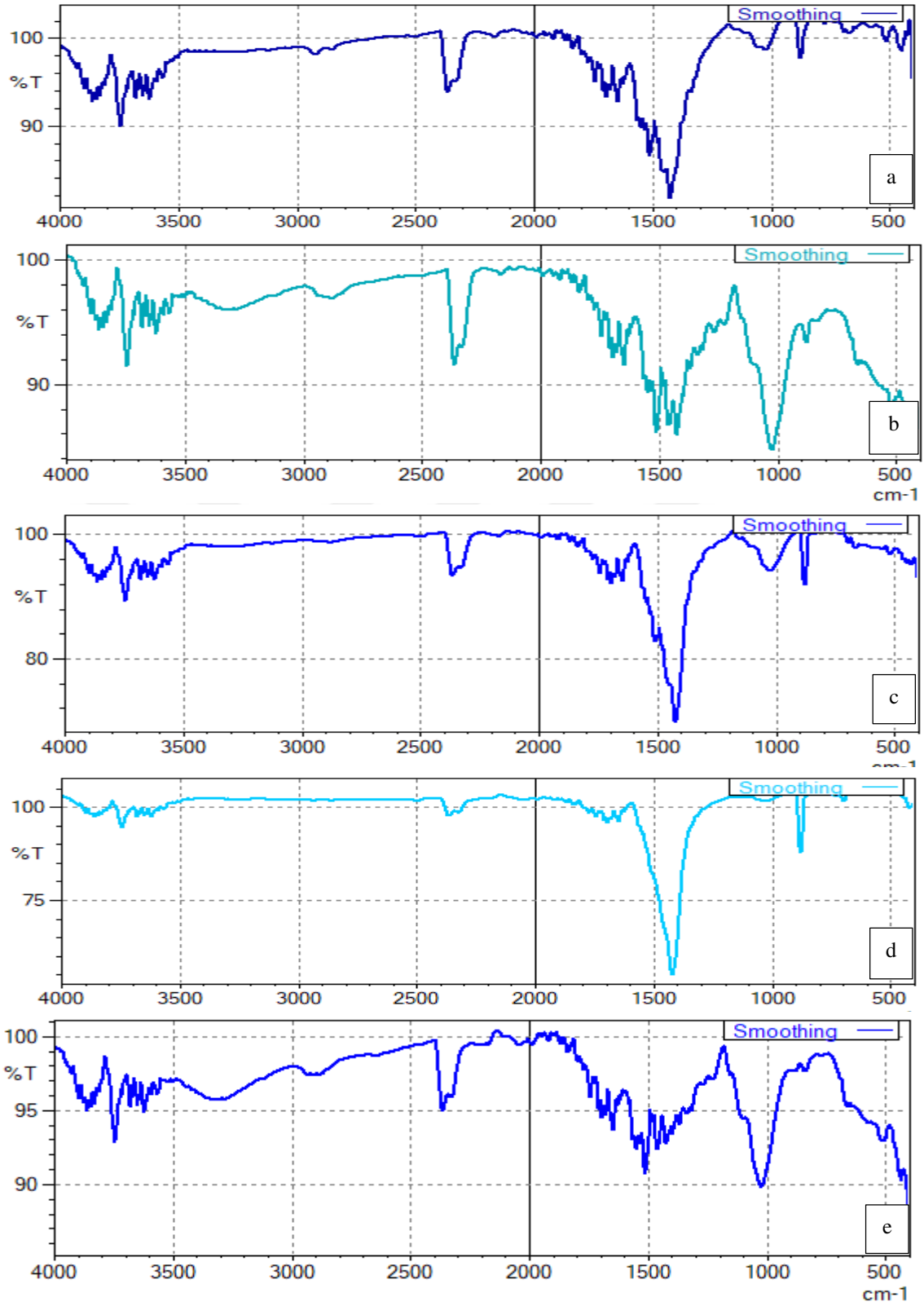
Tablo 4. 4. Hemiselülozik fraksiyonda gözlemlenen temel pikler

3900-3500 cm^{-1}	Hidroksil gerilmesi
2849-3000 cm^{-1}	Metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimini
1175 ve 1000 cm^{-1}	Tipik ksilan yapısına ait bandlar
1040 cm^{-1}	Tipik ksilan pikidir, bu pik C-O, C-C ve C-O-C bağlarına ait gerilme ve bükülme bandları ve glikosidik bağın varlığına işaret eder.
1640 cm^{-1}	C=O fonksiyonel grubuna gerilme
1460 - 1320 cm^{-1}	C-H ve C-O büküm veya gerilme frekanslarını
1250 cm^{-1}	Hemiselülozlara bağlı üronik asit veya asetil gruplarındaki karbonil gruplarından kaynaklanmaktadır
1134 - 910 cm^{-1}	Arabinosil yan zincirlerinin varlığını göstermektedir
800 cm^{-1}	Halka frekansına karşılık gelen, hemiselüloz yapısındaki ksiloz üniteleri arasındaki (p $\rightarrow$ glikosidik (1 $\rightarrow$ 4) bağlarını temsil etmektedir.

Şekil 4.14 sunulan hemiselülozik fraksiyonlara ait pikler incelendiğinde, hepsinde aynı temel piklerin gözlemlendiği tespit edilmiştir. Xiao vd., (2011), Egüés (2013), Sun vd., (2004), Briennzo (2009), Sun ve Tomkinson (2002), Buranov ve Mazza (2008) tarafından yapılan çalışmalarda da hemiselülozik fraksiyon için gözlemlenmiştir. Ve gözlenen pikler benzer şekilde yorumlamıştır. Spektrumda gözlemlenen başlıca pikler ve temsil ettiği gruplar Tablo 4.4’de sunulmuştur.

C=O pikinin, 1700 cm^{-1} ’lerden daha düşük bölgede gözlemlenmesi yapının su sorbe ettiğine işaret etmektedir (Sun vd., 2004; Buranov ve Mazza, 2010). Yapıda 1534 cm^{-1} ’de pik görülmesi ligninin aromatik iskeletinin varlığına işaret etmektedir. Çöktürme esnasında lignin fraksiyonunun hemiselülozik fraksiyona azda olsa karıştığı tespit edilmiştir. Ligninin hemiselülozik kısımdan tamamen uzaklaştırılamadığı FTIR spektrumu ile ortaya konulmuştur.

Şekil 4.15’ de sunulan selülozik fraksiyonlara ait pikler irdelendiğinde, hepsinde aynı temel pikler göze çarpmaktadır. Tespit edilen pikler, literatürde sunulan farklı kaynaklarda izole edilerek kazanılan selülozik fraksiyonlar için tespit edilen temel pikler ile uyumludur(Sun vd., 1999; Corredor, 2008; Sun ve Hughes, 1998; Mandal ve Chakrabarty, 2011). Spektrumda gözlemlenen başlıca pikler ve temsil ettiği gruplar Tablo 4.5’de sunulmuştur.



Şekil 4. 15. Atık biyokütlelerden izole edilen selulozların FTIR spektrumları(a) çay posası (b) kaysı çekirdeği kabuğu (c) talaş (d) şeker pancarı küspesi (e) ceviz kabuğu

Tablo 4. 5. Selülozik fraksiyonda gözlemlenen temel pikler

3900-3500 cm ⁻¹	O-H gerilmesi; selüloz matriksinde tekrarlayan birimler arasındaki hidrojen bağlarıyla bir arada bulunan O-H gruplarına aittir.
2940 cm ⁻¹	Karakteristik C-H gerilmesi
2860 cm ⁻¹	=CH ₂ ve -CH ₃ titreşimlerini α -selülozun C-H grupları gerilimini ifade etmektedir.
1630 cm ⁻¹	C=O fonksiyonel grubuna aittir
1060 cm ⁻¹	Piranoz halkasındaki C-O-C gerilmesine aittir.
900 cm ⁻¹ -1190 cm ⁻¹	C-O, C-C, C-O-C gerilme ve C-O-H eğilme bantlarını temsil eder.
890 cm ⁻¹	Selüloz molekülündeki β -glikozidik bağların varlığını işaret eder.

Spektrumda 1040 cm⁻¹ civarında pik gözlemlenmesi, selülozik fraksiyon içerisinde ksilanın varlığına işaret etmektedir. Ayrıca 1450 cm⁻¹ bölgesinde gözlemlenen bandında izole edilen α -selülozun yapısında az da olsa hemiselülozik fraksiyonların kaldığını kanıtlamaktadır. FTIR spektrumda saptanan bu sonuç izolasyon verimleri ile uygunluk içerisinde. Çalışılan şartlarda biyokütle yapısındaki hemiselülozun tamamen kazanılamadığı, katı bakiyede kaldığı (selülozun) belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda selülozik fraksiyonda gözlemlenen bu iki temel pikin varlığı hemiselülozun etkin bir şekilde kazanılamadığına işaret ettiği şeklinde yorumlanmıştır (Lan vd., 2011; Frey vd., 2006; Evkaya 2014). Yapıda 1534 cm⁻¹'de pik görülmesi ligninin aromatik iskeletinin varlığına işaret etmektedir, selülozik fraksiyondan ligninin tamamen uzaklaştırılamadığını göstermektedir.

5. TARTIŞMA

Farklı kimyasal bileşime ve atık niteliğine sahip lignoselülozik yapılu atık biyokütle kaynaklarının (çay posası, kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, şeker p. küspesi, talaş) sürdürülebilir biyo-rafineri yaklaşımıyla katma değeri yüksek ürünlere dönüşüm potansiyellerinin incelenmesinin amaçlandığı çalışmada, elde edilen sonuçlar genel olarak aşağıdaki gibidir.

Hammaddelerin karakterisasyonu:

- Şeker pancarı küspesi diğer biyokütle türlerinden oldukça yüksek oranda (% 8.8) nem içeriğine sahiptir. Kayısı çekirdeği kabuğunun kül içeriği % 0.75 olup, diğer atıklara kıyasla oldukça düşüktür. Biyokütle örneklerinin sabit karbon içerikleri arasında belirgin bir fark yoktur, %15 ile %19 arasında değişmektedir. Odun talaşının reçineli yapısından dolayı en yüksek uçucu madde oranına (% 77) sahip olduğu belirlenmiştir.
- Biyokütle örneklerinin elementel analiz sonuçlarının genel olarak birbirlerine yakın olduğu, ancak çay posasının % N içeriğinin (% 3.4) ve şeker pancarı küspesinin ise % O içeriğinin (% 52.5) diğer atıklardan oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- Lignoselülozik yapılu biyokütle atıklarının kimyasal analizi sonucunda, yaklaşık olarak %53-65 oranında holoselüloz, % 17-40 oranında ise ligninden oluştukları belirlenmiştir. Çay posasının % hemiselüloz oranının (37.20), talaş numunesinin % selüloz oranının (46.5) ve ceviz kabuğunun ise % lignin oranının (36.90) diğer atıklardan çok daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.
- Hammaddelerin karakterizasyonunda kullanılan FTIR ve TGA/DTA analizleri sonucu elde edilen spektrumlar ve termogramların literatürde sunulan lignoselülozik yapılu biyokütle örneklerinin analiz sonuçları ile uygunluk gösterdiği ortaya konulmuştur.

Temel bileşenlerin izolasyonu:

- Ekstraktif maddelerin ayrıştırılma sürecinde en yüksek ekstraksiyon verimine odun talaşı numunesinde (%12.59), en düşük verime ise kayısı çekirdeği kabuğu (%5.41) numunesinde ulaşılmıştır. Ekstraktif madde ekstraksiyon verimlerinin, hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları ile tutarlılık gösterdiği belirlenmiştir.

- Sıcak su ekstraksiyonu ile izole edilebilen hemiselüloz yüzdesi % 1.73 ile % 2.65, lignin yüzdesi ise % 0.01 ile % 0.37 aralığındadır. Suda çözünebilen hemiselüloz içeriği en düşük olan atık kayısı çekirdeği kabuğu, en yüksek olan ise şeker pancarı küspesidir. Suda çözünen lignin içeriği en az olan atık çay posası, en yüksek atık kayısı çekirdeği kabuğudur.
- Alkali ekstraksiyon üzerine biyokütlenin etkisinin incelendiği adımda hemiselülozun izolasyon veriminin atıkların lignin muhteviyatından bağımsız davrandığı, ancak, biyokütlelerin lignin muhteviyatının lignin ekstraksiyonu üzerinde etkin bir rol oynadığı saptanmıştır. Hemiselüloz izolasyon verimlerinin hammadde temeli üzerinden % 24.58 ile % 5.08, ligninin veriminin ise % 19.56 ile 13.11 aralığında olduğu belirlendi.
- Çay posasının hemiselüloz, ceviz kabuğunun ise lignin izolasyon veriminin diğer biyokütle türlerinden daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen hemiselülozun ise diğerlerine kıyasla daha açık renkli olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir.
- Temel bileşenlerin ekstraksiyon verimi üzerine alkali konsantrasyonunun etkisinin incelendiği adımda optimum alkali konsantrasyonu 20 g/L olarak belirlenmiştir. Optimum alkali konsantrasyonunda çay posasından % 30.97 verimle hemiselüloz, % 18.08 verimle lignin izole edilebilmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğu için bu oranlar aynı sıra ile % 23.70 ve % 20.22'dir.
- Temel bileşenlerin ekstraksiyon verimi üzerine peroksit konsantrasyonunun etkisinin incelendiği adımda peroksit konsantrasyonunun hemiselüloz ve selüloz izolasyon verimini belli bir konsantrasyona kadar arttırdığı ancak peroksit oranının kritik değeri aştığı durumda, temel bileşenlerin degradasyona uğradığı belirlenmiştir. Optimum peroksit konsantrasyonu çay posası için % 2, kayısı çekirdeği kabuğu için % 4 olarak belirlenmiştir. Optimum şartlarda, atık çay posasındaki hemiselüloz ve ligninin sırasıyla % 35.65 ve % 22.68, kayısı çekirdeği kabuğundan ise aynı sıra ile % 28.29 ve % 27.20'i izole edilebilmiştir.
- Alkali ekstraksiyon süresinin etkisinin incelendiği deneylerde optimum temas süresinin 6 saat olduğu, bu sürenin üzerinde çalışıldığında temel bileşenlerin degradasyona uğradığı belirlenmiştir. Optimum ekstraksiyon süresi ile çalışma

gerçekleştirildiğinde çay posası için hemiselüloz izolasyon verimi % 35.65, lignin izolasyon verimini % 22.68, kayısı çekirdeği kabuğu için ise aynı sıra ile % 25.70 ve % 23.62'dür.

Temel bileşenlerin karakterisasyonu:

- Oksidatif ajan içermeksizin, alkali ekstraksiyon ile atıklardan izole edilen hemiselüloz ve selülozun FTIR analizleri sonucunda, izolasyonun etkin bir şekilde gerçekleştirilemediği, selüloz fraksiyonunda ksilan kalıntılarının bulunduğu, hemiselüloz fraksiyonunda ise lignin aromatik iskeletinin varlığı tespit edilmiştir.
- Atıkların kristalinite derecelerinin çay posası için % 57.69, kayısı çekirdeği kabuğu için % 55.66, şeker p. küspesi için % 52.63, talaş için % 65.57, ceviz kabuğu için % 52.205 olduğu XRD difraktomlarından hesaplanmış, elde edilen selülozun talaş atığı hariç ticari selülozdan daha düşük kristalinite derecesine sahip olduğu belirlenmiştir.
- Çay posası ve kayısı çekirdeği kabuğu hemiselülozlarının H-NMR analizleri sonucu, izole edilen hemiselülozik fraksiyonun anhidroksiloz birimlerini, 4-O-metilglukuronik asit içerdiği ve literatüre sunulan spektrumlarda gözlemlenen hemiselüloz örneklerine ait temel pikleri taşıdığı saptanmıştır.

Sonuç olarak, daha ileriki çalışmalarda, tez kapsamında izole edilerek kazanılan temel bileşenlerin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) değerlendirilmesine, yani ikincil ürünlere dönüştürülmesine yönelik olarak çalışmalar yapılması planlanmaktadır. Hemiselüloz ve selülozun biobozunur polimerik mamul (film) üretiminde, ligninin ise yüzey aktif madde üretiminde değerlendirilmesi kapsamında araştırmalar yapılması, ikincil ürün üretim potansiyellerinin de ortaya konulması hedeflenmektedir. İzolasyon şartlarının hedeflenen ikincil ürünlere yönelik olarak optimize edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Al Arni, S., Zilli, M., Converti, A., 2007. Solubilization of lignin components of food concern from sugarcane bagasse by alkaline hydrolysis. *Ciencia Y Technolgia Alimentaria*, 5, 271-277.
- Alkaya, E., Akarsoy Altay, T., Başak Ata, A., Ölmez Çakar, S., ve Durtaş, P., 2010. İleri Teknoloji Projeleri (İTEP) Destek Programı Raporu. Ankara.
- Anonim, 2007. <http://www.agrowaste-tr.org/abife/index.php>
- Anonim, 2012b. http://www.aso.org.tr/kurumsal/index.php?sayfa_no=55
- Averous, L., ve Digabel, F. Le. (2006). Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydrate Polymers*, 66, 480–493
- Bahçegül, E., 2011. Tarımsal atıkların çevre dostu plastiklere dönüşümü. *Bilim ve Teknik*, 521.
- Bahçegül E., 2013 Effect Of Biomass Pretreatment Conditions On The Glucose And Biodegradable Film Production From Lignocellulosic Wastes, A Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Middle East Technical University.
- Balat, M., 2011. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A rewiev. *Energy Conversion and Management*, 52, 858- 875.
- Beguin, P., Aubert, J.P., 1994. The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiological. Reviews*, 13, 25–58.
- Ben-Ghedalia, D., Shefet, G., 1983. Chemical treatments for increasing the digestibility of cotton straw. *J. Agrictural Science*, 100, 393–400.
- Brienzo, M., Siqueira, A. F., Milagres, A. M. F. (2009). Search for optimum conditions of sugarcane bagasse hemicellulose extraction. *Biochemical Engineering Journal*, 46, 199–204
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass:
- Buranov, A. U. ve Mazza, G., 2008. Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial Crops and Products*, 28, 237-259.

Bussemaker, M.J. and Zhang, D., 2013, Effect of Ultrasound on Lignocellulosic Biomass as a Pretreatment for Biorefinery and Biofuel Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52: 3563-3580 pp.

Büyükdere B.2011, Doğal atık materyal lignininden yüzey aktif madde eldesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Cadoche, L., Lopez, G.D., 1989. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes*, 30, 153–157.

Castro, F.B., 1994. The use of steam treatment to upgrade lignocellulosic materials for animal feed. Doctor of Philosophy in the University of Aberdeen.

Cengiz, M., As, N., Atay, R., 1993. A Study on Possibilities of Opium Poppy Stalk in Pulp and Paper Industry. *Doğa-Tr. Journal Of Agriculture and Forestry*, 17, 1005-1014.

Corredor, D.Y., 2008. Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass. National University of Colombia, 2000 MS. Kansas State University, 2005.

Cuoci Alberto, Tiziano Faravelli, Alessio Frassoldati, Silvia Granata, Gabriele Migliavacca, Eliseo Ranzi, Samuele Sommariva, 2007. A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization Note 1. Lumped kinetic models of cellulose, hemicellulose and lignin, Italian Combustion Institute.

Çopuroğlu, M., 2004. Haşhaş sapı ve Pamuk Sapındaki Polisakkarit Bileşimlerinin Analizinin Yapılması. S.D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 36s, Isparta.

Dax, D., Chávez, M.S., Xu, C., Willför, S., Mendonca, R.T., Sánchez, J. 2014. Cationic hemicellulose-based hydrogels for arsenic and chromium removal from aqueous solutions, *Carbohydrate Polymers*, 111, 797–805.

Demirbaş, A., 2001. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals, *Energy Conversion and Management*, 42, 1357-1378.

Dinçtürk Ö. 2007, Haşhaş Sapı Ve Pamuk Sapı Hemiselülozlarının Alkali H₂O₂ İle Fraksiyonel Ekstraksiyonu Ve Bileşim Karakterizasyonu Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Duran H., 2016. Extraction and Characterization of Sustainable Cellulose From Waste Vegetable Fibers, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı.

Egüés, I., Eceiza, A., Labidi, J. 2013. Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties, *Industrial Crops and Products*, 47, 331-338.

Evkaya E., 2014, Şeker Pancarı Atığından Geri Kazanılan Selülozun Biyokompozit Olarak Değerlendirilmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Fang, J., M., Sun, R., C., Salisbury, D., Fowler, P., Tomkinson, J., 1999a. Comparative Study of Hemicelluloses from Wheat Straw by Alkali and Hydrogen Peroxide Extractions. *Polymer Degradation and Stability*, 66(3), 423-432.

Fang, J., M., Sun, R., Fowler, P., Tomkinson, J., Hill, C., A., S., 1999b. Esterification of Wheat Straw Hemicelluloses in the N, N- Dimethylformamide/Lithium Chloride Homogeneous system, *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (9), 2301-2311.

Fengel, D., Wegener G., 1989. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, Berlin.

Frey, M. W., Li, L., Xiao, M., Gould, T. 2006. Dissolution of cellulose in ethylene diamine/salt solvent systems, *Cellulose*, 13,147 –155

Ghaffar, S. H. ve Fan, M., 2013. Structural analysis for lignin characteristics. *Biomass and Bioenergy*, 30, 1-16.

Goh, W.N., Rosma, A., Kaur, B., Fazilah, A., Karim, A.A., Bhat, R. 2012. Microstructure and physical properties of microbial cellulose produced during fermentation of black tea broth (Kombucha). II. *Int. Food Res. J.* 19(1): 153-158.

Göksel, E., 1986. Pamuk Saplarının Selüloz ve Kağıt Endüstrisinde Kullanım Olanakları Üzerine Araştırmalar. *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri A, 36 (1), 38-54.

Göksu, E.I., Karamanlioğlu M., Bakır, U., Yılmaz, L. ve Yılmaz, Ü. 2007. Production and characterization of films from cotton stalk xylan. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 10685-10691.

Gürleyik E., 2006. Fosil Kaynakların Yağlı Tohumlar ile Birlikte Pirolyzi ve Ürünlerin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

Halıcı, F., 2013. Ön işlen görmüş ayçiçeği ve tütün saplarından enzimatik yöntemle ksiloz üretimi. (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat.

Hansen, N. M.L.ve Plackett, D., 2008. Sustainable Films and Coatings from Hemicelluloses. *American Chemical Society*, (9) ,6.

Hasyierah Noor M. S., Zulkali M. M. D., Syahidah Ku K. I., 2008. Ferulic acid from lignocellulosic biomass: Review. *Malaysian Universities Conferences on Engineering and Technology* March 8-10, 2008, Putra Brasmana, Perlis, Malaysia.

Heinze, T., Liebert, T. (2001). Unconventional methods in cellulose functionalization, *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1689-1762

Hettrich, K., Fischer, S., Schröder, N., Engelhardt, J., Drechsler, U., Loth, F., 2006. Derivatization and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. *Carbohydrate Polymers*. 67, 358-365

Holtzaple, M.T., Davison, R.R., Stuart, E.D., 1992. Biomass refining process, US patent 5, 171, 592.

Howard, R.L., Abotsi, A., Jansen, E.L. ve Howard, S., 2003. Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, 2(12), 602-619.

Karaaslan, M.A., Tshabalala, M.A., Yelle, D.J., Buschle-Diller, G. 2011. Nanoreinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers, *Carbohydrate Polymers*, 86, 192– 201.

Keshwani, R.D., Cheng, J.J., Burns, J.C., Li, L. and Chiang, V., 2007, Microwave pretreatment of switchgrass to enhance enzymatic hydrolysis. In: *Proceedings of the ASABE annual meeting paper*. Minneapolis, MN, USA.

Kurtuluş M, 2010. Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işleme suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi / Examination of molecular structures of polysaccharides solubilized by thermocatalytic treatment of lignocellulosic materials, Çukurova Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı.

Laka, M. ve Chernyavskaya, S., 2007. Obtaining microcrystalline cellulose from softwood and hardwood pulp. *Bioresources*, 2 (3), 583-589.

Lan, W., Liu, C.-Fu., Sun, R.C. 2011. Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction, *J. Agric. Food Chem.*, 59, 8691–8701

Leppänen, K., Anderson, S., Torkkeli, M., Knaapila, M., Kotelnikova, N., Serimaa, R., 2009. Structure of cellulose and microcrystalline cellulose from various species, cotton and flax studied by x-ray scattering. *Cellulose*, 16: 999-1015.

Li, S., Xu, S., Shuqin, L., Chen, Y., Qinghua, L. 2004. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.

Lu, F. ve Ralph, J., 2012. Lignin. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*, University of Wisconsin, USA, p:169-207.

Mandal, A. and Chakrabarty, D. 2011. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization, *Carbohydr. Polym.* 86, 1291-1299.

Max, B., Salgado, J.M., Cortes, S. ve Dominguez, J.M., 2010. Extraction of Phenolic acids by alkaline hydrolysis from the solid residue obtained after prehydrolysis of trimming vine shoots. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 1909-1917.

McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (Part I): Overview of biomass, *Bioresource Technology*, 83, 37-46.

Mcmillan, J.D., 1994. Pretreatment of lignocellulosic biomass. In:Himmel, M.E., Baker, J.O., Overend, R.P. (Eds.), *Enzymatic Conversion of Biomass for Fuels Production*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 292-324.

Mes-Hartree, M., Dale, B.E., Craig, W.K., 1988. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Applied Microbiology Biotechnology*, 29, 462-468.

Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H. 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energy and Fuels*, 20, 848-889.

Morf P.O., 2001. Secondary reaction of tar during thermochemical biomass conversion, doktora tezi, swiss federal institute of technology zurich.

Nada, A.M.A., El-Kady, M.Y., El-Sayed, E.S., Amine, F.M., 2009. Preparation and characterization of microcrystalline cellulose (MCC). *BioResources*, 4,1359-1371.

Neely, W.C., 1984. Factors affecting the pretreatment of biomass with gaseous ozone. *Biotechnology Bioengineering*. 20, 59-65.

Öztürk, İ., Irmak, S., Hesenov, A., Erbatur, O., 2010. Hydrolysis of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) stems by catalytical thermal treatment in subcritical water. *Biomass and Bioenergy*, 1-8.

Özyurtkan H. M., 2006. Melez Kavağın Karbonizasyonu, Petrol ve Doğal Gaz Müh., Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

Pasha, I., Saeed F., Waquas, K., Anjum, F. M., Arshad, M.U., 2013. Nutraceutical and Functional Scenerio of Wheat Straw. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53, 287-295.

Palonen, H., 2004. Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. (Doktora Tezi), Helsinki University of Technology, Finland.

Parajo, J.C., Dominguez, H. ve Dominguez, J.M., 1998. Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. *Bioresource Technology*, 65, 191-201.

Peng, X.W., Ren, J.L., Zhong, L.X., Peng, F., Sun, R.C. 2011. Xylan-rich hemicelluloses-graft-acrylic acid ionic hydrogels with rapid responses to pH, salt, and organic solvents, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8208–8215.

Peng, F., Peng, P., Xu, F. ve Sun R-C., 2012. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Biotechnology Advances*, 30, 879-903.

Petzold, K., Schwikal, K., Günther, W., ve Heinze, T., 2006. Carboxymethyl Xylan- Control of Properties by Synthesis. *Macromolecular Symposia*. 232, 27-36

Ren, J. L., Sun, R.-C., Liu, C.F., Lin, L. ve He, B. H., 2007. Synthesis and characterization of novel cationic SCB hemicelluloses with a low degree of substitution. *Carbohydrate Polymers*. 67, 347-357

Rogalinski, T., Del Valle, J.M., Zetcl, C., Brunner, G., 2005. *Food Research International*, 38, 2, 203-213.

Ruiz, H.A., Cerqueira, M.A., Silva, H.D. Rodríguez-Jasso R.M., Vicente A.A., Teixeira J.A. 2013. Biorefinery valorization of autohydrolysis wheat straw hemicellulose to be applied in a polymer-blend film, *Carbohydr. Polym.*, 92, 2154-2162

Sabancı, S., 2012. Buğday Tarlası Atıklarından Ksilitol Üretim Koşullarının Optimizasyonu ve Ksilitolün Saflaştırılması. (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat.

Saha, B. C., 2003. Hemicellulose bioconversion. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 30, 279 - 291.

Salam, A., Venditti, R.A., Pawlak, J.J., El-Tahlawy, K. 2011. Crosslinked hemicellulose citrate–chitosan aerogel foams, *Carbohydrate Polymers*, 84, 1221–1229.

Sapcı, B., 2012. Pamuk Saplarından Antioksidan ve Ksilitol Üretimi. (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı, Tokat.

Sarkanen, K.V., 1980. Acid-catalyzed delignification of lignocellulosics in organic solvents. *Prog. Biomass Convers*, 2, 127–144.

Sarioğlu N. 2007. Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ile Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Sasaki, C., Sumimoto, K., Asada, C. ve Nakamura, Y., 2012. Direct hydrolysis of

cellulose to glucose using ultra-high temperature and pressure steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 89, 298-301.

She, D., Xu, F., Geng, Z. C., Sun, R. C., Jones, G. L., Baird, M. S., 2009, Physicochemical characterization of extracted lignin from sweet sorghum stem, *Crop. Prod.*, 32,1,21-28.

Shi, J. and Li, J. 2012. Metabolites and Chemical Group Changes in the Wood Forming Tissue of *Pinus Koraiensis* under Inclined Condition. *BioResources*, 7(3) 3463-3475.

Silva, C.G., Grelier, S., Pichavant, F., Frollini, E., Castellan, A., 2013. Adding value to lignins isolated from sugarcane bagasse and *Miscanthus*. *Industrial Crops and Products*, 42, 87-95.

Sun, R., Lawther, J.M. ve Banks, W.B., 1997. A tentative chemical structure of wheat straw lignin. *Industrial Crops and Products*, 6, 1-8.

Sun Run-Cang, 2010. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Elsevier B.V.

Sun, J., X., Sun, X., F., Su, Y., Q., 2004a. Fractional Extraction and Structural Characterization of Sugarcane Bagasse Hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, 56(2), 195-204.

Sun, R., Lawther, J.M., Banks, W.B., 1999. Fractional and structural characterization of wheat straw hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 49, 415-423

Sun, J.X., Sun, X.F., Zhao, H., Sun, R.C. 2004. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 331-339.

Sun, R. and Hughes, S. 1998. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicelluloses and cellulose from sugar beet pulp, *Carbohydrate Polymers*, 36, 293–299.

Sun, J., X., Mao, F., C., Sun, X., F., Sun, R., C., 2004b. Comparative Study of Hemicelluloses Isolated with Alkaline Peroxide from Lignocellulosic Materials. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 24, 239-262.

Sun, R.C., Tomkinson, J., 2002. Characterization of hemicelluloses obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw. *Carbohydr. Polym.* 50, 263–271.

Taherzadeh, M.J. and Karimi, K., 2008, Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review, *International Journal of Molecular Sciences*, 9: 1621-1651 pp.

Taşar Ş, 2018, Atık Çay Posasındanbiyobozunur Ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi Ve Karakterizasyonu, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Taşar Ş, 2011, Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, Yüksek Lisans tezi, Fırat Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Teeäär, R., Serimaa, R., Paakkari, T., 1987. Crystallinity of cellulose, as determined by cp/mas nmr and xrd methods. Polym. Bull., 17: 231-237.

Tiftik B. E., 2006. Çay Fabrikası Atığının Pirolizi ve Piroliz Ürünlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

Toraman E. 2012, Investigation Of Alkaline Pretreatment Parameters On A Multi-Product Basis For The Co-Production Of Glucose And Hemicellulose Based Films From Corn Cobs, Thesis Submitted To The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Middle East Technical University

Usal G., 2014, Buğday tarlası atıklarından alkali hidroliz ile fenolik bileşiklerin üretimi ve üretim koşullarının optimizasyonu, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Ünlü, C.H. 2009. Mısır koçanı ksilanından mikro/nanokompozit eldesi

Varol E. A., 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik ısı işlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fenbilimleri Enstitüsü.

Vidal, P.F., Molimer, J., 1988. Ozonolysis of lignin – improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. Biomass 16, 1–17. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. Bioresource Technology, 59, 129–136.

Yang, J.Y., Zhou, X.S., Fang, J. 2011. Synthesis and characterization of temperature sensitive hemicellulose-based hydrogels, Carbohydrate Polymers, 86(3), 1113–1117.

Yaman, S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energy Conversion & Management, 45, 651–671.

Yamanlar S. , 2005. Biyokütle ve Dönüşüm Teknolojisi Ders Notları, İTÜ.

Yılmaz, H. 2012, Hemicellulose Extraction From Agro-Food Industrial Wastes And Its Application In Foods, Master Of Science In Food Engineering Department, Middle East Technical University.

Xiao-Feng Sun, Zhanxin Jing, Paul Fowler, Yaoguo Wu, M. 2011. Rajaratnam Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw, *Industrial Crops and Products*, 33, 588–598

Xu, F., Sun, J., X., L.iu, C., F., Sun, R., C., 2006. Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent- Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research*, 341, 253-261.



BİYOĞRAFI

Zeynep Ceylan, 1989 yılında Diyarbakır'da doğdu. Lise eğitimini Namık Kemal Lisesi'nde tamamladı. 2010-2012 yılları arasında Dicle Üniversitesi Kimya ve Kimyasal İşletme Teknolojileri bölümünü bitirdi. 2012-2015 Yılları arasında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünü bitirerek Kimya Mühendisi Unvanını aldı. 2016 yılında Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı şuan Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimine devam etmektedir.