T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN ORGANOSOLV YÖNTEMİYLE FRAKSİNASYONU: SELÜLOZ VE LİGNİN FRAKSİYONLARININ VALORİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA AL

DANIŞMAN: PROF. DR. SİBEL BAŞAKÇILARDAN KABAKCI

YALOVA
MAYIS 2024

T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN ORGANOSOLV YÖNTEMİYLE FRAKSİNASYONU: SELÜLOZ VE LİGNİN FRAKSİYONLARININ VALORİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÜBRA AL
218107001

DANIŞMAN: PROF. DR. SİBEL BAŞAKÇILARDAN KABAKCI

YALOVA
MAYIS 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım "LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN ORGANOSOLV YÖNTEMİYLE FRAKSİNASYONU: SELÜLOZ VE LİGNİN FRAKSİYONLARININ VALORİZASYONU" başlıklı bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

KÜBRA AL

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını esirgemeyen ve bana her zaman destek olan sayın danışman hocam Prof. Dr. Sibel BAŞAKÇILARDAN KABAKCI'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/019) teşekkür ederim.

Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için annem, babam, canım kardeşim ve arkadaşlarıma tüm kalbimle teşekkür ederim.

Mayıs – 2024 KÜBRA AL

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN i
ÖNSÖZ iii
İÇİNDEKİLER v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ viii
TABLOLAR LİSTESİ x
ŞEKİLLER LİSTESİ xi
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1. BİYOKÜTLE 1
2. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE 2
2.1. Ekstraktifler 2
2.2. Hemiselüloz 2
2.3. Selüloz 3
2.4. Lignin 4
3. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER 9
3.1. Fiziksel Ön İşlem 15
3.1.1. Mekanik ön işlemi 15
3.1.2. Ekstrüzyon ile yapılan ön işlem 15
3.1.3. Işınlama ile yapılan ön işlem 16
3.1.4 Mikrodalga ön işlemi 16
3.1.5. Ultrason ön işlemi 16
3.2. Biyolojik Ön İşlem 17
3.2.1. Mantarlarla yapılan biyolojik ön işlem 18
3.2.2. Bakterilerle yapılan biyolojik ön işlem 18
3.3. Fizikokimyasal Ön İşlem 18
3.3.1. Buhar patlatma 18
3.3.2. Amonyak patlatma (AFEX) 19
3.3.3. Karbondioksit patlatma 20
3.3.4. Hidrotermal ön işlem 20
3.3.5. Oksidatif ön işlemi 21
3.4. Kimyasal Ön İşlem 21
3.4.1. Asit ön işlemi 21
3.4.2. Alkali ön işlem 22

3.4.3. Derin ötektik çözücülerle ön işlem 23
3.4.4. İyonik sıvılar ön işlemi 24
3.4.5. Organosolv ön işlem 25
4. MATERYAL METOT 31
4.1. Materyal 31
4.2. Metot 31
4.2.1. Organosolv delignifikasyonu: Fındık kabuğu 31
4.2.2. Organosolv delignifikasyonu: Ladin talaşı 32
4.3. Analizler 33
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 37
5.1. Fındık Kabuklarının ve Ladin Odun Talaşının Karakterizasyonu 37
5.2. Fındık Kabuğunun Delignifikasyonu ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu 39
5.3. Ladin Talaşının Delignifikasyonu ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu 47
5.3.1. Düşük asit konsantrasyonlarının katalizör olarak kullanılması 48
5.3.2. Yüksek asit konsantrasyonlarının katalizör olarak kullanılması 49
5.3.3. GVL-FA sisteminde delignifikasyon ve lignin geri kazanımını arttırıcı şartların incelenmesi 55
5.3.4. Reaksiyon süresinin EG-FA sistemi üzerinde etkisi 61
5.3.5. Bazik katalizör ile delignifikasyon 62
6. LİGNİN VE SELÜLOZUN VALORİZASYONU 69
7. LİGNİN VALORİZASYONU 70
7.1. Biyoyakıt ve Enerji Üretimi 71
7.1.1. Ligninden ısı ve güç üretimi 72
7.2.2. Lignin bazlı biyoyakıtlar 72
7.2. Lignin-Bazlı Malzemeler 78
7.2.1. Karbon malzemeler 78
7.2.2. Lignin katkılı polimerler 84
7.2.3. Lignin-bazlı Hidrojeller 87
7.2.4. Lignin-bazlı Yapıştırıcılar 89
7.2.5. Lignin-bazlı Kompozitler 91
7.2.6. Diğer malzemeler (aerojel, köpük, güçlendirilmiş kauçuk) 92
7.3. Lignin-bazlı Kimyasallar 93
7.3.1. Benzen-Toluen-Ksilen (BTX) 93
7.3.2. Lignin- bazlı Vanilin 94

7.3.3. Fenoller 95
7.3.4. Lipidler 100
7.3.5. Mukonik asit, ferulik asit, kumarik asit, siringik asit 100
8. SELÜLOZUN VALORİZASYONU 102
8.1. Selüloz Temelli Malzemeler 103
8.1.1. Aerojel 103
8.1.2. Hidrojeller 104
8.1.3. Membranlar 104
8.2. Selüloz Temelli Yüksek Katma Değerli Kimyasallar 106
8.2.1. Şekerler (Glikoz) 106
8.2.2. Alkoller (Biyoetanol, etilen glikol) 107
8.2.3. Organik asitler (Formik asit, levulinic asit, laktik asit) 108
8.2.4. 5-Hidroksimetilfurfural (HMF) 110
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 111
KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ 153

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

2-MTHF : 2-metiltetrahidrofuran
AA : Asetik asit
AFEX : Amonyak patlatma
BET : Spesifik yüzey alanı
BTX : Benzen-Toluen-Ksilen
CH_4 : Metan
CO : Karbon monoksit
CO_2 : Karbon dioksit
DES : Derin ötektik çözücüler
EG : Etilen glikol
EtOH : Etanol
FA : Fosforik asit
FSLP : Fraksiyonlanmış-solvatlanmış lignin öncüleri
FT-IR : Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi
G birimi : Koniferil alkol
GVL : Gamma (γ)-Valerolakton
H birimi : p-kumaril alkol
H_2 : Hidrojen
H_2SO_4 : Sülfürik Asit
H_3PO_4 : Fosforik asit
HCl : Hidroklorür
HMF : Hidroksimetilfurfural
HMF : 5-hidroksimetilfurfural
HTL : Hidrotermal sıvılaştırma
IEA : Uluslararası Enerji Ajansı
K_2CO_3 : Potasyum karbonat
KOH : Potasyum hidroksit
kPa : Kilo-Pascal
L : Organosolv Lignin
M : Molar
mM : Mili molar
MPa : Mega-Pascal
NaCI : Sodyum Klorür
NaOH : Sodyum hidroksit
Ni : Nikel
NREL : Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
P : Selülozca zengin küspe
PAN : Polyacrylonitrile
PET : Poly (ethylene terephthalate)
PHA : Polihidroksialkonatlar
PLA : Polilaktik asit
PY-GC/MS : Piroliz Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektroskopisi
S birimi : Sinapil alkol
TGA : Termogravimetrik Analiz
TGA/DSC : Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
THF : Tetrahidrofuran
TM : Gerilim modülleri

T_{max} : Maksimum kütle kaybı oranının sıcaklığı
TS : Gerilme direnci
WL : Söğüt lignin
ZrO_2 : Zirkonyum dioksit
µL : Mikrolitre

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin bileşimi 5
Tablo 3.1. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön işlemlerin etkisi, avantajları ve dezavantajları 11
Tablo 3.2. Organosolv ön işlemlerinin 2019 yılı itibari ile yapılan literatür katkıları, ön işlem koşulları, lignin ve hemiselüloz uzaklaştırılması, selüloz geri kazanımı 27
Tablo 4.1. Selüloz ve ligninlerin FT-IR bant aralıkları ve tanımlanması (Ferrer ve diğ., 2016; Chen ve diğ., 2015; Salim ve diğ., 2021; Volli ve diğ., 2021a; de Oliveira Brotto ve diğ., 2023) 34
Tablo 5.1. Fındık kabuğu ve ladin odun talaşının ekstraktif içeriği, klason lignin miktarı, yaklaşık ve elementel analizi. 37
Tablo 7.1. Ligninden biyoyakıt ve yakıt katkı madde eldesi 75
Tablo 5.1. Karbon lif örneklerleri 79
Tablo 5.2. Ligninden aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri 82
Tablo 5.3. Lignin bazlı polimerler 86
Tablo 5.4. Lignin katkılı hidrojeller ve uygulamaları 88
Tablo 5.5. Ligninden fenol üretimi. 97
Tablo 6.1 Selüloz temelli aerojeller 103
Tablo 6.2 Selüloz temelli membranlar ve uygulama alanları 105

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Hemiselüloz yapıları 3
Şekil 2.2. Selülozun yapısı 4
Şekil 2.3. Lignin yapıları (Liu ve diğ., 2021) 5
Şekil 3.1. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön işlemler 9
Şekil 4.1 Organosolv ön işlemi örnek diyagramı 33
Şekil 5.1. Fındık kabuğu ve ladin talaşının FT-IR spektrumu 38
Şekil 5.2. Fındık kabuğu ve ladin talaşının termogravimetrik analizi 39
Şekil 5.3. EGAA, EGFA, GVLAA ve GVLFA sistemlerinin delignifikasyonu ve lignin geri kazanımı 40
Şekil 5.4. EGFAL, EGAAL ve GVLFAL FT-IR spektrumu. 41
Şekil 5.5. EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın termogravimetrik analiz eğrisi 42
Şekil 5.6. EGAAL, EGFAL, GVLFAL termogravimetrik analiz eğrileri 43
Şekil 5.7. Selülozca zengin küspelerin EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın (a) ve ligninlerin EGAAL, EGFAL ve GVLFAL (b) DSC eğrileri 44
Şekil 5.8. EGFAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 45
Şekil 5.9. EGAAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 46
Şekil 5.10. GVLFAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 46
Şekil 5.11. GVLFA (0,03M), GVLFA (0,044M), EGFA (0,03M) ve EGFA (0,044M), çözücü-katalizör çiftleri delignifikasyon ve lignin geri kazanım oranları. 49
Şekil 5.12. GVLFA ve EGFA sistemlerinin delignifikasyon ve lignin geri kazanımı 50
Şekil 5.13. EGFAP ve GVLFAP sistemlerinin FT-IR spektrumu 51
Şekil 5.14. GVLFAP ve EGFAP sistemlerinin termogravimetrik analiz eğrisi 52
Şekil 5.15. EGFAL'ın FT-IR spektrumu 53
Şekil 5.16. EGFAL piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 54
Şekil 5.17. GVL-FA çözücü-katalizör sisteminin süreye bağlı delignifikasyonu ve lignin geri kazanım oranları 56
Şekil 5.18. GVLFAP'120dk ait FT-IR spektrumu 57
Şekil 5.19. GVLFAP'120'nin (reaksiyon süresi:120dk) termogravimetrik analiz eğrisi 58

Şekil 5.20. GVLFAL'120 ve GVLFAL'90 FT-IR spektrumu 59
Şekil 5.21. GVLFAL'120 piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 60
Şekil 5.22. GVLFAL'90 piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 60
Şekil 5.23. EG-FA sistemlerinin 60, 90 ve 120dk sürelerde delignifikasyonu ve lignin geri kazanımı 62
Şekil 5.24. EG-su-NaOH sisteminde delignifikasyon ve lignin geri kazanımının süre ile değerlendirilmesi 64
Şekil 5.25. EGNaOHP'ına ait FT-IR spektrumu 65
Şekil 5.26. EGNaOHP' nin termogravimetrik analiz eğrisi 66
Şekil 5.27. EGNaOHL FT-IR spektrumu 67
Şekil 5.28. EGNaOHL piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir). 68
Şekil 7.1. Lignin valorizasyonu 71
Şekil 7.2. Lignin termokimyasal olarak dönüştürülmesiyle enerji ve yakıt üretimi için elde edilen ürünler. 73
Şekil 7.3. Temel lignin temelli yapıştırıcı türleri 91
Şekil 8.1. Selüloz valorizasyonu 102
Şekil 8.2. Selülozdan biyoetanol üretimi (Liu ve diğ., 2019) 108

LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLENİN ORGANOSOLV YÖNTEMİYLE FRAKSİNASYONU: SELÜLOZ VE LİGNİN FRAKSİYONLARININ VALORİZASYONU

ÖZET

Nüfusun hızla artması ve sürekli gelişen sanayi nedeniyle dünyada sürdürülebilirlik talebi hızla artmaktadır. Sürdürülebilir kaynakları yaşam döngüsüne kazandırmak, sürdürülebilirliği sağlamak adına önemli bir rol taşımaktadır. Bu kaynaklar içerisinde farklı dönüşüm yöntemleri kullanılarak yakıt, enerji, malzeme ve kimyasal madde üretimine imkân sağlayan yegâne kaynak biyokütledir. Çeşitli biyokütle türleri arasında, lignoselülozik biyokütle doğa da bol miktarda bulunması, kolayca temin edilebilir olması ve düşük maliyetli olması nedeniyle en umut verici hammaddedir. Lignoselülozik biyokütlenin yapısal bileşenlerinden maksimum fayda sağlayabilmek için lignoselülozik biyokütleye mutlaka ön işlem uygulanması gerekmektedir. Ön işlem seçiminde biyokütlenin türü, istenilen nihai ürün ve maliyeti önemlidir. Ön işlemler arasından organosolv yöntemi yüksek saflıkta lignin geri kazanılmasını sağlarken selülozda çok az bozulma meydana gelir ve çok düşük miktarda kül ortaya çıkarmaktadır.

Organosolv işlemiyle yapılan literatürdeki çalışmalar genellikle basınçlı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Fakat yüksek basınçlı sistemlerin maliyeti ve yüksek basınç riski düşük kaynama noktalı çözücülerin kullanımını sınırlamaktadır. Etilen glikol (EG) ve γ-valerolakton (GVL) gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler daha hafif koşullarda, basınçlı reaktörlere ihtiyaç duyulmadan kullanılabilmektedir. Ayrıca literatürde yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerle delignifikasyon incelense de ligninin çöktürülmesi ve geri kazanılması nadiren araştırılmıştır. EG ve GVL çözücülerinin yüksek kaynama noktasına sahip oldukları için atmosferik koşullarda çalışmaya uygundur. Ayrıca hem EG hem de GVL yeşil çözücü oldukları için sürdürülebilir ekonomiye katkı sağlayacaktır. Literatürde katalizör olarak fosforik asit (FA), asetik asit (AA) ve sodyum hidroksit (NaOH) atmosferik koşullarda hiç denenmemiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçlar organosolv çalışmalarına, biyorafinasyon yöntemlerine ve biyoekonomiye önemli katkı sağlayacaktır.

Bu tez üç aşamadan oluşmuştur. İlk olarak ön işlemlerden bahsedilmiştir, ikinci kısımda organosolv işlemi deneyleri hakkında bilgi verilmiştir ve deneysel bulgular tartışılmıştır, son olarak elde edilen lignin ve selülozların kullanım alanları hakkında bilgi verilmiştir. Çalışmada iki farklı lignoselülozik biyokütle olan fındık kabuğu ve ladin odun talaşı ayrı ayrı olarak farklı şartlarda organosolv ön işlemiyle incelenmiştir. Elde edilen ligninler ve selülozca zengin küspenin analizleri yapılmıştır ve elde edilen bulgular tartışılmıştır. Hem fındık kabuğu hem de ladin odun talaşında delignifikasyon verimi en yüksek EG-FA çözücü-katalizör sistemi olmuştur. AA sistemi FA ve NaOH katalizörleriyle karşılaştırıldığında etkin bir katalizör olmadığı görülmüştür. GVL ile yapılan işlemde delignifikasyon verimi fındık kabuğunda (<%26) ve ladin talaşında (%39) olduğu görülmüştür ve fındık kabuğunda GVLAA çözücü-katalizör sisteminde lignin çöktürülememiştir. EG ve GVL çözücüsü farklı koşullarda kullanılmasıyla etkin bir çözücü olarak umut vadetmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyorafinasyon, lignin, selüloz, organosolv işlemi

FRACTIONATION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS VIA ORGANOSOLV PRETREATMENT: VALORIZATION OF CELLULOSE AND LIGNIN FRACTIONS

ABSTRACT

The demand for sustainability is rapidly increasing in the world due to the rapid increase in population and constantly developing industry. Incorporating sustainable resources into the life cycle plays an important role in ensuring sustainability. Among these resources, biomass is the only resource that allows the production of fuel, energy, materials, and chemicals by using different conversion methods. Among various types of biomasses, lignocellulosic biomass is the most promising raw material because it is abundant in nature, easily available and low cost. In order to obtain maximum benefit from the structural components of lignocellulosic biomass, pre-treatment must be applied to lignocellulosic biomass. The type of biomass, the desired final product and its cost are important in the selection of pretreatment. Among the pre-treatments, the organosolv method provides the recovery of high purity lignin, minimal degradation of cellulose and a very low amount of ash.

Studies on the organosolv process in the literature were generally carried out under pressurized conditions. However, the cost of high-pressure systems and the risk of high pressure limit the use of low-boiling point solvents. Solvents with high boiling points, such as ethylene glycol (EG) and γ-valerolactone (GVL), can be used under milder conditions without the need for pressurized reactors. Additionally, although delignification with high-boiling point solvents has been studied in the literature, the precipitation and recovery of lignin has rarely been investigated. Since EG and GVL solvents have high boiling points, they are suitable for operation in atmospheric conditions. Additionally, since both EG and GVL are green solvents, they will contribute to a sustainable economy. In the literature, phosphoric acid (FA), acetic acid (AA) and sodium hydroxide (NaOH) as catalysts have never been tested under atmospheric conditions. Therefore, the results obtained will make a significant contribution to organosolv studies, biorefining methods and bioeconomy.

This thesis consists of three stages. Firstly, pre-treatments are mentioned, in the second part, information about organosolv process experiments is given and experimental findings are discussed, and finally, information is given about the usage areas of the lignin and celluloses obtained. In the study, two different lignocellulosic biomass, hazelnut shells and spruce wood sawdust, were examined separately under different conditions with organosolv pretreatment. The obtained lignin and cellulose-rich bagasse were analyzed and the findings were discussed. The EG-FA solvent-catalyst system had the highest delignification efficiency in both hazelnut shells and spruce wood sawdust. It was observed that the AA system was not an effective catalyst when compared to FA and NaOH catalysts. In the process performed with GVL, delignification efficiency was observed to be in hazelnut shells (<26%) and spruce sawdust (~39%), and lignin could not be precipitated in hazelnut shells in the GVLAA solvent-catalyst system. EG and GVL solvents are promising as an effective solvent when used under different conditions.

Keywords: Biorefinery, lignin, cellulose, organosolv treatment

1. BİYOKÜTLE

Günümüzde nüfusun hızla artması ve sürekli gelişen sanayi nedeniyle enerji talebi hızla artmaktadır. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) verilerine göre global toplam enerji arzının %80.9'unu fosil kaynaklardan sağlanmaktadır (IEA, 2023). Ancak fosil yakıtların kullanımı sera gazı emisyonlarının artması, hava kalitesinin azalması gibi çevresel sorunları getirirken fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması, yakıt fiyatlarının düzensiz olması nedenleri enerji güvenliğinde sorunlara neden olmaktadır (Ellabban ve diğ., 2014). Bu olumsuz durumlardan dolayı fosil kaynaklarına alternatif olarak sürdürülebilir kaynaklarının kullanımını arttırmak son yıllarda önem kazanmaktadır. Sürdürülebilir enerji kaynakları yaşam döngüsünde sürdürülebilirliği sağlamak adına önemli bir rol taşımaktadır. Bu kaynaklar içerisinde farklı dönüşüm yöntemleri kullanılarak yakıt, enerji, malzeme ve kimyasal madde üretimine imkân sağlayan yegâne kaynak biyokütledir (Amijth ve Bayanish, 2022; Kabakcı ve Koca, 2019).

Biyokütle en eski enerji kaynaklarından biridir (Ribeiro ve diğ., 2018). Yüzyıllardır insanlar evlerini ısıtmak ve yemek pişirmek için odun gibi biyokütle kaynaklarını kullanmaktadır (Rahman ve diğ., 2022). Biyokütle kaynakları sürdürülebilir bir kaynak olmasıyla birlikte, güneşin var olması ve canlılar hayatlarına devam etmesiyle sürekliliğini koruyacaktır. Biyokütle, orman atıkları ve kalıntıları, tarımsal artıklar, belediye katı atıklarının organik fraksiyonu, kanalizasyon çamuru ve algler, balıkçılık ve su ürünleri yetiştiriciliğinden kaynaklanan atıklar gibi geniş bir kaynak kitlesini kapsamaktadır (Kabakcı ve Baran, 2019). Bu kaynakların yakıt, elektrik ve ısı gibi enerji türlerine dönüştürülmesine biyokütle enerjisi denilmektedir.

Biyokütlenin değerlendirilmesi sürdürülebilir ekonomi için çok önemlidir. Biyokütle kaynakları yapısı ve içeriklerine göre farklılıklar göstermektedir. Ayrıca biyokütle sadece enerji alanında değil yüksek katma değerli kimyasallar ve malzemelere de dönüşebilmektedir. Çeşitli biyokütle türleri arasında, lignoselülozik biyokütle doğa da bol miktarda bulunması, kolayca temin edilebilir olması ve düşük maliyetli olması nedeniyle en umut verici hammaddedir (Yogalakshima ve diğ., 2022). Lignoselülozik biyokütlenin kullanımı sırasında karbondioksit üretilmekte fakat karbon ayak izi fotosentez sırasında bitki büyümesiyle dengelenmektedir.

2. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLE

Tarım, ormancılık ve endüstriyel gibi artık/atıklardan meydana gelen lignoselülozik biyokütle temel olarak selüloz (%35-50), hemiselüloz (%20-35) ve lignin (%5-30) olmak üzere üç biyo-polimerik bileşenden oluşmaktadır (Kassaye ve diğ., 2016; Van Spronsen ve diğ., 2011). Ayrıca yapısında az miktarda ekstraktif ve inorganik yapıları içerir. Lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri biyokütle kaynağına göre (enerji bitkileri, tarımsal atıklar, yumuşak/sert ağaçlar vb.) değişmektedir (Bhatia ve diğ., 2020). Aynı zamanda lignoselülozik biyokütlenin yapısı, hammaddenin kökeni, yaşı, bölgedeki iklim koşulları, hasat süreci ve depolama koşullarından etkilenir.

Günümüzde yaklaşık 8,2 milyar ton biyokütle kullanılmakta olup (Ashokkumar, ve diğ., 2022) bunun 7 milyar tonunu çimen, tarım ve orman, 1,2 milyar tonunu ise tarımsal artıklar oluşturmaktadır (Dahmen ve diğ., 2019). Lignoselülozik biyokütle üretimi yaklaşık 181,5 ton/yıl'dır (Deng ve diğ., 2023; Paul ve Dutta, 2018). Büyük miktarlardaki lignoselülozik biyokütlenin enerji, biyoyakıt, biyo-bazlı katma değerli kimyasallar, biyo-bazlı malzemeler ve enzim üretimi gibi alanlarda kullanılması sürdürülebilir ekonomiye katkı sağlar (Anwar ve diğ., 2014).

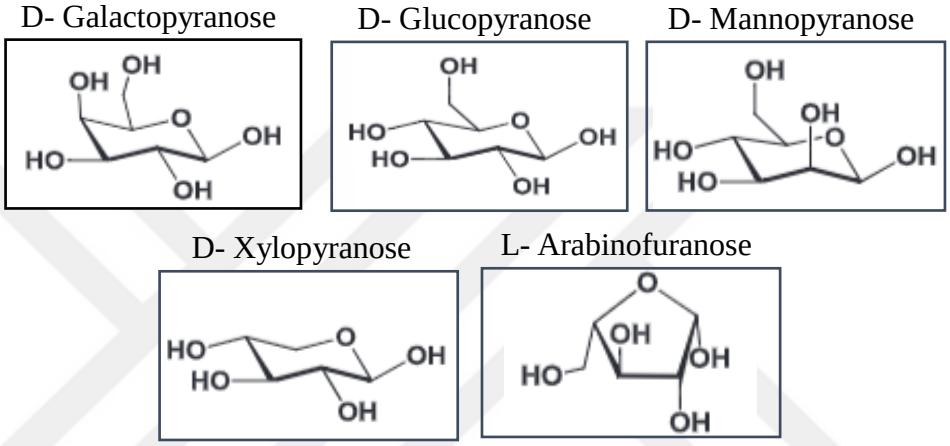
2.1. Ekstraktifler

Ekstraktifler, lignoselülozik biyokütlenin suda veya etanol ve hekzan gibi nötr organik çözücülerde çözünen yapısal olmayan bileşenleridir (Okolie ve diğ., 2021). Sıklıkla lipidler, uçucu yağlar, proteinler, steroidler, pektinler, terponeidler ve fenolik bileşikler gibi çeşitli biyopolimeri içermektedirler (Okolie ve diğ., 2019). Bunlar polar (alkol, su veya metil klorür) veya polar olmayan çözücüler (toluen veya hekzan) kullanılarak biyokütleden ekstrakte edilebilir (Dhyani ve diğ., 2018). Ekstraktifler lignoselülozik biyokütlede yaklaşık olarak 2-9% arasında bulunmaktadır (Tarasov ve diğ., 2018).

2.2. Hemiselüloz

İki veya daha fazla monosakkaritten oluşan kısa bir yan zincire sahip olan heterojen polisakkarittir (Kara, 2022). Hemiselülozun polimerizasyon derecesi genelde 200'den düşüktür ki bu da selülozdan daha düşük bir polimerizasyon derecesine sahip amorf bir madde olduğunu göstermektedir (Collard ve Blin, 2014) dolayısıyla selüloza göre

daha az kristalliğe sahiptir ki bu da onun kolay bozunmasına sebep olur (Baran, 2019). Hemiselülozun termal bozunması genellikle 220-315 ˚C sıcaklıkları arasındadır (Yogalakshmi ve diğ., 2022). Çoğu odun türlerinin kuru ağırlığının yaklaşık olarak % 20-30'unu hemiselülozdan oluşmaktadır. Hemiselüloz $C_5H_{10}O_5$ kimyasala formülüne sahiptir ve galaktoz (D-Galactopyranose), glukoz (D-Glucopyranose), mannoz (D-Mannopyranose), ksiloz (D-Xylopyranose) ve arabinozların (L-Arabinofuranose) yapılarına göre beş sınıfa ayrılmaktadır (Qaseem ve diğ., 2021). Hemiselülozun moleküler yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



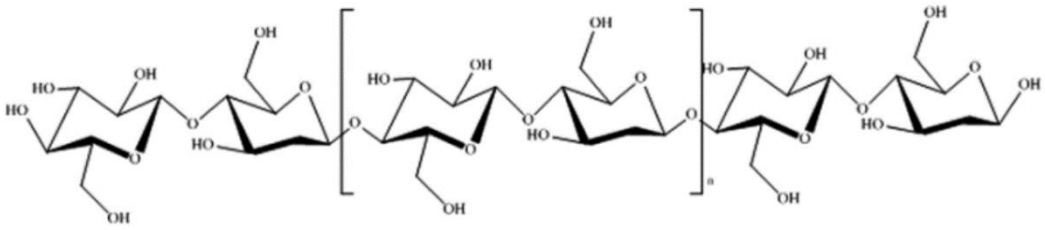
Şekil 2.1. Hemiselüloz yapıları

2.3. Selüloz

Selüloz, biyosferde üretilen en bol ve doğal yenilenebilir organik kaynaklardan biridir ve yıllık üretimi yaklaşık 7,5 x 10^{10} tonun üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Brinchi ve diğ., 2013; Habibi ve diğ., 2010). Bitkilerde, bakterilerde, mantarlarda ve alglerde bulunmaktadır. Selüloz $(C_6H_{10}O_5)_n$ genel kimyasal formülüne sahip heksoz şekerleridir (Şekil 2.2.) (Okolie ve diğ., 2021). Selüloz β-(1–4) glikozidik bağlarla birbirine bağlanan D-glikoz yapı taşlarından oluşmaktadır ve yüksek moleküler ağırlığa sahiptir (Steinbach ve diğ., 2017). Polimerizasyon derecesi yaklaşık 5000'in üzerinde olabilmektedir (Collard ve Blin, 2014; Wohlert ve diğ., 2022). Selülozun moleküler ağırlığı ve polimerizasyon derecesi çözünürlüğünü etkilemektedir.

Suda ve çoğu organik çözücülerde çözünmeyen selüloz, tatsız ve kokusuzdur (Sarıdanışmet, 2021). Yüksek kristalliği nedeniyle çözünürlüğü düşük olan selüloz, aynı zamanda enzimatik reaksiyonlara karşı dirençlidir (Kumar ve diğ., 2018).

Moleküler arası hidrojen bağları nedeniyle selüloz daha rijittir ve bu durum selülozu, çoğu organik çözücüde aşırı derecede inatçı hale getirmektedir (Nahak ve diğ., 2022).



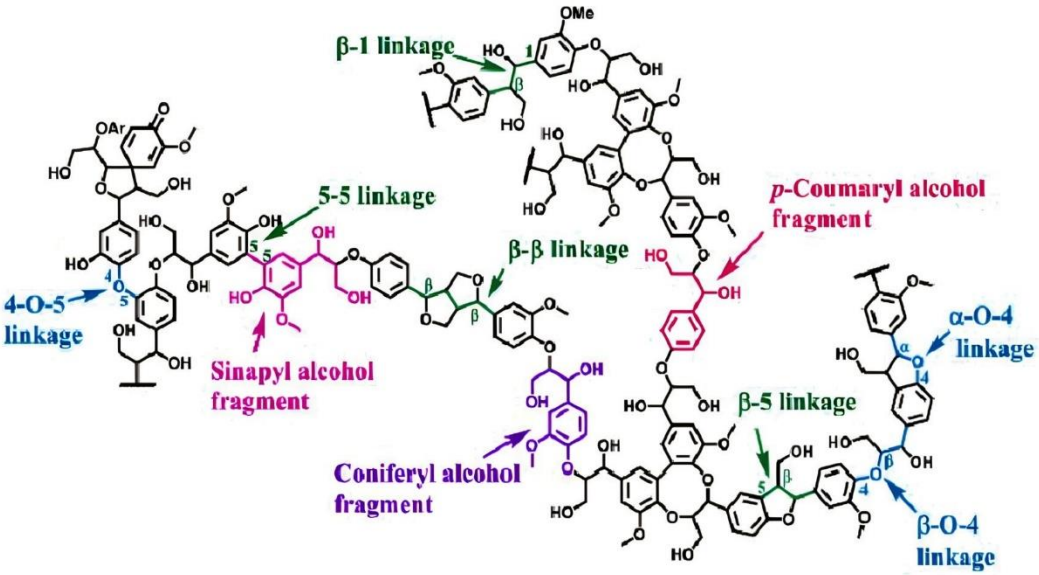
Şekil 2.2. Selülozun yapısı (Ummartyotin ve diğ., 2015)

2.4. Lignin

Lignin selülozdan sonra dünyada en bol bulunan ikinci biyopolimerdir (Wang ve Lee, 2021). Ligninin bitkilerdeki temel işlevi, biyolojik bir bariyer olarak hücre duvarını şekillendiren birbirine bağlı hemiselüloz ve selülozu tutmak için bir yapıştırıcı görevi görmektedir (Rajesh ve diğ., 2019; Cao ve diğ., 2018). Lignin, guaiaçil (koniferil) alkol (G), siringil (sinapil) alkol (S) ve p-kumaril alkol (H)üç ana fenilpropan birimlerinden oluşan bitkilerin hücre duvarında bulunan, üç boyutlu doğal polifenolik makromoleküldür (Şekil 2.3.) (Toledano ve diğ., 2012; Ferreira, ve Taherzadeh, 2020; Ponnusamy ve diğ., 2018; Abdelaziz ve diğ., 2016; Zakzeski ve diğ., 2010). Aril-aril, alkil-aril ve alkil-alkil gruplarının kimyasal bağlantıları fenilpropan birimlerini birbirine bağlayarak lignini oluşturur (Ariyanta ve diğ., 2023). Lignin diarilpropan, fenilcommaran, bifenil, α-arileter β-aril-eter, difenil-eter bağlarından oluşmaktadır. Ligninin bağ ayrışma entalpileri en yüksekten en düşüğe sıralanışı şu şekildedir: β-1(1,2 Diarylpropane linkage) 670kj mol^{-1}, β-5 (Phenylycommaran linkage) 530kj mol^{-1}, 5-5 (Biphenyl linkage) 500kj mol^{-1}, α-1 385 kJ mol^{-1}, 5-O-4 (Diphenylether linkage) 335kj mol^{-1}, β-O-4 (β—arylether linkage) 270kj mol^{-1}, α-O-4 (α-arylether linkage) 222kj mol^{-1} (Sethupathy ve diğ., 2022). Lignin fenolik, alifatik, metoksi, karboksil, karbonil ve OH gibi birçok fonksiyonel grubu içerir. Hidroksil ve karboksil grupları aşılama, redoks reaksiyonları veya esterleşme işlemlerine, fenolik gruplar ise dirençli yapıları nedeniyle kimyasal değişimlere ve yapılarının işlevselleştirilmesine uygundur (Mennani ve diğ., 2024).

Ligninin yapısı, biyokütle kaynağının yapısal özellikleri ve bitkinin dokularına göre farklılık göstermektedir (Lei ve diğ., 2019). Biyokütle temel olarak yumuşak ağaçlarda %25-30 G birimi, sert ağaçlarda %16-24 G ve S birimleri ve bitkilerde %13-18 G, S

ve H birimleri içermektedir (Banu ve diğ., 2019; Leng ve diğ., 2022). Lignin yüksek polimerizasyon derecesine sahip olmasından dolayı kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı büyük ölçüde dirençli bir yapı gösterir (Lim ve diğ., 2021).



Şekil 2.3. Lignin yapıları (Liu ve diğ., 2021)

Tablo 2.1'de çeşitli lignoselülozik biyokütlelerin yapısal bileşimi verilmiştir. Burada kabuklu ve sert biyokütlelerin (fındık kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, ağaç kabuğu vb.) hammaddelerinin daha fazla lignin içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Tarımsal atık ve orman atıkları gibi biyokütlelerde ise diğer biyokütlelere oranla daha fazla selüloz bulunmaktadır.

Tablo 2.1. Lignoselülozik biyokütlenin bileşimi

Hammadde	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	Kaynaklar
Ağaç kabuğu	25,2	30,3	44,5	Vassilev ve ve diğ., 2012
Badem kabuğu	32,5	25,2	24,8	Ledesma ve diğ., 2018
Badem kabuğu	21,72	27,74	36,12	Tiryaki ve diğ., 2014
Baklagil samanı	28,13	34,08	34,03	Wei ve diğ., 2006
Bambu	41,8	59,8	29,8	Ma ve diğ., 2020
Buğday sapı	30,0	50,0	15,0	Bajpai 2016
Buğday sapı	40,4	25,6	22,3	Gao ve diğ., 2016b
Ceviz kabuğu	20,5	20,2	45,9	Zhang ve diğ., 2020
Ceviz kabuğu	25,6	22,7	52,3	Demirbas, 2004
Ceviz kabuğu	26,9	22,5	47,7	Kar 2011

Çam	52,1	15,4	27,5	Shen ve diğ., 2009
Çam kabuğu	13,0	37,0	31,0	López-González ve diğ., 2014
Çam talaşı	55,3	10,1	27,2	Gao ve diğ., 2016b
Çam yaprakları	22,9	15,0	31,0	Cao ve diğ., 2016
Çavdar samanı	31,0	22,0	25,0	García-Cubero ve diğ., 2009
Çay Atığı	30,2	19,9	40,0	Demirbaş ve diğ., 2001
Çay Atığı	31,2	22,8	40,3	Demirbaş, 2005
Çay atığı	18,8	18,0	39,0	Tiryaki ve diğ., 2014
Çayır otu	38,0	33,1	28,9	Dhyani ve diğ., 2018
Çınar ağacı	22,7	16,1	23,6	Cao ve diğ., 2016
Doğu kırmızı ağacı	40,3	17,9	35,9	Wang ve diğ., 2017
Domates sapı	27,0	21,1	16,0	Tiryaki ve diğ., 2014
Duglas göknarı	45,0	19,2	30,0	Amenaghawon ve diğ., 2021
Elma posası	16,0	16,0	21,0	Yahya ve diğ., 2015
Erik posası	6,5	14,5	39,0	Cagnon ve diğ., 2009
Erik çekirdeği	23,0	20,0	49,0	Cagnon ve diğ., 2009
Fındık kabuğu	26,0	30,0	43,3	Demirbas, 2017
Fındık kabuğu	24,2	28,2	48,5	Uzuner ve diğ., 2018
Fındık kabuğu	12,4	20,9	53,2	Yang ve diğ., 2016
Fındık kabuğu	28,7	29,3	42,0	Uyan ve diğ., 2020
Fındık kabuğu	14,74	23,82	45,42	Yaman ve Ozbay, 2018
Fındık kabuğu	25,2	28,2	42,1	Demirbaş,2005
Fıstık kabuğu	37,5	21,2	29,7	Yousaf ve diğ., 2017
Fıstık kabuğu	35,1	10,5	25,1	Wang ve diğ., 2020a
Fil otu/Napier çimeni	41,8	24,7	28,0	Baran, 2019
Gülibrişim	59,5	6,7	33,8	Dhyani ve diğ., 2018
Günnük çamı	54,0	11,9	25,0	Baran, 2019
Hardal sapı	39,5	18,7	22,5	Mishra ve diğ., 2019
Hindistan cevizi kabuğu	19,8	68,7	30,1	Daud ve diğ., 2004
Hindistan cevizi kabuğu	15,0	35,0	50,0	Yahya ve diğ., 2015
Hindistan cevizi kabuğu	15,6	39,8	44,7	Islam ve diğ., 2017
Hindistan cevizi lifi	32,6	7,9	59,4	Mariana ve diğ., 2021
Hint tohumu	47,0	4,6	32,3	Mishra ve diğ., 2019
Japon kayını	43,9	28,4	24,0	Rabemanolontsoa ve Saka, 2013

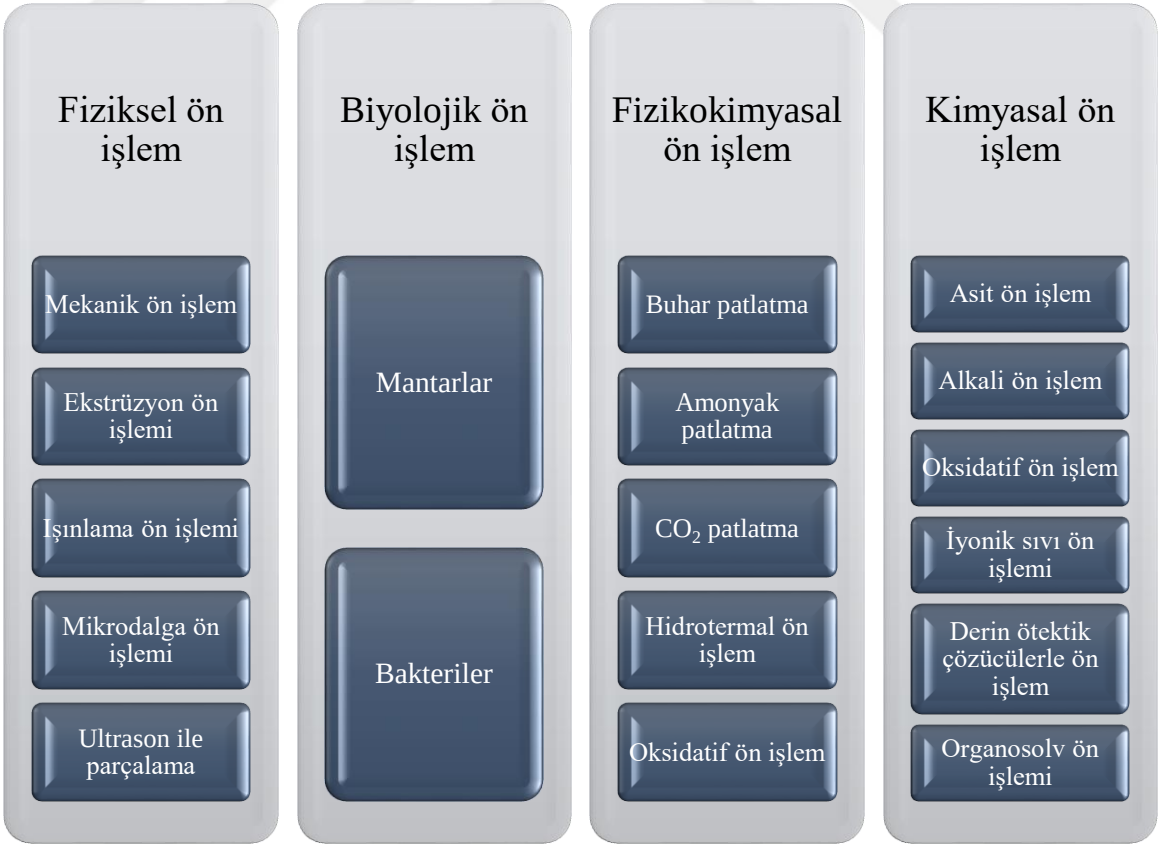
Kaju kabuğu	41,3	18,6	40,1	Dhyani ve diğ., 2018
Kakao kabuğu	30,6	14,0	35,0	Titiloye ve diğ., 2013
Karanj meyve kabukları	11,7	47,3	38,6	Islam ve diğ., 2015
Karaçam	26,0	27,0	35,0	Mariana ve diğ., 2021
Kayısı çekirdeği	22,4	20,8	51,4	Wei ve diğ., 2006
Kestane kabuğu	21,5	16,5	36,6	Wang ve diğ., 2020b
Keten samanı	28,9	27,0	22,9	Naik ve diğ., 2010
Kızılağaç	45,5	20,6	23,3	Taherzadeh ve diğ., 1997
Kolza tohumu	15,3	41,1	31,1	Haykiri-Acma ve diğ., 2009
Köknar ağacı	45,0	22,0	30,0	Demirbaş, 2005
Ladin ağacı	51,2	21	27,8	Demirbaş, 2017
Ladin ağacı	47,1	22,3	29,2	Yu ve diğ., 2017
Ladin ağacı	45,6	20,0	28,2	Taherzadeh ve diğ., 1997
Ladin ağacı	43,0	29,4	27,6	Demirbaş, 2005
Mango tohumu kabuğu	50,0	21,2	25,5	Andrade ve diğ., 2016
Meşe ağacı	53,2	24,7	24,6	Jagtoyen ve Derbyshire 1998
Meşe ağacı	54,0	29,0	9,4	Shen ve diğ., 2009
Meşe ağacı	43,2	21,9	35,4	Yu ve diğ., 2017
Mısır koçanı	31,5	36,3	5,0	Zheng ve diğ., 2014
Mısır koçanı	42,7	23,2	17,4	Qu ve diğ., 2011
Mısır samanı	38,4	22,9	20,1	Wan ve diğ., 2010
Mısır sapı	50,0	20,0	30,0	Christopher ve diğ., 2017
Nar çekirdeği	27,0	25,5	39,7	Ucar ve Karagöz 2009
Okaliptus ağacı	43,3	8,9	36,7	dos Santos ve diğ., 2014
Pamuk sapı	46,2	18,7	25,4	Gao ve diğ., 2016b
Palm çekirdeği kabuğu	33,2	18,2	48,6	Uemura ve diğ., 2015
Palm çekirdeği kabuğu	20,8	22,7	50,7	Asadieraghi ve diğ., 2015
Palmiye Kabuğu	29,7	16,9	53,4	Daud ve diğ., 2004
Parinari meyve kabuğu	45,4	6,4	30,1	Titiloye ve diğ., 2013
Pirinç kabuğu	37,1	29,4	24,1	Kalita ve diğ., 2015
Pirinç kabuğu	37,4	10,1	41,1	Titiloye ve diğ., 2013
Pirinç samanı	35,8	21,5	24,4	Imman ve diğ., 2015
Sert ağaç	43,0	35,0	22,0	Demirbaş, 2009
Söğüt ağacı	41,7	16,7	29,3	Wang ve diğ., 2017
Şeker kamışı küspesi	44,2	23,8	22,4	Yiin ve diğ., 2018
Şeker kamışı küspesi	36,6	18,7	19,8	Mishra ve diğ., 2019
Şeker kamışı sapları	43,0	27,0	17,0	Sindhu ve diğ., 2014
Talaş	52,3	20,6	26,8	Zhou ve diğ., 2016

Tütün sapları	44,6	30,2	25,2	Wei ve diğ., 2006
Yulaf samanı	39,0	27,0	18,0	Singh ve diğ., 2009
Yumuşak ağaç	43,0	28,0	29,0	Demirbaş 2009
Zeytin çekirdeği	14,0	15,0	42,0	Cagnon ve diğ., 2009
Zeytin çekirdeği	31,8	32,7	30,0	Dhyani ve diğ., 2018
Zeytin kabuğu	25,0	24,6	50,4	Demirbas, 2017

3. LİGNOSELÜLOZİK BİYOKÜTLEYE UYGULANAN ÖN İŞLEMLER

Lignoselülozik biyokütlenin yapısal bileşenlerinden maksimum fayda sağlayabilmek için lignoselülozik biyokütleye mutlaka ön işlem yapılması gerekmektedir. Lignoselülozik biyokütlelerin çeşitliliği ve her birinin farklı özelliklere sahip olması nedeniyle ön işlemler farklılık göstermektedir (Capolupo ve Faraco, 2016). Ön işlemler lignoselülozik biyokütlenin enerji, kimyasal ve malzeme gibi yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülmesi açısından çok önemlidir. Ön işlem, lignoselülozik biyokütlenin temel yapı birimleri olan hemiselüloz, selüloz ve lignini daha erişilebilir hale getirerek inatçı yapısı zayıflatır. Böylece çeşitli alanlarda kullanılması amacıyla yüksek katma değerli ürünlere kolayca dönüştürülür ve daha yüksek verimle üretilmesini sağlar.

Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön işlemler fiziksel, biyolojik, fizikokimyasal ve kimyasal ön işlemler olmak üzere dört kategoride sınıflandırılır (Vu ve diğ., 2020; Ashokkumar ve diğ., 2022). Şekil 3.1'de ön işlemlerin sınıflandırılması detaylı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön işlemler

Ön işlemlerin temel amacı selüloz, hemiselüloz ve lignini parçalayarak hammaddenin enzimatik hidroliz ve diğer biyorafineri prosesleri için kolayca erişilebilen küçük parçalara dönüştürülmesini sağlamaktadır. Biyokütlenin yapısına bağlı olarak istenen bileşen (selüloz, hemiselüloz ve lignin) için en uygun ön işlem seçilmelidir. Ayrıca her ön işlemin kendisine göre birçok avantaj ve dezavantajı vardır. Bu nedenle istenen ürünü elde etmek için ön işlem seçimi çok önemlidir. Ön işlemlerin etkisi, avantajları ve dezavantajları özet olarak Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Lignoselülozik biyokütleye uygulanan ön işlemlerin etkisi, avantajları ve dezavantajları

	Ön işlemler	Amaç / Etkisi	Avantajlar	Dezavantajlar	Referanslar
Fiziksel ön işlem	Mekanik ön işlem	Boyut küçültme, yüzey alanını arttırma	Otsu ve tarımsal atıklar için düşük maliyetlidir, kristaliniteyi azaltır.	Odunsu yapılar için yüksek enerji gerektirir.	Mora-Pale ve diğ., 2011
	Ekstrüzyon	Yüzey alanını arttırır, lignini uzaklaştırır	Hemiselülozun daha az bozunması (Duque ve diğ., 2017) düşük maliyetli, şeker bozunma ürünleri yok.	Enerji tüketimi ve maliyeti yüksektir bu nedenle endüstriyel kullanımı zordur	Baruah ve diğ., 2018; Duque ve diğ., 2017; Khan ve diğ., 2021
	Işınlama ile ön işlem	Selülozun kristalliğini azaltılması	Lignoselülozik yapının bozulması kısa işlem süresi	Yüksek sıcaklık ve basınçta işlem, inhibitör oluşumu	Vu ve diğ., 2020
	Mikrodalga ön işlemi	Selüloz ve hemiselülozu gözle görülebilecek şekilde bozar. Kimyasal bağlarını yıkımı.	Basit sistem, daha hızlı çalışma Düşük enerji tüketimi Başka reaktiflerin eklenmesine gerek yoktur.	Yüksek sermaye yatırımı, Biyokütle ısıtma ortamı ve mikrodalga arasındaki etkileşimin anlaşılamaması, biyokütle kaynağının nem içeriği, Yüksek basınçta işletme maliyetine sahiptir. Diğer ön işlemlerle kombinasyona ihtiyaç duyar.	Mankar ve diğ., 2022; Javanmard ve diğ., 2023; Li ve diğ., 2023; Akhlisah ve diğ., 2021.
	Ultrason ön işlemi	Şeker verimini ve delignifikasyonu arttırır. Kimyasal bağlarını yıkımı.	Çoklu ürün üretimi, Mikroalgal hücre duvarını bozmada etkili, Yoğunlaştırılmış işleme, Başka reaktiflerin eklenmesine gerek yoktur.	Büyük ölçekli reaktör tasarımındaki zorluklar, Seyreltilmiş ortamda enerji kaybı	Javanmard ve diğ., 2023; Li ve diğ., 2023; Akhlisah ve diğ., 2021.

Fiziko-kimyasal ön işlem	Buhar Patlatma	Fraksiyonasyonlama, hemiselüloz ve selülozun çözünmesi/hidrolizi, ligninin çözünmesi	Sınırlı kimyasal kullanılmaması, daha az su tüketimi, düşük çevresel etki, çevresel ve geri dönüşüm maliyeti olmaksızın düşük enerji tüketimi	Yüksek ekipman maliyeti yan ürün ve inhibitör üretimi lignin karbonhidrat matrisinin tam olarak yok edilememesi, hemiselülozdaki ksilanın bir kısmının parçalanması,	Dharmaraja ve diğ., 2023
	Amonyak lif genleşmesi	Hemiselülozun hidrolizi/çözünmesi, selülozun kristalliğini azaltılması, lignin uzaklaştırılması	Yüksek lignin çözünürlüğü, yüksek şeker salınımı geliştirilmiş enzimatik hidroliz hızı daha az reaksiyon süresi gerekliliği	Reaksiyon koşullarının zorlu olması, basınçlı kaplara ihtiyaç duyulması, inhibitör oluşumu, amonyak geri kazanımının zorlu olması	Zhao ve diğ., 2020; Raj ve diğ., 2022
	Karbondioksit patlatma	Hemiselüloz ve lignini ayrıştırır. Erişilebilir yüzey alanını arttırır	İnhibitör oluşturmaz	Hemiselüloz ve lignini değiştirmez, yüksek basınç gerektirir, yüksek maliyetlidir.	Nahak ve diğ., 2022; Usmani ve diğ., 2020
	Sıvı sıcak su	Hemiselülozun ve ligninin hidrolizi/çözünmesi, selülozun kristalliğini azaltır, selülozu lignoselülozik biyokütleden ayırır ve hammaddenin gözenekliliği arttırır.	İnhibitör oluşturmaz, Küçük ölçek uygulanabilir, Hidroliz sırasında yüksek şeker salınımı	Sıvı sıcak su altında iyonik sıvıların maliyeti yüksek, ve geri dönüşümü oldukça zor, enzimler ve maya için toksik Ticari olarak uygulanabilirliği zor	Gundupalli ve diğ., 2022; Raj ve diğ., 2022; Usmani ve diğ., 2020; Zhang ve diğ., 2021

	Oksidatif	Hemiselüloz, selüloz ve lignin çözünmesi, hemiselüloz ve selülozun hidrolizi	Hücre duvarı yapısını bozmak için lignin uzaklaştırılır, selüloz ve hemiselülozun minimum bozunması, yüksek glukoz verimi ve bozunma verimliliği	Yüksek basınç gerektirir. oksidanların maliyeti yüksek ve geri kazanımı zordur. Ozon son derece reaktif, yanıcı, aşındırıcı ve toksik özelliklere sahiptir.	Zhou ve diğ., 2022; Malik ve diğ., 2022; Alawad ve diğ., 2022
Kimyasal ön işlem	Asit	Hemiselüloz, selüloz ve lignin çözünmesi, hemiselüloz ve selülozun hidrolizi	Her bir biyokütle fraksiyonunun geri kazanım verimi yüksek, biyokütle fraksiyonlarının hepsinin kullanılabilirliği, düşük enerji tüketimi ve kimyasal maliyetleri, düşük toksik üretimi, ticari olarak uygulanabilir	Korozif ve toksiktir, ekipman korozyonu oluşturur inhibitör oluşturur, üç temel biyokütle bileşenini geri kazanmak için çoklu işlem uygulanması gerektirir.	Dharmaraja ve diğ., 2023; Woiciechowski ve diğ., 2020
	Alkali	Selülozun kristalliğini azaltılması	Kısa işlem süresi, işlem kolaylığı, bilinen teknoloji asit ön işlemine kıyasla daha az şeker bozunur, polimerizasyon derecesini azaltır.	Düşük selüloz verimi, yüksek konsantrasyonlu işleme ortamı, kirletici oluşumu, yüksek hacimde sıvı kalıntısı inhibitör üretir, reaksiyon süresi uzundur.	Dharmaraja ve diğ., 2023; Woiciechowski ve diğ., 2020, Kim ve diğ., 2016; Park ve diğ., 2012
	Derin ötektik çözücülerle ön işlem	Lignini ve hemiselülozu uzaklaştırır, Selülozun kristalliğini azaltabilir ve substratın gözenekliliğini arttırabilir.	Seyreltik alkali ön işlemine göre daha az enerji (%20) tüketir. Düşük toksiklik ve maliyet	Yüksek viskozite, geri dönüştürülebilirlik, termal stabilite gibi durumlar büyük ölçekli uygulamalarda kullanımı sınırlamaktadır.	del Mar Contreras-Gamez ve diğ., 2023; Mankar ve diğ., 2021

	İyonik sıvılar	Hemiselüloz kısmi olarak hidrolize uğrar, selülozun kristalliğini azaltır, lignini uzaklaştırır.	Atmosferik basınçta normal şartlarda uçucu değildir, böylece biyokütlede yüksek sıcaklıklarda kolayca işlenebilir. Selüloz verimli çözülebilir, İyonik sıvılar geri kazanılabilir.	Proses süreci karmaşıktır Çözücülerin seçici tasarımı için farklı tipte anyon ve katyonlar gereklidir. Endüstriyel olarak kullanıma uygun değildir.	Haldar ve Purkait, 2021; Tu ve Hallet, 2019
	Organosolv	Hemiselülozu parçalar, selülozun çözünmesi /hidrolizini sağlar, lignini uzaklaştırır /delignifikasyonu sağlar.	Yüksek saflıkta lignin eldesi (Cassoni et al., 2022), Hemiselüloz ve lignin için etkili (Yiin ve diğ., 2022) Sülfürsüz lignin, Düşük kül içeriği (Bajwa et al., 2019), Yan ürünler değerli ürünlere dönüştürülebilir	Çözücüler maliyetli, (Kaur ve diğ., 2021), çözücünün geri kazandırılması gerekir. (Yiin ve diğ., 2022) Solvent geri kazanımı enerji tüketimini arttırır.	Bajwa ve diğ., 2019; Cassoni ve diğ., 2022; Kaur ve diğ., 2021; Yiin ve diğ., 2022
Biyolojik ön işlem	Mantarlar, Bakteriler	Aromatik bileşiklerin uzaklaştırılması, hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunması ligninin uzaklaştırılması	Düşük enerji gereksinimi, düşük maliyetli katalizör ihtiyaç yoktur, Toksik bileşikler oluşturmaz	Düşük hidroliz oranı, uzun reaksiyon süresi (2-6 hafta) geniş steril alana ihtiyaç duyar	Dharmaraja ve diğ., 2023; Usmani ve diğ., 2020; Tu ve Hallet, 2019

3.1. Fiziksel Ön İşlem

Fiziksel ön işlem temel olarak mekanik, ekstrüzyon ve ışınlamaya dayalı yaklaşımları içerir (Kumar ve diğ., 2020). Bu yöntemler partikül boyutunu küçültmeye ve hammaddenin yüzey alanını arttırmaya yardımcı olur (Kumari ve Singh, 2018). Ayrıca lignoselülozik biyokütlenin kristalliğini ve polimerizasyon derecesini azaltır (Sitotaw ve diğ., 2021). Fiziksel ön işlemler genellikle toksik yan ürün üretmezler (Kim ve diğ., 2013). Genellikle diğer ön işlemlerden önce ön hazırlık amacıyla kullanılmaktadır.

3.1.1. Mekanik ön işlemi

Mekanik ön işlem, lignoselülozik biyokütlenin boyutunun küçülmesini, spesifik yüzey alanın ve yığın yoğunluğunun artmasını sağlar (Jędrzejczy ve diğ., 2019). Mekanik ön işlem genellikle düşük lignin içeren biyokütle için önerilmektedir. Mekanik ön işlemin türü önemlidir çünkü elde edilen nihai hammaddenin parçacık boyutunu etkiler; örneğin öğütme ve taşlama (milling and grinding) hammaddeyi 0.2- 2 mm boyutlarına, yontma (chipping) 10-30mm boyutlarına indirger (Kumari ve Singh, 2018). Boyut farklılığı sonrasında yapılacak işlemin verimliliğini etkiler. Zhang ve diğ., (2018) pirinç samanı 120 dakikalık bilyeli öğütme ön işlemine tabii tutmuşlardır. Bu işlemin sonucunda 116,65mg/g (%2.5 sindirilmiş artıklar) ve 147.42 mg/g (%10 sindirilmiş atıklar) etanol verimi eldesine izin verilmiştir. Öğütme ön işlemi mikrodalga destekli alkali ve ultrason destekli alkali ön işlemine kıyasla en yüksek etanol verimi ile sonuçlanmıştır. Mekanik ön işlemin temel dezavantajı yüksek enerji tüketimidir.

3.1.2. Ekstrüzyon ile yapılan ön işlem

Ekstrüzyon, metal, gıda işleme, kimya ve polimer endüstrilerinde sıklıkla kullanılan termo-mekanik bir işlemdir. Ekstrüderler, erimiş polimerleri özel olarak tasarlanmış bir kalıp aracılığıyla homojenleştirmek, pompalamak ve şekillendirmek için kullanılır. (Kumar ve diğ., 2020; Muthukumarappan ve Karunanithy, 2016). Bu ön işlemde kısa süreli otoklav ve buhar patlama işlemlerine benzer şartlarda biyokütleyi ısıtarak biyokütlenin fiziksel (lif kısalması defibrilasyon) olarak değişimi sağlanır (Lamovsky ve diğ., 2016; Moreno ve diğ., 2017).

3.1.3. Işınlama ile yapılan ön işlem

Işınlama ön işlemi genellikle, elektron demeti (Saini ve diğ., 2015) ve gama ışını (Yang ve diğ., 2008) gibi ışınlama yöntemlerini içerir. Işınlama ile yapılan ön işlem, hızlandırılmış elektron demetleri kullanarak odunsu materyalin hücre duvarı polimerleri olan selüloz, hemiselüloz ve ligninini bozar. Işınlamada oluşan serbest radikaller çapraz bağ oluşumunu, zincir bölünmesini, dekristalizasyonu tetikler veya polimerizasyonun derecesini azaltır (Grabowaski, 2015). Gama ışınlama ön işleminin iyonlaştırıcı radyasyonu ligninin modifikasyonuna ve selüloz kristal bölgelerinin parçalanmasına neden olur. Ön işlem gerçekleştikten sonra amorf bölgelerden hızla bozunan serbest radikallerin oluşumuyla kolaylaştırılır ve bir süre sonra biyokütlenin daha fazla bozunmasına sebep olur (Hassan ve diğ., 2018).

3.1.4 Mikrodalga ön işlemi

Mikrodalga radyasyonu yüksek ıstma kapasitesine sahip düşük enerji tüketen, fermantasyon inhibitörü üretimi minimum olan veya üretimi olmayan kısa ön işlem süresine sahip bir ön işlemdir (Verma, 2020; Ethaib ve diğ., 2015; Hu ve diğ., 2012). Mikrodalgalar hareket halindeki herhangi bir malzemenin yokluğunda boşlukta yayılan enerjiye benzeyen bir tür elektromanyetik radyosyondur. Mikdordalgalar ışık olarak gözlemlenebilir ve dalga olarak kullanılmaktadır (Aguilar-Reynosa ve diğ., 2017; Usmani ve diğ., 2023). Bileşenleri parçalamak için manyetik ve elektrik alanı kullanılır, temel prensibi ise hidrolizin bir araya getirdiği tek adımlı süreçte dielektrik özelliklerle etkileşimi sürdürmek ve ısı açığa çıkarmaktır. Sistemin ısı almasıyla selüloz iyonik çözelti içerisinde daha aktif bir şekilde çözünmektedir (Deivayanai ve diğ., 2022). Proses koşulları frekansı 300MHz-300GHz arasında ve dalga boyları 1m'den 1mm'ye kadar değişmektedir (Salazar-González ve diğ., 2012; Aguilar-Reynosa ve diğ., 2017). Yani mikrodalga ışınlamaları hammadedeik parçacıkların içinde patlamalara neden olur be dirençli yapıların bozulmasını kolaylaştırır. Bu yöntemin küçük ve laboratuvar ölçeğinde etkili olması, büyük uygulamalarda kullanılmasını kısıtlamaktadır.

3.1.5. Ultrason ön işlemi

Ultrason dalgaları düşük basınçlı alanlardan geçerken, boyutu kritik bir sınıra kadar artan küçük gaz ve/veya buhar kabarcıkları üretilmektedir ve sonrasında kavitasyon

(akustik) adı verilen bir olguya yol açacak şekilde patlamaktatadır. Ortaya çıkan termal etkiler (kavitasyon kabarcıklıkları patlaması sırasında 2000-5000K arasında yüksek sıcaklıklar ve yaklaşık 1800 atm'ye kadar basınca neden olur) ve patlama sonucu oluşan kesme kuvveti ile su moleküllerinin parçalanmasıyla oksidatif radikaller oluşur ve biyokütlenin fiziksel olarak değişmesine neden olmaktadır (Sidana ve Yadav, 2022). Ultrason ön işlemi ile biyokütle parçalanır, erişilebilir yüzey alanını arttırır, bitki hücrelerini bozar ve sonraki ön işlemler için inhibitör üretmez (Loow ve diğ., 2016; Karimi ve diğ., 2014). Selülozdaki hidrojen bağları parçalanır ve kristalliği azalır. Ek olarak biyokütlenin β-O-4 ve α-O-4 bağlarını kırabilir ki bu da kavitasyon kabarcıklarının oluşumu ile yapısal polisakkaritlerin ve lignin fraksiyonlarının bölünmesine neden olur (Hassan ve diğ., 2018). Ultrasonik ön işlemlerinin çoğu 50kHz'in altındaki frekanslarda çalışır, bu da fiziksel olarak biyokütlenin yapısını etkileyerek bir sonraki işlem için hazır hale getirmektedir. Biyokütlenin ultrason ön işlemi sırasında kabarcıkların çökmesinden salınan enerjinin nüfuz etme potansiyeli düşüktür ki bu da ilgili malzeme yüzeyinde tutulur. Bu nedenle yüksek katma değerli ürünler elde etmek amacıyla yapılan delignifikasyon ve/veya ekstraksiyon işlemleri için biyokütleyi hazırlamakatadır (Gallego-García ve diğ., 2023).

3.2. Biyolojik Ön İşlem

Biyolojik ön işlem genellikle toksik olmayan, kimyasal kullanılmayan, çevre dostu, düşük enerji gerektiren ve inhibitör üretmeyen veya az üreten bir ön işlemdir. Bu ön işlemde genellikle mantarlar ve bakteriler kullanılır. Genellikle selülozun hidrolizi veya depolimerizasyonu için kullanılmaktadır (Tu ve Hallett, 2019). Biyolojik ön işlemde, ligninin bir kısmını parçalamak ve yapısını bozmak için mikroorganizmalar veya enzimler kullanılmaktadır ve böylece biyorafineri prosesinde şekerleri serbest bırakmak için kullanılan hidrolitik enzimlerin holoselüloza erişimi sağlanır. Biyolojik ön işlemde selüloz ve hemiselüloz genellikle mikroorganizmalar tarafından monomerik şekerlere hidrolize edilir. Lignoselülozik biyokütlenin eş zamanlı olarak bozunması ve ardından fermantasyon işlemi aynı anda başlatılır ki bu da metan, etanol, hidrojen, furfural gibi biyoyakıtlar ve çeşitli enzimler, asetat, organik asit gibi biyo-bazlı ürünlere dönüştürülmesi ile sonuçlanır (Sharma ve diğ., 2019). Ek olarak hammaddenin enzimatik sindirilebilirliğini arttırmanın yanı sıra biyolojik ön işlem, biyorafinerinin başka uygulamalarında da kullanılabilmektedir. Ön işlem yan ürünler

üretebilir (lignin türevleri ve organik bileşikler gibi). Bu yan ürünler platform kimyasalları gibi davranarak prosese değer katarlar (Vasco-Correa ve diğ., 2016).

3.2.1. Mantarlarla yapılan biyolojik ön işlem

Mantarlar genel olarak beyaz ve kahverengi küf mantarları olarak kategorize edilir. Beyaz küf mantarları lignini bozan ve serbest radikaller oluşturan çeşitli enzimler salgılar. Beyaz mantarlarla yapılan ön işlemde lignin ve selüloz bozunur ve düşük selüloz geri kazanımı gerçekleşir (Bharadwaj ve diğ., 2022). Kahverengi mantarlar lignini parçalayan enzim sisteminden yoksundur, bu yüzden lignoselülozik biyokütlenin selüloz ve hemiselülozu fraksiyonlarında eksik bozunma gösterirler (Li ve diğ., 2022). Basinas ve diğ., (2022) yaptıkları çalışmada mısır silajına P. Ostreatus mantarıyla yaptıkları biyolojik ön işlemde 28°C sıcaklıkta 10 günün sonunda metan üretiminin 1,5 kat arttığı gözlemlenmiştir.

3.2.2. Bakterilerle yapılan biyolojik ön işlem

Lignoselülozik biyokütlenin bakteri varyantının seçiciliği, enzimatik hidrolizi ve fermantasyonu, biyoyakıt üretimi için önemli adımlardır. Bakteri ile biyolojik ön işlemde ligninin aksine, selüloz ve hemiselülozun bozunması daha kolaydır (Sharma ve diğ., 2019). Hansen ve diğ., (2022) yaptıkları çalışmada dallı darı biyokütlesine C. Bescii bakterisiyle biyolojik ön işlem uygulamışlardır. 75°C sıcaklıkta dört günün sonunda biyogaz üretiminde yaklaşık 2 katlık bir artış görülmüştür.

3.3. Fizikokimyasal Ön İşlem

Fizikokimyasal ön işlemi fiziksel ön işleme göre daha etkilidir ve kimyasal ön işleme göre daha çevre dostudur. Ancak prosesin enerji tüketimi daha fazla ve işlemler daha karmaşıktır (Li ve diğ., 2022). Fizikokimyasal ön işlem buhar patlatma, amonyak lif genleşmesi, CO_2 patlatma, hidrotermal ön işlemini içermektedir. Bu ön işlemlerin türü biyokütlenin fiziksel ve kimyasal yapısına ve proses koşullarına bağlıdır.

3.3.1. Buhar patlatma

Sınırlı enerji tüketimi ve düşük çevresel etkisi nedeniyle buharla patlatma yaygın olarak kullanılan bir fizikokimyasal ön işlem yöntemidir (Ziegler-Devin ve diğ., 2021). Bu işlemde biyokütle, birkaç saniye ile birkaç dakika (30 saniye- 20 dakika)

arasında yüksek sıcaklık (160-260 °C) ve basınçta (20-50 bar) buharla temasa getirilir ve sonrasında basınç serbest bırakılır (Capolupo ve Faraco, 2016; Kumar ve diğ., 2020; Varga ve diğ., 2004). Lignoselülozik biyokütlenin nem içeriği, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, işlem sıcaklığı ve basıncı gibi çeşitli parametreler buhar patlatmanın etkinliğini belirlemektedir (Talebnia ve diğ., 2010). Yüksek basınçlardaki işlem sırasında buhar hemiselülozlardan asetil gruplarından üretilen organik asitler nedeniyle oto hidroliz reaksiyonunu başlatır. Bu durum glikozidik bağların bölünmesine ve sonrasında hemiselülozun çözünmesine sebep olur. Ayrıca basınç aniden düşürüldüğünde lignoselülozik biyokütle içerisindeki liflerde yoğuşan nem tekrar buharlaşır ve bunun sonucunda lignoselülozik yapının fiziksel olarak bozulmasına neden olur (Duque ve diğ., 2016). Bu işlemin diğer bir sonucu ise biyokütlenin parçacık boyutunun küçülmesidir (Carvalheiro ve diğ., 2008). Bu yöntem aynı zamanda ksilanın hemiselüloz içerisinde parçalanması, yetersiz delignifikasyon ve yüksek sıcaklıklarda toksik inhibitörlerin üretimi gibi bazı olumsuz yönleri vardır (Prasad ve diğ., 2022).

3.3.2. Amonyak patlatma (AFEX)

AFEX prosesi hem yüksek basınç ve sıcaklık içerdiği için fiziksel hem de amonyak içerdiği için kimyasal bir ön işlemdir (Zhao ve diğ., 2020). Lignoselülozik biyokütlenin yüksek sıcaklık ve basınç koşulları altında 5-30 dakika arasında gerçekleşen, kapalı bir kapta sıvı susuz amonyağa tabi tutulduğu ve sonrasında hızla basınçsız hale getirilen fizikokimyasal ön işlemidir (Sharma ve Aggarwal, 2020). Amonyak yüklemesi, sıcaklık, reaksiyon süresi ve nem içeriği ön işlemi etkileyen en önemli parametrelerdir (Sarkar ve diğ., 2012). Bu ön işlemin önemli bir dezavantajı ise ön işlem veriminin düşük olması ve asit ön arıtımında olduğu gibi korozif reaksiyon ortamı oluşturmasıdır (Bhutto ve diğ., 2017). Bu yüzden proses için uygun reaktörlerin kullanılması gerekmektedir. Ligninin uzaklaştırılması, inhibitör üretiminin olmaması ve yüzey alanının artması önemli avantajlarıdır (Shirkavand ve diğ., 2016). AFEX ön işleminin dallı darı (Garlock ve diğ., 2012), pirinç samanı (Zhong ve diğ., 2009), buğday samanı (Kamm ve diğ., 2017) ve mısır sapı (Zhao ve diğ., 2014) gibi farklı biyokütle türlerinin yüksek dönüşüm oranı ile sonuçlandığı gösterilmiştir. Sert ve yumuşak ağaç kaynakları gibi yüksek lignin içeren lignoselülozik biyokütle

kaynaklarında bu ön işlemin daha az etkili olduğu literatürde belirtilmektedir (Mood ve diğ., 2013; Balan ve diğ., 2009).

3.3.3. Karbondioksit patlatma

Karbondioksit ile patlatma, buhar patlatma ve AFEX ön işlemine benzer. Buhar patlatma ön işleminden daha düşük sıcaklıklar gerektirirken, AFEX ön işleminden daha uygun maliyetli ön işlemdir (Shirkavand ve diğ., 2016). CO_2 molekülü, su ile benzer boyut özelliğine sahiptir (Kumari ve Singh, 2018), bu nedenle bir nozul aracılığı ile yüksek basınç altında biyokütleye kolayca verilebilir, karbondioksit molekülleri lignoselülozik biyokütlenin küçük gözeneklerine ulaşabilir ve yapısını parçalayabilir (Prasad ve diğ., 2022; Dharmaraja ve diğ., 2023). Ön işlemde yüksek basınçlı CO_2 serbest bırakıldığında selülozik yapı bozulur ki bu da substratın hidroliz işlemi için enzimlerin erişilebilirliğini arttırır (Dharmaraja ve diğ., 2023).

Karbondioksit patlatmanın en önemli avantajları şunlardır: toksik değildir, çevresel etkisi düşük, yanıcı değil, ekstraksiyon sonrası kolay geri kazanım yapılabilir, düşük enerji gerektirir (Mankar ve diğ., 2021; Sharma ve diğ., 2020). En önemli dezavantajları ise yüksek basınç gerektirir, nem içeriği düşük olan biyokütleye etkinliği düşüktür ve yüksek işlem maliyeti gerektirir (Baruah ve diğ., 2018; Sharma ve diğ., 2020).

3.3.4. Hidrotermal ön işlem

Hidrotermal ön işlemde biyokütle, belirli bir oranda su ile karıştırılarak bir süre yüksek sıcaklığa maruz bırakılır. Biyokütlenin yapısına göre işlem sıcaklığı değişse de genellikle 150– 240°C arasında, birkaç dakikadan birkaç saate kadar sürebilen bir ön işlemdir (Capolupo ve Faraco, 2016). İlgili sıcaklık ve su buharı basıncında suyun çözünürlüğü sıvı suyun çözünürlüğünden farklıdır. Bu işlem selülozun hidroliz için erişebilirliğini arttırır, hemiselülozun asetil gruplarını serbest bırakır, ligninin kısmen çözünmesine ve biyokütlenin yapı dayanıklığının azalmasına neden olur (Jędrzejczyk ve diğ., 2019). Partiküller ön işlem sırasında parçalandığından biyokütle boyutunun küçültülmesi gerekli değildir (Behera ve diğ., 2014). Ayrıca su yüksek sıcaklıklarda asit gibi davranabilir (Ma ve diğ., 2022) bu nedenle inhibitör oluşumu ve şeker bozunumunu engellemek için pH 4 ile 7 arasında olmasına dikkat edilmelidir (Kumar

ve diğ., 2020). Yüksek enerji tüketimi, yüksek basınç ve büyük miktarda su tüketimi ön işlemin dezavantajıdır (Capolupo ve Faroco, 2016; Hassan ve diğ., 2018)

3.3.5. Oksidatif ön işlemi

Oksidatif ön işlemde lignoselülozik hammadde bir oksidanla temasa gelir. Selülozun çoğu katıda kalır ve lignini uzaklaştırılır (Zhou ve diğ., 2022). Bu işlem için ozon, oksijen, hidrojen peroksit veya hava gibi oksitleyici maddeler kullanılabilir (Bajpai, 2016). Bu işlemde lignin oksitlendiği ve çözünür aromatik bileşikler oluştuğundan inhibitör oluşumu fazladır (Hendriks ve diğ., 2009). Ozonoliz ön işlemi reaktör tasarımı, pH, nem içeriği, reaksiyon süresi, partikül boyutu, reaksiyon süresi, ozon/hava akışı ve ozon konsantrasyonu gibi parametrelere bağlıdır (Travaini ve diğ., 2016). Kavak talaşı ozonolize tabii tutulduğunda enzimatik hidroliz verimi %0'dan %57'ye değişim gösterirken biyokütledeki lignin miktarı %29'dan %8'e düşmüştür (Nahak ve diğ., 2022). Li ve diğ. (2015), mısır koçanı için ozonoliz ön işlemi uyguladıklarında lignini %78 oranında uzaklaştırmışlardır ve enzimatik hidrolizden sonra glikoz verimini %18.5'dan %80'e çıkarmışlardır.

3.4. Kimyasal Ön İşlem

Kimyasal ön işlem diğer yöntemlerle karşılaştırıldıklarında karmaşık yapıya sahip lignoselülozik biyokütlenin parçalanmasında daha etkindir (Pellera ve diğ., 2018). Kimyasal ön işlem asit, alkali, oksidatif, yaş oksidasyon ve organosolv ön işlemi olmak üzere kategorize edilir.

3.4.1. Asit ön işlemi

Lignoselülozik biyokütlenin asit ön işlemi enzimatik hidrolize uygun bir yapı elde etmek için etkili ve bilinen bir yöntemdir (Behera ve diğ., 2014). Polisakkaritlerin monomerik ve oligomerik şekerlere dönüşmesine sebep olan glikozidik bağların bölünmesiyle lignoselülozik yapıyı parçalar böylece fermente edilebilir şekerler açığa çıkar. Hemiselüloz ön işlemde etkilenen ana fraksiyondur ve aynı zamanda bu işlem lignin ve selülozun bir kısmını çözerek oligomerleri ve karbonhidratları serbest bırakmaktadır (Solarte-Toro ve diğ., 2019; Jönsson ve Martin, 2016). Asit ön işlemi için katı-sıvı oranı, sıcaklık, zaman, kullanılan asit türü ve konsantrasyonu önemli parametrelerdir (Zhao ve diğ., 2022).

Hidroklorik asit, sülfirik asit, formik asit, fosforik asit ve asetik asit lignoselülozik biyokütlenin asit ön işleminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Bharadwaj ve diğ., 2022). Lignoselülozik biyokütlenin kristalliğini ve sert yapısını parçalamak için katalizör olarak genellikle konsantre asitler, seyreltilmiş asitler ve organik asitler kullanılmaktadır. Seyreltik asit ön işlemi konsantre asit ön işlemine göre daha etkilidir çünkü daha düşük miktarda bozunmuş ürün üretir (Behera ve diğ., 2014). Her iki asit ön işleminin de kendine göre avantajları ve dezavantajları vardır. Konsantre edilmiş asitlerin reaksiyon sıcaklığının daha az olması enerji tüketimini azaltır ancak aşındırıcı, toksik ve ön işlemin maliyetini arttıran asit geri kazanımını gerektirir.

Hong ve diğ., (2013) yaptıkları çalışmada palm yağı boş meyve demetinin (palm Empty fruit bunch (OPEFB)), % 0,4 H_2SO_4, 180°C ve 5dakikalık ön işleme tabi tutulmaktadır. Bu ön işlem sonucunda katı verim %59,3'tür ve ligninin, hemiselülozun ve selülozun sırasıyla %19,1, %86,8 ve %8,7'si uzaklaştırılmıştır. Prasad ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada buğday samanını asit ön işlemine tabii tutarak furfural ve 5-hidroksimetilfurfuralı'ı azaltarak buğday samanının biyoetanol üretim potansiyelini arttırmayı amaçlamışlardır. 180°C'de %2 H_2SO_4 kombinasyonunda önemli ölçüde çözünür şekerle sonuçlanmıştır ve maksimum furfural ve HMF miktarının 180 ile 220°C %4 (v/v) seyreltik sülfirik asit kullanımı ile olduğu gözlenmiştir. Fitria ve diğ. (2019), buğday samanının %0,5 (w/w) seyreltik asit ile 160°C- 30 dk boyunca seyreltik asit ön işlemine tabii tutmuşlardır ve bu çalışmada optimum ön işlem koşulu olarak seçilmiştir. Bu işlem sonucunda buğday samanından şeker geri kazanımı 0,239-0,401 g/g ham biyokütle arasında değiştiği belirtilmekte ve buğday samanındaki yüksek lignin içeriğinin şeker verimini düşürdüğü görülmüştür. An ve diğ., (2018) çalışmalarında mısır koçanını %1'lik HCl çözeltisiyle (ağırlıkça) 40dk süreyle 120°C'de ön işleme tabii tutmuştur. Bu ön işlemde ksilanın %82,8'i geri kazanılmıştır.

3.4.2. Alkali ön işlem

Alkali ön işlem, ligninin uzaklaştırılmasında etkili yöntemlerden biridir (Dheeran ve Reddy, 2018). Alkali ön işlem lignin ve karbonhidrat polimerleri ile bağlarını (C-C, aril eter, ester bağı) kırar ve ligninin yapısını bozar (Saratale ve Oh, 2015). Ayrıca selülozun kristalliğinin azaltılmasında ve hemiselülozun hidrolizinde de önemli rol oynar (Tu ve Hallett, 2019). Bu ön işlemde sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve amonyak (NH_3) yaygın olarak

kullanılır (Nashiruddin ve diğ., 2020). Bu ön işlemde çalışma koşulu, 100-200°C arasında 10-90 dk gibi kısa süreli %2-7 arasında alkali konsantrasyonu veya 50-100°C arasında birkaç saat boyunca %0-2 alkali konsantrasyonu olabilir (Zhao ve diğ., 2022). Seyreltik asit ön işlemiyle karşılaştırıldığında alkali ön işlem daha düşük sıcaklık ve basınç gerektirirken aynı zamanda karmaşık reaktörlere gerek duyulmaması ve alkalinin yeniden kullanılmasına izin vermesi gibi bazı pratik operasyonel avantajlara sahiptir (Hu ve Ragauskas, 2012). Amonyak ön işlemine tabi tutulmuş tüm malzemeler, tüm alkali ön işlem arasında en yüksek lignin içeriğine sahiptir (Bali ve diğ., 2014).

Zhu ve diğ., (2010) yaptıkları çalışmada, NaOH konsantrasyonu %1'den %7,5'e yükseldiğinde lignin bozulması %9,1'den %46,2'ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Alkali ön işlemin verimliliği substrata ve işlem şartlarına bağlı olarak değişir. Genel olarak alkali ön işlemi, sert ağaç, otsu bitkiler düşük lignin içeriğine sahip ve tarımsal kalıntılarda, yüksek lignin içeriğine sahip yumuşak ağaçlara göre daha etkilidir (Zheng ve diğ., 2009). Zhao ve diğ. (2009), yaptıkları çalışmada şeker kamışı küspesine; %10'luk NaOH ile, 90°C sıcaklıkta 90 dakika boyunca alkali ön işleme tabi tutmuştur, bu ön işlem sonucunda lignin %48,6 oranında uzaklaştırılmış ve katı veriminin %72,4 olduğu toplam glukoz veriminin %15,1 olduğu belirtmişlerdir. Gao ve diğ. (2013) çalışmalarında şeker kamışı küspesine alkali ön işlem uygulamışlardır. Çalışma koşulları %1 NaOH, 80°C ve 60 dakika olup bu ön işlem sonucunda lignin ve hemiselülozun sırasıyla %78 ve %24,9 oranında uzaklaştırıldığı, glukanın %92,2 geri kazanıldığı ve katı verimin % 42,5 olduğunu göstermişlerdir. Ying ve diğ., (2014) yaptıkları çalışmada palm yağı boş meyve demetinin (palm Empty fruit bunch (OPEFB)), %2 v/v NaOH, 120°C'de ve 60 dakika ön işleme tabi tutulmuştur. Ön işlem sonrasında katı veriminin %53,8 olduğu ve fraksiyondan lignin ve hemiselülozun sırasıyla %13,4 ve %39'unu uzaklaştırıldığı tespit edilmiştir.

3.4.3. Derin ötektik çözücülerle ön işlem

Derin ötektik çözücüler (DES) sentez ve geri dönüştürülmesi sırasında herhangi bir ek organik çözücüye ihtiyaç duymadan umut verici bir kimyasal ön işlemdir (Wang ve diğ., 2021a; Sharma ve diğ., 2024). İki veya üç iyonik bileşiğin kendi kendine birleşerek ötektik birleşik oluşur. Metal halojenürler, dörtlü amonyum halojenür tuzu gibi hidrojen bağı alıcısı ve amino asitler, aminler, karbonhidratlar ve karboksilik

asitler gibi hidrojen bağı donörü olmak üzere iki ana bölümden oluşmaktadır. Hammaddeyi ve DES'i karıştırırken makromoleküler yapıyı tahrip edebilir ve bu nedenle karbonhidratlar ile lignin arasındaki bağları parçalayarak lignin bileşenlerini çözer ve selülozu mikro/nanofibrillere dönüştürmektedir (Liu ve diğ., 2024). En yaygın olarak kullanılan DES'ler üre, gliserol, polioller, ve karboksilik asitlerle birlikte kolin klorürdür (ChCl). Biyorafineri, gıda üretimi gibi birçok alanda kullanılmaktadır. DES ön işlemi iyonik sıvı ön işlemine göre maliyeti yaklaşık %20 daha azdır (Zhang ve diğ., 2021). DES'in toksik olmaması, geniş sıvı aralığına sahip olması, biyolojik olarak parçalanabilir olması, düşük uçuculuğa sahip olması gibi avantajlardan dolayı iyonik sıvılar ön işlemine göre iyi bir alternatif yöntemdir (Kim ve diğ., 2018). DES'lerdeki -OH gruplarının varlığı selüloz ile güçlü H- bağı oluşturur ve selüloz sistemini stabilize eder (Dharmaraja ve diğ., 2023).

3.4.4. İyonik sıvılar ön işlemi

Hem anyon hem katyon içeren iyonik sıvılar 100˚C'nin altındaki sıcaklıklarda sıvı halde bulunan tuz karışımlarıdır (Bhatia ve diğ., 2020). İyonik sıvıların lignoselülozik biyokütledeki ana rolü selüloz ve ligninin kabarıp şişmesini (swelling) ve daha sonra ise çözünmesini sağlamaktadır (Jędrzejczyk ve diğ., 2019). İyonik sıvılarla yapılan ön işlemle kristalli selülozdaki hidrojen bağları kırılır ve lignindeki π-π ve n-π etkileşimleriyle lignin çözünür (Usmani ve diğ., 2020). Lignoselülozik biyokütlenin iyonik bir sıvının içinde ne kadar verimli bir şekilde çözülebileceği biyokütlenin yapısı ve bileşiminin yanısıra iyonik sıvının yapısı ve bileşimi dahil olmak üzere çeşitli faktörlere bağlıdır. Aynı zamanda karbonhidrat-lignin yapılarının ne ölçüde parçalanabileceği ön işlemin çalışma koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Amini ve diğ., 2021). Klorür (Roy ve diğ., 2023), bromür, fosfat, sülfonat ve asetat gibi anyonlar lignoselülozik biyokütleyi çözmek için en etkili olanlarıdır (Sayyed ve diğ., 2019). İyonik sıvılardaki yük türlerin biyokütle ile etkileşime geçtiği yapılar, biyokütlenin yapısı (hemiselüloz, selüloz ve lignin), ve ek olarak elektron alıcı/verici olarak anyon ve katyonların spesifik kombinasyonuna bağlıdır (Amini ve diğ., 2021). İmidazolyum temelli iyonik sıvılar, lignin için oldukça etkili bir çözücüdür ve imidazolyuma ek olarak piridinyum selülozu çözmek için etkili bir çözücüdür (Moyer ve diğ.,2018; Amini ve diğ., 2021).

3.4.5. Organosolv ön işlem

Organosolv işlemi, katalizörlü veya katalizörsüz 100-250°C sıcaklıklarda 30-60 dakika boyunca organik çözücüler kullanılarak delignifikasyon işleminin gerçekleştiği bir yöntemdir. Genellikle biyokütle parçacık boyutu 15mm'nin ve katı:sıvı oranı ağırlıkça %10'un altındadır (Rabelo ve diğ., 2023). Organosolv ön işleminde etanol (Meng ve diğ., 2020), metanol (Sun ve diğ., 2022) gibi düşük kaynama noktasına sahip çözücüler, gliserol (Song ve diğ., 2023), etilen glikol (Wei ve diğ., 2021), gamma valerolakton (Trevorah ve diğ., 2020) gibi yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler, formik asit, laktik asit ve asetik asit gibi organik asitler (Liu ve diğ., 2022a), aseton, n-bütanol, n-propanol (Vaidya ve diğ., 2022), tetrahidrofuran (THF) ve 2-metiltetrahidrofuran (2-MTHF) (Xu ve diğ., 2023) gibi çok çeşitli çözücüler kullanılabilmektedir. Kaynama noktası düşük olan çözücüler ve ketonlar, iyi glikoz ve lignin geri kazanım verimi sağlar. Organik asitler lignin verimini arttırırken selülozun verimini düşürebilmektedir. Yüksek kaynama noktalı çözücüler daha yüksek sıcaklık gerektirir ve inhibitör üretimine yol açmaktadır.

Lignoselülozik biyokütlenin fraksiyonlanması ve bu fraksiyonların saflıkları organosolv işleminin koşullarına bağlıdır (Zhang ve diğ., 2020; Rabelo ve diğ., 2023; Zhang ve diğ., 2021; Mesa ve diğ., 2011). Organosolv yönteminde çözücü türü ve konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık, katı/sıvı oranı prosese etkileyen temel parametrelerdir. Ek olarak katalizör tipi ve konsantrasyonu, partikül boyutu ve basınç da etkileyen diğer parametrelerdir. Tablo 3.2'de 2019 yılı itibariyle yapılan organosolv ön işlemleri sunulmuştur. Biyokütle türü ve miktarı, çözücü türü ve konsantrasyonu, kataliz türü ve konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık ve katı/sıvı oranı gibi çeşitli parametreler ön işlem sonuçlarını etkilediği ve farklılık gösterdiği görülmektedir.

Selüloz ve lignini daha etkin bir şekilde kullanabilmek için organosolv ön işlemi diğer ön işlem yöntemlerine göre bir adım daha öne çıkmaktadır. Çünkü organosolv delignifikasyonu, lignoselülozük biyokütledeki lignin ve hemiselüloz arasındaki bağları etkin bir şekilde kırdığı için yüksek lignin içeriğine sahip olan lignoselülozik biyokütleler için önemli bir ön işlemdir (Mood ve diğ., 2013). Ön işlemler arasında organosolv delignifikasyonu, yüksek saflıkta lignin geri kazanılmasını sağlarken selülozda da çok az bozunma meydana gelmektedir (Rabelo ve diğ., 2023). Proses sürecinde lignin ve hemiselüloz genellikle sıvı fazda çözünmekte ve yüksek saflıkta

bir katı selüloz fraksiyonu geride kalmaktadır. Ligninin lignoselülozik biyokütleden uzaklaştırılması ve hemiselülozun çözünmesi, selülozun yüzey alanında ve gözenek hacminde bir artışa neden olur, böylece selülozu da enzimatik hidroliz için daha erişilebilir hale getirmektedir (Yiin ve diğ., 2021). Ayrıca organosolv yöntemi biyokütle içindeki inorganik yapıları çözdüğü için elde edilen lignin ve selülozik küspenin kül içeriği kendisini oluşturan biyokütlenin kül içeriğinden daha düşüktür.

Yapılan çalışmalar genellikle basınçlı koşullar altında gerçekleşmiştir. Fakat yüksek basınçlı sistemlerin maliyeti ve yüksek basınç riski düşük kaynama noktalı çözücülerin kullanımını sınırlamaktadır. Oysa ki yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler (etilen glikol (EG), (GVL) gliserol gibi) daha hafif koşullarda, basınçlı reaktörlere ihtiyaç duyulmadan kullanılabilir. Ayrıca literatürde yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerle delignifikasyon incelense de ligninin çöktürülmesi ve geri kazanılması nadiren incelenmiştir. EG ve GVL çözücülerinin kaynama noktaları sırasıyla 198˚C ve 205˚C gibi yüksek kaynama noktasına sahip olduğu için atmosferik koşullar altında çalışmaya uygundur. Hem EG hem de GVL birçok çözücüden daha yüksek lignin çözünürlüğüne sahip olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca hem EG hem de GVL yeşil çözücü oldukları sürdürülebilir ekonomiye katkı sağlayacaktır. Literatüre göre fosforik asit (FA) ve asetik asit (AA) katalizörleri EG ve GVL çözücüleri ile hiç denenmemiştir. Ayrıca bu çözücülerle sodyum hidroksit (NaOH) katalizörü atmosferik koşullar altında hiç denenmemiştir. Bu nedenle elde edilecek sonuçlar organosolv çalışmalarına, biyorafinasyon yöntemlerine ve biyoekonomiye önemli katkı sağlayacaktır. Lignin ve selüloz birçok farklı alanda kullanılabilmektedir. Bir sonraki bölümde lignin ve selülozun hangi alanlarda kullanılabileceği ile ilgili bilgiler vermektedir.

Tablo 3.2. Organosolv ön işlemlerinin 2019 yılı itibari ile yapılan literatür katkıları, ön işlem koşulları, lignin ve hemiselüloz uzaklaştırılması, selüloz geri kazanımı

Biyokütle	Çözücü	Çözücü miktarı (%)	Katalizör	Kataliz miktarı	Katı:sıvı oranı	Sıcaklık (°C)	Reaksiyon süresi (dk)	Lignin uzaklaştırılması (%)	Selüloz kalıntısı (%)	Hemiselülozun uzaklaştırılması (%)	Katı verimi (%)	Referanslar
Bambu tozu	1, 4-butanediol	100	-	-	1:10	190	90	93.1	75.7	50.3	46.53	Zhang ve diğ., 2020
Vine shoots (Asma sürgünleri)	1-Butanol	52	H_2SO_4	2%	1:10	190	20	67.8	75	90		Rivas ve diğ., 2021
Buğday samanı	2-MeTHF	50	Oxalic asit	3.2 wt%	1:10	180	60	49.3	78.2	-	-	Viola ve diğ., 2021
Hybrid Pennisetum	Aseton	100	H_2SO_4	0.05mol/L	1:12	100	120	32.8	90.4	47.8	65.4	Tan ve diğ., 2019
Şeker kamışı küspesi	EG	90	NaOH	0.005mol/L	1:10	150	60	90.9	91	28.8	61.5	Wei ve diğ., 2021
Şeker kamışı küspesi	EG	90	HCl	0.005mol/L	1:10	150	60	67.1	80.5	99.3	44.5	Wei ve diğ., 2021
Çam odunu	EG	400	H_2SO_4	2%	-	140	120	77	84.7	-	-	De Santi ve diğ., 2020
Meyve salkımı (fruit bunch)	EG	50	NaOH	3%	1:10	80	45	75.1	90.4	81.5	-	Chin ve diğ., 2021
Şeker kamışı küspesi	EG	90	HCl	1%	1:20	120	75	61.2	74.4	83.5	54.1	Ling ve diğ., 2022

Pirinç samanı	EG	90	$AlCl_3$	55mM veya 0.055 mol/L	1:20	150	30	88	100	90	43.83	Tang ve diğ., 2019
Hybrid Pennisetum	EtOH	100	H_2SO_4	0.05mol/L	1:12	100	120	37.6	93.4	53.5	67.9	Tan ve diğ., 2019
Çin Kızılçamı	EtOH	80	H_2SO_4	75mM	1:10	150	60	33.1	91.4	72.13		Xu ve diğ., 2023
Çin Kızılçamı	EtOH	80	H_2SO_4	25mM	1:10	170	60	52.6	89.3	-		Xu ve diğ., 2023
Şeker kamışı	EtOH	50	H_2SO_4	20%	1:10	160	30	71.2	84	87		Schmatz ve diğ., 2023
Kayın ağacı talaşı	EtOH	50	O_2 (1.6MPa)	100%	1:10	175	120	95,6	99.9	63.1		Kalogiannis ve diğ., 2020
Poplar wood (Populus trichocarpa deltoides)	EtOH	60	H_2SO_4	%1.25 (w/w)	-	180	60	84	-	>90		Meng ve diğ., 2020
Kavak (Poplar)	EtOH	60	$AlCl_3$	25mM	1:10	180	10	57.8	89.9	80.3	59.2	Huang ve diğ., 2022
Buğday samanı	EtOH	50	Asetik asit	50mM	1:10	190	120	61.8	92.4	60	62.8	Carvalheiro ve diğ., 2022
Kara Ladin talaşı	EtOH	70	FeCl3.6H2O	5%	1:10	180	90	74	75	-	-	Parot ve diğ., 2022
Pirinç samanı	Gliserol	90	FeCl3	0,06mol/L	1:20	150	20	71.9	94,9	85.8	46.1	Tang ve diğ., 2020
Talaş	Gliserol	100	NaOH	0.8g	1:10	170	120	%42 (lignin verimi)		-		Başakçılardan Kabakcı ve Tanış, 2020

Pirinç samanı	Gliserol	100	-	-	1:10	230	10	73.6	79.5	80.8	53.51	Gabhane ve diğ., 2020
Şeker kamışı	Gliserol	75	H_2SO_4	0.72% wt	1:10	110	180	53	88,9	81	60.7	Hassanpour ve diğ., 2020
Mısır koçanı	Gliserol	100	-	-	1:10	170	60	-	-	-	70.3	Jiang ve diğ., 2019
Şeker kamışı küspesi	Gliserol	100	H_2SO_4	0.06%	1:10	200	15	52	98	82	55	Pascal ve diğ., 2019
Leucaena leucocephala odunu	Gliserol	90	H_2SO_4	1.98%	1:10	124.5	208	55.12	86.77	83.67	59	Singhal et al., 2018
Ladin talaşı	Gliserol	50	NaOH	4%	1:10	130	60	76.3	67.7	-	60.6	Alves-Ferreira ve diğ., 2021
Çin Kızılçamı	GVL	80	H_2SO_4	75mM	1:10	150	60	87.15	82.9	93.6		Xu ve diğ., 2023
Çin Kızılçamı	GVL	80	H_2SO_4	25mM	1:10	170	60	93,6	76.5	-		Xu ve diğ., 2023
Kavak odunu	GVL	80	H_2SO_4	% 0.5 (w/w)	-	120	120	52	-	>70		Meng ve diğ., 2020
Okaliptüs obliqua talaşı	GVL	56	H_2SO_4	50mM	1:10	167	10	75.6	88.3	-	-	Trevorah ve diğ., 2020
Ladin	GVL	80	H_2SO_4	5 mM	1:10	210	60	63.9	40.5	-	35	Momayez ve diğ., 2022
Yabani enginar	GVL	37.5	H_2SO_4	1.96 wt%	1:10	150	30	80	92.8	100	-	Gelosia ve diğ., 2020
Yabani enginar	GVL	60	H_2SO_4	1.96 wt%	1:10	160	30	91.4	79.71	-	-	Giannoni ve diğ., 2021

Mısır sapı	GVL	25	NaCl	20%	1:20	170	120	86.6	85.6	96.4		Luo ve diğ., 2022
Hybrid Pennisetum	GVL	100	H_2SO_4	0.05mol/L	1:12	100	120	50.3	90.9	43.4	65.3	Tan ve diğ., 2019
Mısır koçanı	Metanol	65	NaOH	2%wt	1:20	80	90	86,7	77.8	-		Zhong ve diğ., 2021
Şeker kamışı	Metanol	100	CH_3ONa	5% wt	1:10	180	30	97.1	75.8			Weerasai ve diğ., 2021
Şeker kamışı küspesi	Su	100	NaOH	0.005mol/L	1:10	150	60	68.1	92.8	25.2	69.1	Wei ve diğ., 2021
Çin Kızılçamı	THF	80	H_2SO_4	75mM	1:10	150	60	44,85	87.2	85.57		Xu ve diğ., 2023
Çin Kızılçamı	THF	80	H_2SO_4	25mM	1:10	170	60	70.36	87.2	-		Xu ve diğ., 2023
Mısır sapı (corn stover)	THF	60	-	-	1:20	200	60	87.3	77.8	79.8	44.8	Zhao ve diğ., 2022
Pirinç samanı	THF	60	-	-	1:20	200	60	62.9	73.2	79.9	44.7	Zhao ve diğ., 2022
Sorgum samanı	THF	60	-	-	1:20	200	60	92.8	84.3	88.8	36.5	Zhao ve diğ., 2022
Buğday samanı	THF	60	-	-	1:20	200	60	81.4	61.7	86.1	35.7	Zhao ve diğ., 2022
Kavak odunu	THF	50	H_2SO_4	% 0.5 (w/w)	-	160	15	85	-	>90		Meng ve diğ., 2020
Hybrid Pennisetum	THF	100	H_2SO_4	0.05mol/L	1:12	100	120	46.8	92.3	51.2	64.1	Tan ve diğ., 2019

EG: Etilen glikol, EtOH: Etanol, 2-MeTHF: 2-methyltetrahydrofuran, THF: Tetrahydrofuran

4. MATERYAL METOT

4.1. Materyal

Deneysel çalışmada lignoselülozik biyokütle kaynağı olarak fındık kabuğu ve ladin odun talaşı kullanılmıştır. Fındık kabuğu Of, Trabzon'dan (Karadeniz bölgesi) ve ladin talaşı Bursa'da (Marmara Bölgesi) bir odun işletmeciliğinden temin edilmiştir. Numuneler 250 μm'den (60 mesh) küçük olacak şekilde elenmiştir. Elekten geçirilen lignoselülozik biyokütleler deneyden önce 105°C'de 24 saat boyunca etüv içerisinde tutularak nemi giderilmiştir. Etilen glikol (EG) (Extra pure, TK.010101.05001 Tekkim), γ-valerolakton (GVL) (BioRenewable, ≥99.9%, SigmaAldrich ReagentPlus®), fosforik asit (FA) (%85, Merck), asetik asit (AA) (%100, Merck), sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) ve sülfürik asit (H_2SO_4) (95-97%, Sigma-Aldrich) alındığı şekliyle saflaştırılmadan kullanılmıştır.

4.2. Metot

4.2.1. Organosolv delignifikasyonu: Fındık kabuğu

Fındık kabuğuna yapılan delignifikasyonda EG ve GVL sistemlerinin performanslarını karşılaştırabilmek için delignifikasyon şartları aynı tutulmuştur. Delignifikasyon için şartlar belirlenirken Tablo 3.1'de verilen çalışmalardan elde edilen sonuçlar dikkate alınmıştır. 10g kuru fındık kabuğu talaşı, 160mL çözücü (EG veya GVL), 40ml saf su, 10ml katalizör (AA veya FA) kullanılarak geri akış kondansatörü ve bir termokupl ile donatılmış iki boyunlu cam reaktörde karıştırılmıştır. Karışım 130°C'de 60 dakika boyunca sürekli olarak karıştırılmıştır. İşlem sonunda selülozca zengin küspe sıvıdan ayrılarak 55°C'deki sıcak su ile yıkanmıştır ve daha sonra 105°C'de 24 saat fırında kurutulmuştur. Lignin çöktürülmesi için süzüntü saf su ile 1L'ye kadar (55°C'de) seyreltilmiştir ve 0,1M H_2SO_4 kullanılarak pH 2-2,5'a düşürülmüştür. Çöktürmeden sonra lignin santrifüjleme ile ayrılmıştır, saf su ile yıkanmıştır ve kurutulmuştur. Tüm organosolv delignifikasyon ön işlemi üç kez tekrar edilmiştir.

Fındık kabuğunun organosolv işleminde fraksiyonlara ait isimlendirmeler şu şekildedir: etilen glikol-fosforik asit sisteminden elde edilen selülozca zengin küspe ve lignin, EGFAP ve EGFAL; etilen glikol-asetik asit sisteminden elde edilen

selülozca zengin küspe ve lignin, EGAAP ve EGAAL; γ-valerolakton-fosforik asit sisteminden elde edilen selülozca zengin küspe ve lignin, GVLFAP ve GVLFAL; γ-valerolakton-asetik asit sisteminden elde edilen selülozca zengin küspe ve lignin, GVLAAP ve GVLAAL.

4.2.2. Organosolv delignifikasyonu: Ladin talaşı

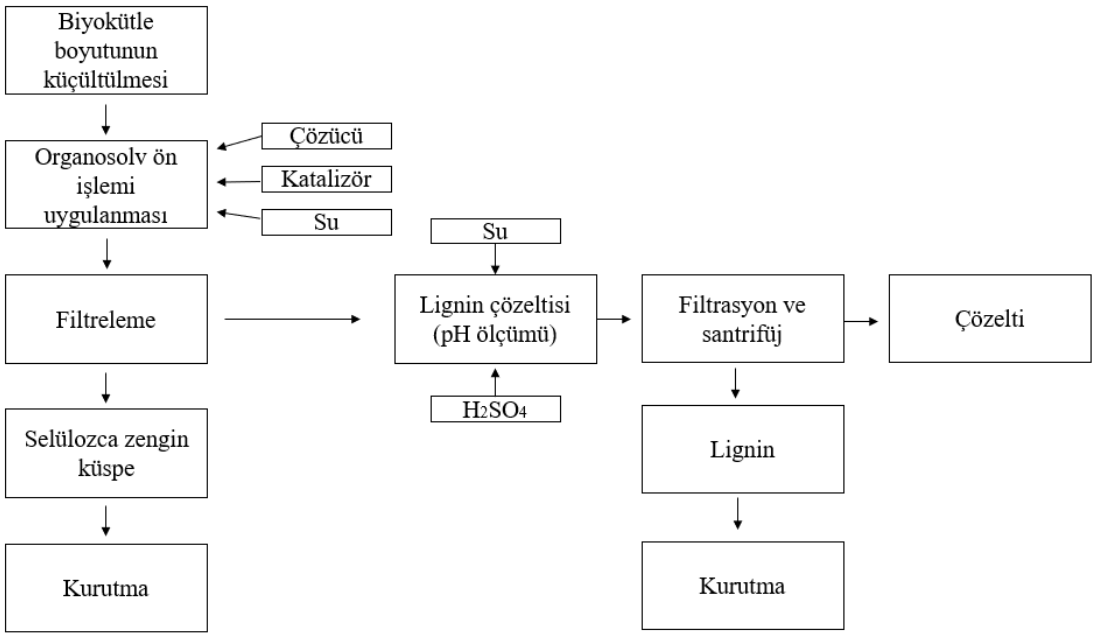
Ladin talaşının delignifikasyonunda beş farklı durum dikkate alınmıştır:

1. Düşük asit konsantrasyonu (çözeltideki H_3PO_4 konsantrasyonu 0,03M ve 0,045M)
2. Yüksek asit konsantrasyonu (fındık kabuğunun delignifikasyonunda denenen şartlar) (çözeltideki H_3PO_4 konsantrasyonu 0,7M)
3. Susuz GVL-FA sistemi (çözeltideki H_3PO_4 konsantrasyonu 0,36M)
4. Reaksiyon süresinin EG-FA sisteminin verimine etkisi (çözeltideki H_3PO_4 konsantrasyonu 0,7M; reaksiyon süresi: 60,90 ve 120 dk)
5. Bazik katalizörle EG delignifikasyonu (Katalizör olarak 0,4 g NaOH kullanılmıştır. EG:su oranı 80:20 (v/v), reaksiyon sıcaklığı: 130 °C, çözelti:biyokütle oranı 100:10 (v/w))

10g kuru ladin odun talaşı yukarıda belirtilmiş katalizör şartlarında organosolv işlemine tabi tutulmuştur. İşlem atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 130°C'de sabit tutulmuş olup, reaksiyon süresi 60 dakikadır.

Organosolv işlemi sonrasında selülozca zengin küspe likörden ayrılarak 55°C'deki sıcak su ile yıkanmıştır ve daha sonra 105°C'de 24 saat fırında kurutulmuştur. Ligninin çözündüğü çözeltide, ligninin çökeltilmesi için saf su ile 1L'ye kadar (55°C'de) seyretilmiştir. Lignin çözeltisinin pH seviyesi ölçülmüştür ve pH'ın yüksek olduğu durumlarda lignini çöktürmek için 0,1M H_2SO_4 kullanılarak pH 2-2,5'a düşürülmüştür. Çöktürmeden sonra lignin santrifüjlenerek ayrılmıştır, daha sonra saf su ile yıkanmıştır. 105°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Tüm organosolv delignifikasyon ön işlemi iki kez tekrar edilmiştir. Ladin talaşının organosolv işleminde fraksiyonlara ait isimlendirmeler şu şekildedir: etilen glikol-fosforik asit sisteminden elde edilen selülozca zengin küspe ve lignin, EGFAP ve EGFAL; γ-

valerolakton-fosforik asit sisteminden elde edilen selülozca zengin küspe ve lignin, GVLFAP ve GVLFAL.



Şekil 4.1 Organosolv ön işlemi örnek diyagramı

Her bir organosolv çözücü-katalizör sisteminin verimliliği, delignifikasyon verimi (DV) ve lignin geri kazanımı olarak değerlendirilmiştir. Delignifikasyon verimi (%) Denklem 7.1'de verilmiştir:

$$DV = \frac{Biyokütledeki\ lignin\ içeriği\ (g\ lignin) - selülozca\ zengin\ küspedeki\ \ lignin\ (g\ lignin)}{Biyokütledeki\ lignin\ içeriği(\ g\ lignin)} x100 \quad (7.1)$$

Lignin geri kazanımı (%) Denklem 7.2'de verilmiştir:

$$Lignin\ geri\ kazanımı(\%) = \frac{Lignin\ çökeltisi\ (g\ lignin)}{Biyokütlenin\ lignin\ içeriği\ (g\ lignin)}\ x\ 100 \quad (7.2)$$

4.3. Analizler

Hammaddelerin içerdiği nem miktarı ASTM E871-82 (ASTM, 2013a), uçucu miktarı ASTM E872-82 (ASTM, 2013b), kül miktarı ASTM E1755-01 (ASTM, 2015a) yöntemleriyle termogravimetrik analiz (Seiko, TG/DTA 6300) yapılarak tespit edilmiştir. Numunelerin sabit karbon içeriği ise nem, uçucu madde miktarı ve kül içeriğinin toplamı 100'den çıkarılarak belirlenmiştir.

Ham numune olan fındık kabuğu, ladin talaşı ve organosolv delignifikasyonu işleminden geçmiş selülozca zengin küspelerin elementel analizi LECO CHNS 628 analizörüyle ile yapılmıştır. Elementel analizde karbon(C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) içeriği belirlenmiştir.

Fındık kabuğu ve ladin odunu talaşının klason lignin içeriği TAPPI Test Method T 222 om-02 – Acid – Insoluble Lignin in Wood and Pulp metoduyla belirlenmiştir. 1 g ekstraktifi alınmış ladin odunu talaşı, %72'lik sülfirik asit çözeltisi 30mL alınarak karışımm hava almayacak şekilde 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra 270mL saf su ile seyreltilmekte ve 1 saat boyunca kaynatma işlemi yapılmaktadır. Filtre kağıdı ile filtrasyonlanan katı faz sülfat iyonlarından ayrılana kadar saf su (55°C) ile yıkanır. Sülfat iyonlarından ayrılan numune etüvde 105°C'de 24 saat boyunca kurutulmuştur.

Fındık kabuğu ve ladin odunu talaşının ekstraktif içeriği ASTM E1690–08 (Standard Test Method for Determination of Ethanol Extractives in Biomass) metoduyla belirlenmiştir. Analizde çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Nemi alınmış 5g biyokütle 350 mL etanol ile 90°C'de 2 saat süreyle Soxhlet ekstraktöründe ekstrakte edilmiştir. İşlemden sonra numune kurutulmuştur ve kurutulan numunelerin tartımı yapılmıştır; başlangıç ve son kütle arasındaki farklaladin odun talaşının içerdiği ekstraktif madde içeriği hesaplanmıştır (ASTM, 2016).

Fourier Dönüşüm Infrared Spektroskopisi (FT-IR) temel olarak moleküllerdeki bağların titreşim frekansını ölçer. FT-IR analizleri için Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı kullanılmıştır. Numuneler 400-4000cm^{-1} aralığında taranmıştır. FT-IR bant aralıkları ve tanımlamaları Tablo 4.1'den alınmıştır.

Tablo 4.1. Selüloz ve ligninlerin FT-IR bant aralıkları ve tanımlanması (Ferrer ve diğ., 2016; Chen ve diğ., 2015; Salim ve diğ., 2021; Volli ve diğ., 2021a; de Oliveira Brotto ve diğ., 2023)

Bant tanımlanması	Dalga boyu aralığı (cm^{-1})
Selüloz ve lignindeki O-H titreşimi	3460–3412
Lignin ve selülozdaki metil ve metilen gruplarında -CH titreşimi	3000-2842
Lignin ve selülozdaki metil ve metilen gruplarında -CH titreşimi	3000-2842

C-O bağları titreşimi	2343-2364
Lignindeki konjuge olmayan karbonil, ester ve keton gruplarının C=O titreşimi	1738-1709
Lignindeki aromatik iskeletlerin gerilmesi C-O	1605-1593
Lignindeki aromatik iskelet titreşimleri	1515-1505
Lignindeki C-H deformasyonu (-CH3, -CH2)	1470-1445
Selülozdaki CH_2 bükülmesi	1430-1428
Lignindeki düzlem deformasyonlarda C-H birleşenlerin aromatik iskelet titreşimleri	1428-1422
Selülozdaki C-H deformasyonu	1370–1365
Selülozdaki O-H bükülmesi	1335
Lignindeki yoğunlaştırılmış S ve G birimleri	1330–1325
Selülozdaki CH_2 dalgalanması	1315
Lignindeki G zincirlerinde C ve O titreşimleri	1270-1266
Selülozdaki C–C, C–O, C=O gerilmesi;	1245
Lignindeki C-C, C-O ve C=O titreşimleri	1233-1214
Lignindeki konjuge ester gruplarında C-O titreşimleri	1166-1169
Selülozdaki asimetrik C-O-C köprüsünün gerilmesi	1169-1160
Lignindeki S birimindeki aromatik gruplarının C-H deformasyonu	1140
Selülozdaki anhidroglikoz halkası ve lignindeki S biriminin aromatik C-H deformasyonu	1110
Alifatik eterler ve ikincil alkollerde C-O deformasyonu	1086
Selülozdaki C–O–C halkası iskelet titreşimi	
-HC=CH- birimleri deformasyonu	990-966
Aromatik zincirlerde C-H düzlem dışı	925-915
Selülozdaki β-glikosidik bağların tipik özelliği olan halka titreşimleri ve O-H bükülmesi ile glikozidik C-H deformasyonu	903-895
Lignindeki C-H deformasyon titreşimi	895-885
Lignindeki C-H G birimlerinde düzlem dışında	858-853
Lignindeki S birimlerinde düzlemsel bükülmenin dışında C-H	843-834
Lignindeki G birimlerinde düzlemsel bükülmenin dışında C-H	832-817

Eş zamanlı termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetre (TGA/DSC) bir numunenin ağırlık değişimini termogravimetrik (TGA) olarak ve numune üzerinde

ortamdan belirli sıcaklığa kadar diferansiyel ısı akışının (DSC) eş zamanlı olarak ölçümüne odaklanır. Numunelerin TGA/DSC analizi TA Instruments SDT Q600 cihazıyla yapılmıştır. Analizler, 25°C-800°C aralığında 15°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır.

Piroliz Gaz Kromatografisi ve Kütle Spektrometresi (Py-GC/MS) ise, gaz kromatografisinde karışımdaki maddeler/malzemeler birbirlerinden ayrıldıktan sonra iyonlaştırılır ve karşımdaki maddelerin kütlelerine bağlı olarak bileşenler kütle spektrometresinde belirtilir. Hızlı piroliz analizleri, bir GC/MS'ye (Shimadzu/QP 2010 Ultra) bağlanan bir pirolizörde (Frontier/PY2020is) gerçekleştirilmiştir. Her hızlı piroliz, 600 °C'de (ısıtma hızı: 10 °C/ms) 15 saniyelik bekleme süresiyle gerçekleştirilmiştir. Piroliz ürünleri He (1 mL/dak) ile bir GC kılcal kolonuna (Teknokroma, 30 m x 0,25 mm x 0,25 m) temizlenmiştir. GC'nin fırın sıcaklığı, 40 °C'de 2 dakika tutuldu ve daha sonra 5 °C/dakika ısıtma hızıyla 200 °C'ye programlanmıştır ve orada 2 dakika tutulmuştur, daha sonra ısıtma hızıyla 280 °C'ye ısıtılmıştır 10°C/dak ve orada 2 dakika tutulmuştur. MS, m/z 30-600 amu kütle tarama aralığıyla 70 eV'de elektron darbeli iyonizasyonla çalıştırılmıştır. İyon kaynağı sıcaklığı ve fazlar arası sıcaklığı sırasıyla 230 °C ve 280 °C idi. Zirveler, GC/MS'de yapılandırılan NIST kütle spektral kütüphanesi tarafından belirlenmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. Fındık Kabuklarının ve Ladin Odun Talaşının Karakterizasyonu

Fındık kabuklarının ve ladin odun talaşının ekstraktif miktarı, lignin içeriği, yaklaşık ve elementel analizi Tablo 5.1'de verilmiştir. Fındık kabuğunun önemli miktarda karbon içerdiği ve lignin açısından zengin bir tarımsal atık olduğu görülmektedir. Lignin içeriği buğday samanı (Gao ve diğ., 2016), badem kabuğu (Ledesma ve diğ., 2018), çay atığı (Tiryaki ve diğ., 2014), bambu (Ma ve diğ., 2020), hintyağı (Mishra ve Mohanty, 2019) gibi birçok biyokütleden daha fazladır.

Tablo 5.1'e göre ladin odun talaşı, fındık kabuğuna göre daha az lignin miktarı ve karbon içeriğine sahiptir fakat ladin talaşı inek gübresi, sorgum, bambu, pirinç samanı, muz sapı, çimen gibi birçok biyokütleden daha fazla karbon içeriğine ve buğday samanı, şeker kamışı küspesi, mısır sapı, söğüt gibi birçok biyokütleden daha fazla lignin içeriğine sahiptir (Fajobi ve diğ., 2022). Hidrojen miktarı ladin odun talaşına kıyasla fındık kabuğunda daha fazladır. Her iki numunede kükürt içermemekte ve azot miktarı %1'in altındadır. Fındık kabuğu ladine göre daha fazla kül içermektedir.

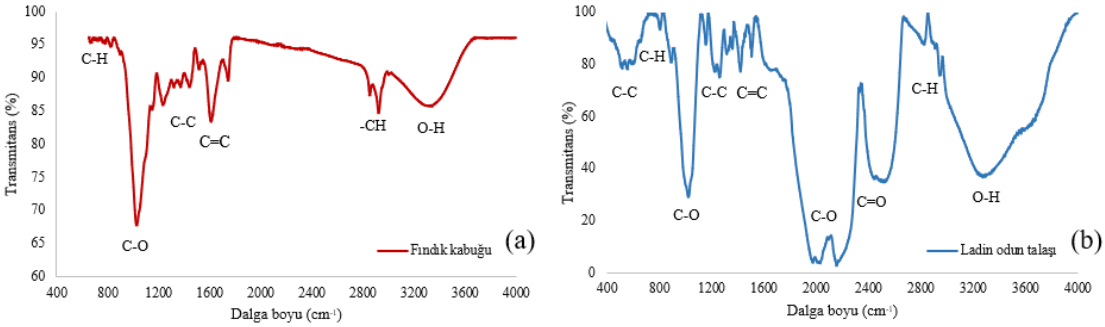
Tablo 5.1. Fındık kabuğu ve ladin odun talaşının ekstraktif içeriği, klason lignin miktarı, yaklaşık ve elementel analizi.

	Fındık Kabuğu	Ladin odun talaşı
Etanol ekstraktif (%, kb*)	14.16	6,39
Klason lignin (%, kb*)	41.4	27,33
Uçucu madde miktarı (%, kb*)	75.3	76.98
Sabit karbon içeriği (%, kb*)	21.4	12,67
Kül (%, kb*)	3,3	0,43
C (%, kb*)	48,98	47,57
H (%, kb*)	6,31	3,6
N (%, kb*)	0,64	0
S (%, kb*)	0	0

* kb:kuru baz

Fındık kabuğu ve ladin odun talaşı numunelerinin 400-4000cm^{-1} dalga boyu aralığındaki FT-IR spektrumları Şekil 5.1. (a) ve (b)'de gösterilmiştir. FT-IR bantların tanımlanmasında lignoselülozik biyokütle üzerine yayınlanmış çalışmalar kullanılmıştır. Fındık kabuğu ve ladin odun talaşının farklı yoğunluklarda pikler verdiği görülmektedir. Ladin talaşında 559cm^{-1}'de aromatik zincilerin C-C bağların

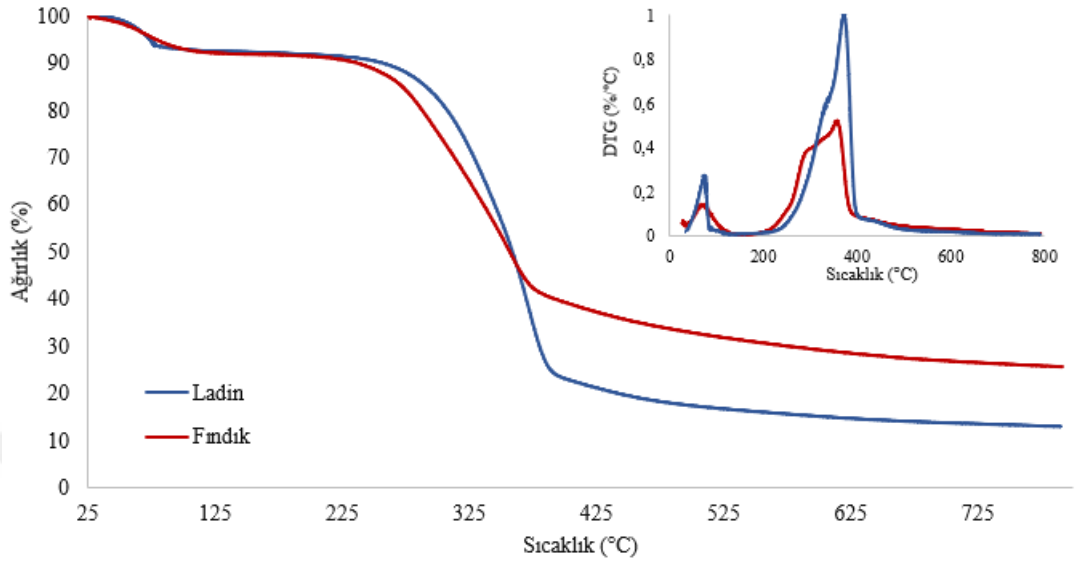
titreşimi görülmüştür. Hem fındık kabuğunda hem de ladin talaşında sırasıyla 1025cm^{-1} ve 1028cm^{-1} C-O titreşimleri görülmüştür. Ladin talaşında 1265cm^{-1} sadece yumuşak ağaçlarda görülen guaiasil aromatik metoksil gruplarındaki C-O titreşimleri, fındık kabuğunda 1231 cm^{-1} metoksil ve fenil propan birimlerinin aromatik C-O titreşimleri görülmektedir (Pushkin ve diğ., 2015; Park ve diğ., 2013; Ong ve diğ., 2021). Lignin ve karbonhidratların deformasyonu yani lignindeki aromatik halkaların ve selülozdaki C-H titreşimi ladin talaşında 1423cm^{-1}, fındık kabuğunda 1438cm^{-1}'de görülmüştür. Fındık kabuğu 1608cm^{-1} ve ladin odun talaşında 1508cm^{-1}'de ligninde bulunan C=C aromatiklerin ve iskelet titreşimleri görülmüştür. Karbondioksit bileşiklerin O=C=O grubunun esneme titreşimleri ladin odun talaşında 2029cm^{-1}'de görüşmüştür fakat fındık kabuğunda görülmemiştir. Fındık kabuğunda alkillerin C-H gerilme titreşimi ve metilen grubunun C-H asimetrik titreşimi sırasıyla 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1}'de, ladin odun talaşında ise 2947 cm^{-1} ve 2824 cm^{-1}'de gözlendi. Aromatik ve alifatik yapılardaki hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimi fındık kabuğunda 3318cm^{-1} ve ladin talaşında 3275cm^{-1}'de görülmüştür.



Şekil 5.1. Fındık kabuğu ve ladin talaşının FT-IR spektrumu

Şekil 5.2'de fındık kabuğu ve ladin talaşının termogravimetrik analiz eğrisi gösterilmiştir. Fındık kabuğu ve ladin talaşının termal bozunması 100°C'nin altında nem ve hafif gazların (CO, CO_2 gibi) uzaklaştırılmasıyla başlamıştır. Bu kademede fındık kabuğu ve ladin talaşının kütle kayıpları sırasıyla %6,5 ve %6,3'tür. Ana kütle kaybı 150-600°C arasında meydana gelmiştir ve burada hemiselüloz, selüloz ve ligninin termal degradasyonu gerçekleşmiştir. Kütle kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}) fındık kabuğu için 356,3°C, ladin talaşı için 371,62°C'dir. 25°C- 800°C arasında fındık kabuğu %74,2 ve ladin talaşı %86,9 oranında termal bozunmaya

uğramıştır. Ladin talaşı fındık kabuğuna göre daha stabil fakat daha reaktif bir malzemedir. Fındık kabuğunda kok miktarı ladin talaşına göre daha fazladır.

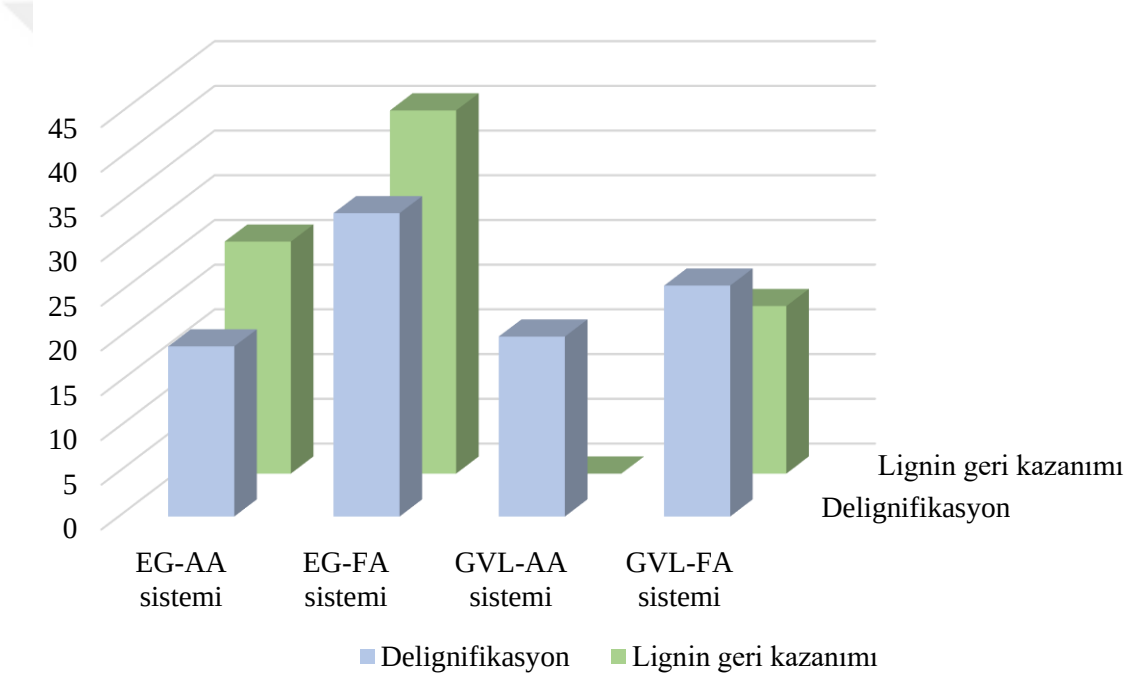


Şekil 5.2. Fındık kabuğu ve ladin talaşının termogravimetrik analizi

5.2. Fındık Kabuğunun Delignifikasyonu ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu

EGAA, EGFA, GVLAA ve GVLFA çözücü- katalizör sistemlerinin delignifikasyon verimleri ve lignin geri kazanım oranları Şekil 5.3'de gösterilmiştir. Çözücü ve katalizör çiftlerinin etkinliğini karşılaştırmak için tüm organosolv işlemleri sabit sıcaklıkta ve aynı reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Lignin çöktürme prosedürleri tüm sistemler için aynıdır. En yüksek delignifikasyon verimi (%33,9) EG-FA sisteminde görülmüştür. Bu sistemi, %25,8 delignifikasyon verimi ile GVL-FA sistemi takip etmiştir. EGAA ve GVLAA sistemlerinin delignifikasyon verimleri sırasıyla %19 ve %20'dir. Bulunan verimler, GVL-H_2SO_4, tetrahidrofuran-H_2SO_4 Etanol-H_2SO_4 gibi farklı çözücü- katalizör sistemlerine göre daha düşüktür (Pan ve diğ., 2022; Xu ve diğ., 2023; Dang ve diğ., 2022; Li ve diğ., 2019). Bunun nedeni literatürde verilen sistemlerin daha farklı katalizör, biyokütle ve organosolv şartları kullanmış olmasıdır. Millán ve diğ. (2022) çalışmalarında *pinus Radiata* EG ve GVL sistemleri kullanarak delignifikasyon işlemi yapılmıştır. EG ve GVL sistemleriyle %1 H_2SO_4 çözücü katalizör sistemleri kullanılarak lignin ektstraksiyon verimliliği sırasıyla %33 ve %48 olmuştur.

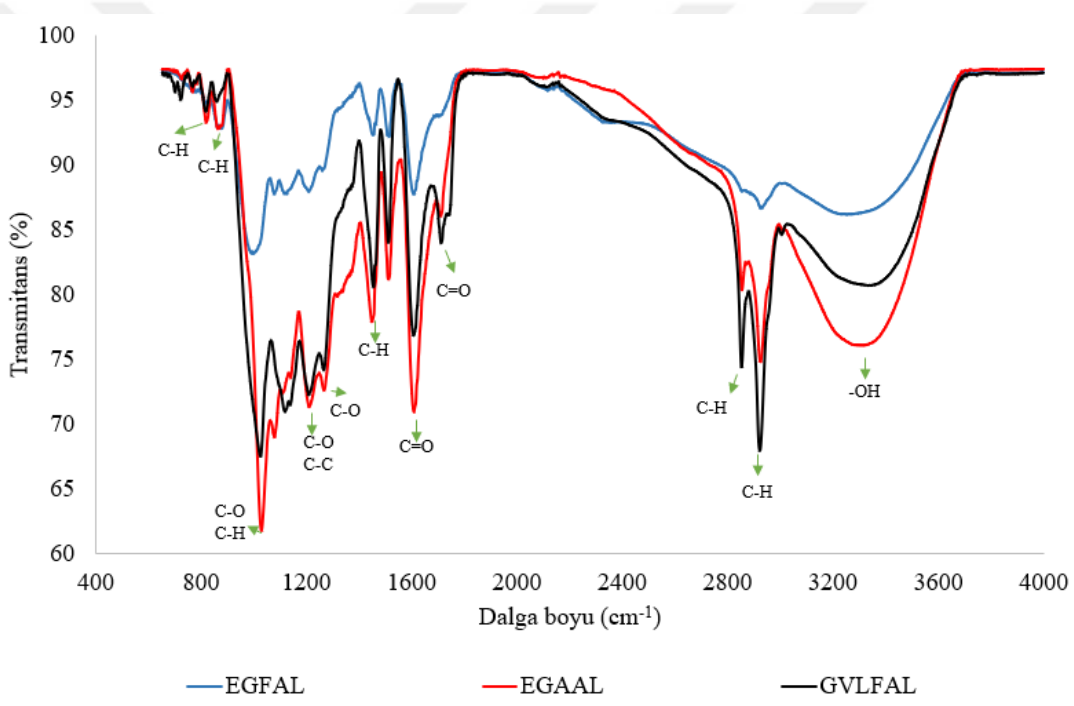
Lignin geri kazanımı söz konusu olduğunda EGAA ve GVLAA sistemlerinin başarılı olduğu söylenemez. Çöktürme yoluyla lignin geri kazanımında en yüksek verim EG-FA sisteminde (%40,6) bulunmuştur. EG-AA sistemnin lignin geri kazanım oranı ise %26'dır. GVL-FA sisteminde lignin geri kazanımı %20'den daha azdır ve GVL-AA çözücü katalizör sisteminden ise lignin geri kazanılmamıştır. GVL sistemindeki düşük lignin geri kazanımı başka çalışmalarda da görülmektedir. Wu ve diğ. (2016), 80:20 GVL/su oranındaki bir solvent sisteminde ve10mM (~%0,1) H_2SO_4 ile organosolv işlemi yapmışlardır. İşlem 170°C'de 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir ve reaksiyon sonucunda düşük lignin geri kazanımı (<%15) olduğu belirtilmiştir.



Şekil 5.3. EGAA, EGFA, GVLAA ve GVLFA sistemlerinin delignifikasyonu ve lignin geri kazanımı

Elde edilen EGFAL, EGAAL ve GVLFAL örneklerinin FT-IR spektrumları Şekil 5.4'te gösterilmiştir. FT-IR bantlarının tanımlanmasında lignin üzerine yayınlanmış çalışmalar kullanılmıştır (Zhuang ve diğ., 2020; Ibrahim ve Kruse, 2020; Khongchamnan ve diğ., 2021; Lin ve ve diğ., 2015). EGFAL, EGAAL ve GVLFAL'in FT-IR spektrumları, ligninin tipik FT-IR spektrumlarıyla uyumludur. Aromatik ve alifatik yapılardaki hidroksil gruplarının O-H gerilme titreşimi 3250-3333 cm^{-1}'de görülmüştür. Alkillerin C-H gerilme titreşimi ve metilen grubunun C-H asimetrik

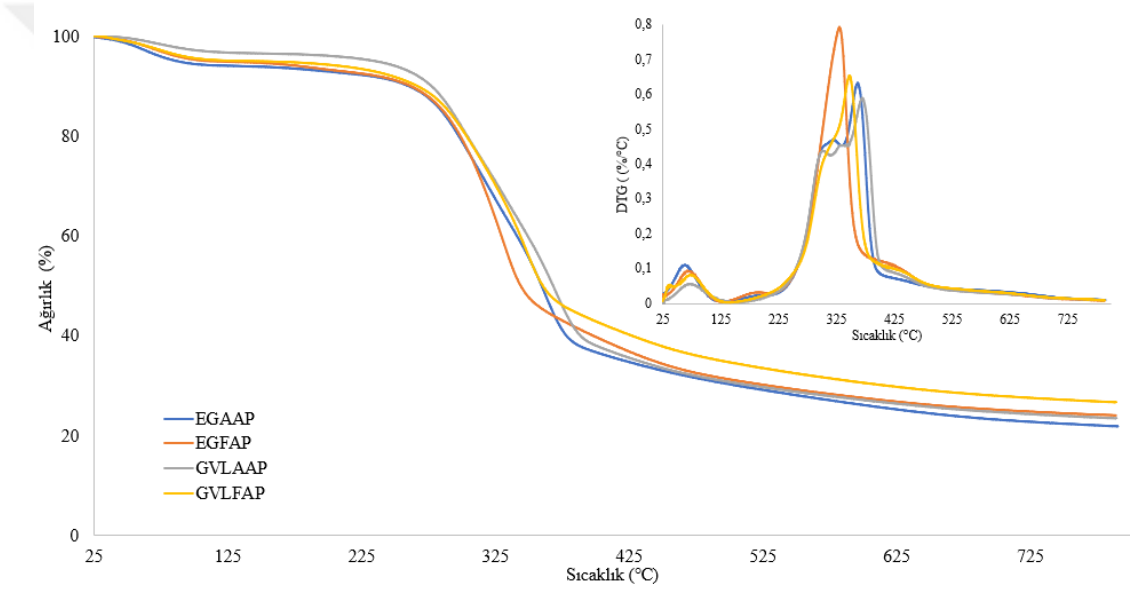
titreşimi sırasıyla 2923 cm^{-1} ve 2853 cm^{-1}'de gözlenmiştir. EGAAL ve GVLFAL numunelerindeki C-H titreşimine ait piklerinin yoğunluğu, EGFAL'ınkinden oldukça yüksektir. 1710 cm^{-1}'deki pik, karbonil gruplarının (keton, karboksilik asit ve ester gibi) C=O konjuge olmayan gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1607 cm^{-1}, 1510 cm^{-1}, 1448 cm^{-1}, 1266 cm^{-1}, 862 cm^{-1} ve 818 cm^{-1}'de görülen lignin spesifik pikler, ligninin aromatik iskelet titreşimine bağlı C=O gerilme titreşimini, lignindeki aromatik halka titreşimini, lignindeki C-H deformasyonu, ligninin guaiasil halkasının C-O gerilmesini, lignindeki aromatik C-H düzlem dışına bükülmesini ve siringil ünitesinin C-H bükülmesini göstermektedir.



Şekil 5.4. EGFAL, EGAAL ve GVLFAL FT-IR spektrumu.

Şekil 5.5.'te EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın termogravimetrik analiz eğrisi gösterilmiştir. EGFAP, EGAAP, GVLAAP VE GVLFAP'ın termal bozunması, 100°C altında nem ve hafif gazların (CO, CO_2 gibi) uzaklaşmasıyla başlamıştır. İlk adımda kütle kaybı %2,9 (GVLAAP) ve %5,2 (EGAAP) aralığında değişmektedir. Daha geniş bir sıcaklık aralığında (150-600°C) meydana gelen ikinci aşamada, hemiselüloz, selüloz ve geride kalan ligninin termal bozunması olmuştur. Kütle kaybı en fazla bu aşamada burada gözlemlenmiştir. GVLAAP, GVLFAP ve EGAAP'ta

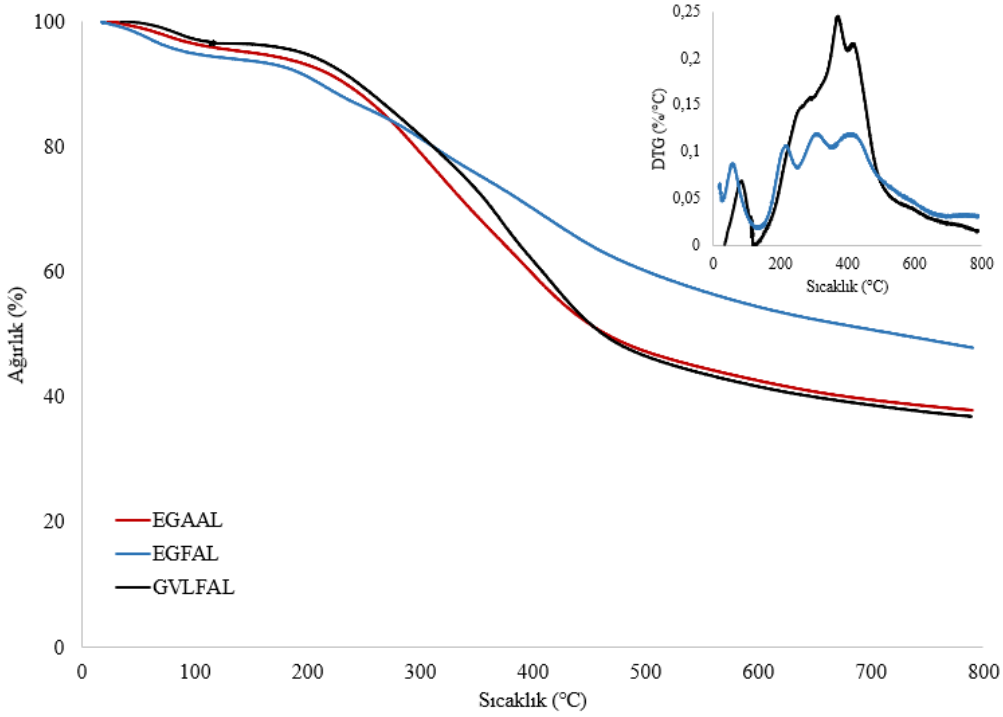
hemiselüloz ayrışmasından dolayı ana pike bağlı olarak 250°C civarlarında küçük bir omuz gözlemlenmiştir. EGFAP'ın termogravimetrik eğrisinde 150-200°C arasındaki sıcaklıklarda hemiselülozun bozunması (neredeyse %4,6 kütle kaybı) tek bir bozunma olarak gözlemlenmiştir. Selülozun bozunması sırasında glikozdaki 1,4 glikozidik bağın kırılması 310-350°C civarında gözlemlenmiştir (Zhang ve diğ., 2015). EGFAP, EGAAP, GVLAAP ve GVLFAP numunelerinde kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}) sırasıyla 330,6 °C, 362 °C, 369,3 °C ve 348,2 °C. EGFAP, EGAAP, GVLFAP ve GVLAAP'ın termal bozunmasına bağlı kütle kaybı yüzdesi sırasıyla %76, %78, %76,5 ve %73,3'tür.



Şekil 5.5. EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın termogravimetrik analiz eğrisi

EGAAL, EGFAL ve GVLFAL'ın termal bozunması Şekil 5.6'da verilmiştir. Lignin, GVLAA sisteminde çökmediği için Şekil 5.6'da görülmemektedir. Selüloz bakımından zengin küspelerle karşılaştıldığında EGAAL, EGFAL ve GVLFAL daha geniş bir sıcaklık aralığında (700°C'ye kadar) bozunduğu görülmektedir. Bunun nedeni ligninin termal bozunmasının geniş sıcak aralığında olmasıdır. Termal bozunmanın ilk kademesi nemin ve hafif gazların uzaklaşmasıdır. İkinci kademe 150-700°C arasında gözlemlenmiştir. Bu kademede, EGAAL, EGFAL ve GVLFAL'ın termal bozunmasında iki pik vardır. Bu da çöken ligninin yapısının homojen olmadığının bir göstergesidir. EGFAL 217°C, 305°C (T_{max}) ve 415,8°C'de üç pik

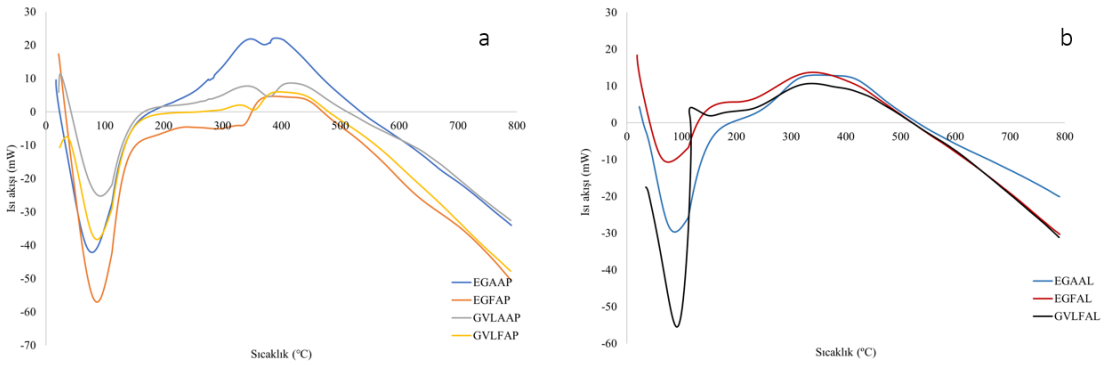
gösterirken, EGAAL 313°C (T_{max}) ve 403,7°C'de iki pik göstermiştir. Daha düşük pik sıcaklığı, lignin fraksiyonundaki düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin bozunmasını gösterir (Ramezani ve Sain, 2018). EGFAL DTG eğrisinde maksimum ağırlık kayıp sıcaklığının (<300°C) sol tarafında omuza sahiptir. Bu omuz hemiselüloz ve karbonhidratların parçalanmasıyla oluşan uçucu ve düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin oluşumu nedeniyle gözlemlenmiştir (Panamgama ve diğ., 2018). Ayrıca eter ve ester bağlarıyla lignine bağlanan hemiselüloz, alkoller ve organik asitler dahil olmak üzere organik çözücünün içerisinde çözünmüş olabilir ve çözünmüş hemiselüloz da suda çöktürülebilir (Yang ve diğ., 2007). Hem EGFAL hem de EGAAL'ın T_{max} değerleri soda ve kraft ligninlerinden daha düşüktür (Dominguez-Robles et al., 2017). GVLFAL'ın bozunmasında 372,7°C (T_{max}) ve 419°C'de iki pik gözlemlenmiştir. GVLFAL içinde yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler olduğu söylenebilir. Benzer gözlem Jampa ve diğ. (2019) tarafından da yapılmıştır. GVL-H_2SO_4 çözücü-katalizör sisteminin çökeltilen ligninin 400°C civarında bir T_{max} gösterdiği belirtilmiştir. İncelenen çözücü sistemlerinden elde edilen ligninler içinde termal olarak en kararlı olan lignin GVLFAL'dır. Termal bozunmaya bağlı toplam kütle kaybı EGFAL, EGAAL ve GVLFAL için sırasıyla %52, %62 ve %63'tür.



Şekil 5.6. EGAAL, EGFAL, GVLFAL termogravimetrik analiz eğrileri

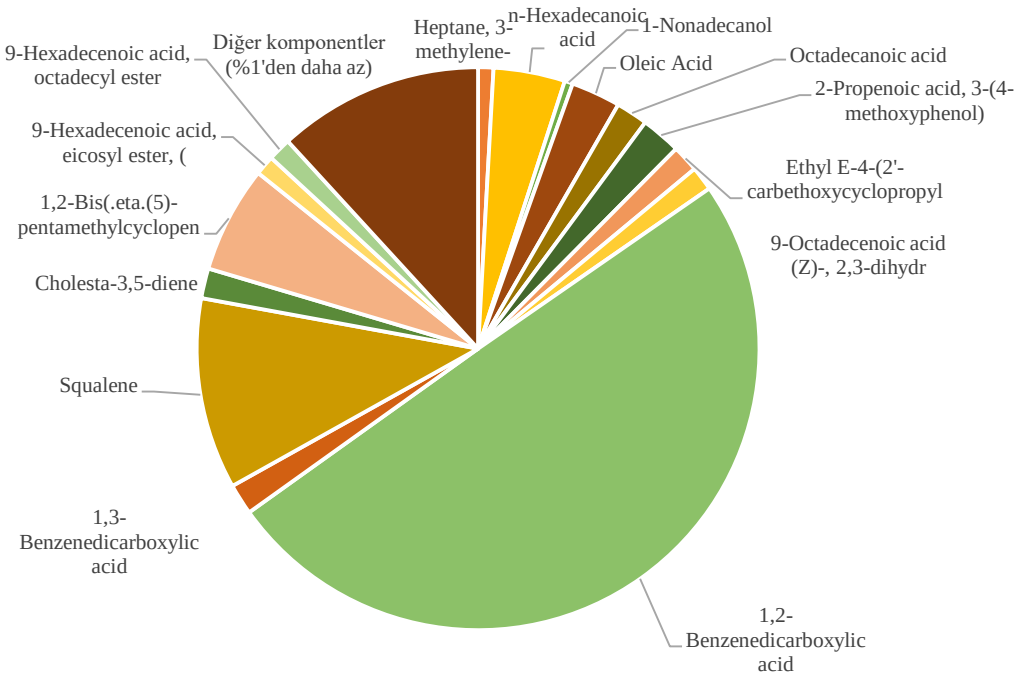
EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın DSC eğrileri Şekil 5.7 (a) gösterilmiştir. Tüm küspelerde oda sıcaklığından 800°C'ye kadar olan ısıtma esnasında endotermik ve ekzotermik değişiklikler gözlemlenmiştir. Nemin buharlaşmasına bağlı endotermik değişim 80-150°C sıcaklık aralığında (tepe noktası 100°C'de) gözlemlenmiştir. EGAAP, GVLAAP ve GVLFAP, 300-450°C sıcaklık aralığında selüloz bozunması nedeniyle şiddetli ekzotermik reaksiyon gösterirken (Kurian ve diğ., 2015) EGFAP ise daha az enerji açığa çıkarmıştır. Lignin EGAAP'de daha az kalmıştır, çünkü diğer küspelerde 400°C'de tek boyun görmekteyiz fakat EGAAP'de çift boyun görülmektedir. Bu nedenle EGAAP'de tam olarak delignifikasyon olmadığı görülmektedir.

EGAAL, EGFAL ve GVLFAL'ın DSC eğrileri Şekil 5.7 (b)'de gösterilmektedir. Selülozca zengin küspelere benzer şekilde ligninler de yaklaşık 100°C'de nemin uzaklaştırılması nedeniyle endotermik bir değişim göstermiştir. Ligninlerin ekzotermik bozunması daha geniş bir sıcaklık aralığında (250-550°C) meydana gelmiştir.



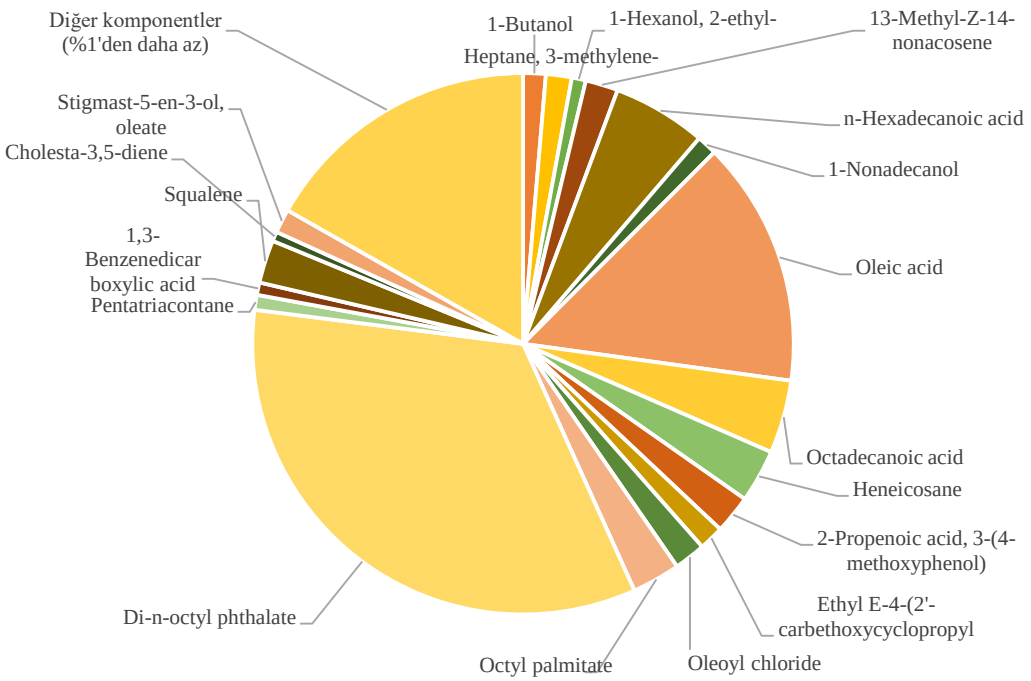
Şekil 5.7. Selülozca zengin küspelerin EGAAP, EGFAP, GVLAAP ve GVLFAP'ın (a) ve ligninlerin EGAAL, EGFAL ve GVLFAL (b) DSC eğrileri.

EGFAL, EGAAL ve GVLFAL'ın başlıca piroliz ürünleri Py-GC/MS kullanılarak tanımlanmıştır. EGFAL, EGAAL ve GVLFAL'ın kromatogramları sırasıyla 64, 88, 71 pik göstermiştir. Şekil 5.8., Şekil 5.9. ve Şekil 5.10'de Py-GC/MS tarafından tanımlanan bileşikleri göstermektedir. Genellikle lignin pirolizi fenolik bileşikler, karbonil bileşikler (aldehitler, esterler gibi) ve diğer hidrokarbonları verir (Lin ve diğ., 2015; Liu ve diğ., 2016). Ancak lignin izolasyon yöntemi ve biyokütlenin lignin yapısı, ligninin piroliz uçucuları üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Wang ve diğ., 2015; Margellou ve diğ., 2021).

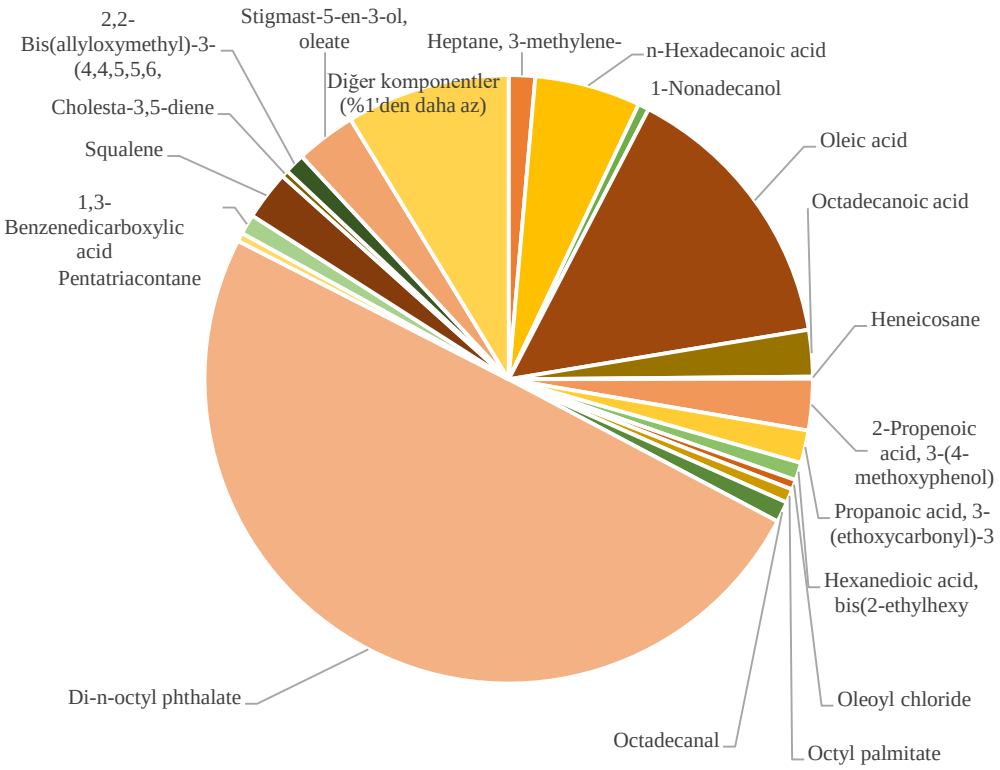


Şekil 5.8. EGFAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).

EGFAL, EGAAL ve GVLFAL'ın piroliz ürünlerinin üçünün de ortak bileşenleri vardır ve bunlar: 3-metilen heptan, n-heksadekanoik asit, 1-nonadekanol, oleik asit, oktadekanoik asit, 3-(4-metoksifenol)2-propenoik asit, 1 ,3-benzendikarboksilik asit, skualen, kolesta-3,5-dien. Kromatogramlar diğer ligninlerinkinden oldukça farklıdır (Brebu ve diğ., 2013; Qian ve diğ., 2023). Bunun başlıca nedeni biyokütlenin türü, biyokütledeki lignin yapısı, organosolv parametreleri ve çöktürme koşullarıdır. EGFAL'da karboksilik asitlerin, EGAAL ve GVLFAL'da hem karboksilik asitlerin hem de ftalatların yoğun olması nedeniyle kozmetik ürünlerde, yüzey aktif maddelerin üretiminde polimer sentezinde, tekstil boyamalarında, parfüm malzemesinde veya sabun yapımında kullanılması uygun olacaktır (Yue ve diğ., 2020). Çakman ve diğ. (2023) çalışmalarında oleik asitlerin (EGAAL ve GVLFAL'da bulunan) petrokimya endüstrisine uygun olarak yakıtlarda ve kimyasallarda hidrokarbon olarak kullanılabileceği belirtilmiştir.



Şekil 5.9. EGAAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).



Şekil 5.10. GVLFAL'ın piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).

5.3. Ladin Talaşının Delignifikasyonu ve Fraksiyonlarının Karakterizasyonu

Fındık kabuğu ile yapılan çalışmalarda asetik asidin katalizör olarak kullanılmasının lignin geri kazanılmasını engellediği görülmüştür. Benzer bir durum ladin için de söz konusu olabileceği için önce AA katalizör olarak denenmiştir. Ladin talaşında da benzer şekilde lignin geri kazanılmadığı için AA'in katalizör olarak kullanılması daha fazla denenmemiştir. Bu nedenle EGFA ve GVLFA sistemleri daha fazla araştırılmıştır. Bu bölümde çalışma beş ana hat üzerinde detaylandırılmıştır:

1. GVL ile yapılan çalışmalarda benzer sıcaklıklarda (120°C) oldukça düşük asit konsantrasyonlarında (25mM-75mM arasında) %80 oranında delignifikasyon yapılabildiği görülmüştür (Shuai ve diğ., 2016; Corti ve diğ., 2021). Bu nedenle fındık kabuğu ile yapılan deneylerde kullanılan katalizör konsantrasyonunun daha düşürülerek literatürde görülen çalışma şartlarına benzer şartlarda deneyler yapılmıştır. Bu çalışma ladin talaşı delignifikasyonunun birinci bölümünü oluşturmuştur.

2. Çalışmanın ikinci kısmında fındık kabuğunun delignifikasyonu için kullanılan şartlar (daha yüksek asit konsantrasyonu) ladin talaşı için denenerek düşük konsantrasyon şartlarında elde edilen delignifikasyon ve lignin verimiyle karşılaştırılmıştır.

3. Çalışmanın üçüncü kısmında GVL sisteminin yüksek katalizör konsantrasyonu şartlarında da lignin geri kazanımına imkan vermemesinin nedenleri araştırılmıştır. Luo ve diğ., (2022) ve Jampa ve diğ. (2019) yapmış olduğu çalışmalarda GVL-su sisteminin susuz GVL-katalizör sisteminden delignifikasyon açısından daha iyi sonuçlar verdiğini gösterse de GVLFA sistemi için susuz delignifikasyon denenmiştir.

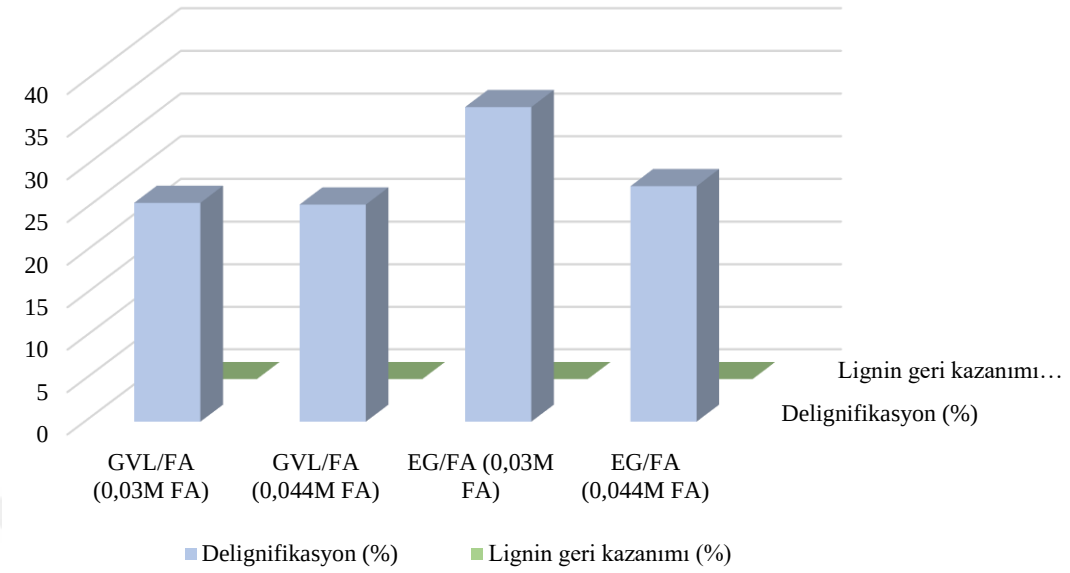
4. Çalışmanın dördüncü kısmında EGFA sisteminin verimi üzerinde reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir.

5. Çalışmanın beşinci kısmında ise EG sisteminin asit değil de baz katalizör varlığında delignifikasyon ve lignin geri kazanımı incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar asit katalizör sisteminden elde edilen verilerle karşılaştırılmıştır.

5.3.1. Düşük asit konsantrasyonlarının katalizör olarak kullanılması

Deneysel çalışmada kullanılan FA ’nın molar konsantrasyonu 14,82M’dır. Gerek Jampa ve diğ. (2019) gerekse Fang ve Sixta (2014)’nın yapmış olduğu çalışmalarda H_2SO_4’ün molar konsantrasyonu (reaksiyon karışımın içinde) 0,0023M ile 0,05M arasındadır. Bu nedenle çalışmamızda fosforik asidin toplam çözeltideki konsantrasyonu 0,03M ve 0,044M olarak ayarlanmıştır. Bu belirlemede pH aralığının literatürle benzer olmasına dikkat edilmiştir.

Şekil 5.11’de düşük asit konsantrasyonlarında EG-FA ve GVL-FA sistemlerinin delignifikasyon ve lignin geri kazanım verimleri verilmiştir. 0,03M FA ve 0,044M FA varlığında GVL ile yapılan delignifikasyon işleminde verim sırasıyla %25,7 ve %25,5’tir. EG sisteminde ise 0,03M FA varlığında yapılan delignifikasyon %37 verimle gerçekleşmiş, fosforik asit konsantrasyonu 0,044M olduğunda ise delignifikasyon verimi %28’e düşmüştür. Hem GVL hem de EG sistemlerinde gözlemlenen ortak sorun, bu sistemlerde delignifikasyon yapılmış olsa da lignin geri kazanılamamıştır. Daha önce de belirtildiği gibi FA’nın katalizör olarak kullanıldığı bir GVL sistemi olmadığı için karşılaştırma yapmak mümkün olmasa da düşük konsantrasyonlardaki H_2SO_4’ün katalizör olarak kullanıldığı delignifikasyonlarda lignin çöktürme verimi %8,98 olarak belirtilmiştir (Fang ve Sixta, 2014). Bu da, delignifikasyon olsa da lignin çöktürmenin bu tür sistemlerde zor olduğunu göstermektedir. Xu ve diğ. (2023) çin kızılçamına 75 mM H_2SO_4 ile 150°C’de GVL (80:20) ile yaptığı delignifikasyon işleminde delignifikasyon %87.15 ve lignin geri kazanımı %71,46 olarak gözlemlenmiştir. Xu ve diğ. (2023)’nin çalışması yüksek lignin verimi ile sonuçlansa da yüksek sıcaklıkta yalancı lignin oluşumuna atfedilmiştir. Wei ve diğ. (2021) şeker kamışı küspesine 110°C’de EG:su sistemi kullanarak 0,005 mol HCl varlığında organosolv işlemi yapmıştır.İşlem sonucunda %40,6 delignifikasyon görülmüştür. Wei ve diğ. (2021)’nin çalışmasına ait sonuçlar düşük asit konsantrasyonunda EG sistemiyle yaptığımız çalışmamızda elde ettiğimiz sonuçlarla uyumludur. Shuai ve diğ. (2016) çalışmasında biyokütle, %80 GVL ve 25mM H_2SO_4 ile 120°C’de 60 dk boyunca organosolv işlemi uygulamıştır. Deney sonucunda delignifikasyon veriminin %47,3 ile sonuçlanmıştır, bizim çalışmamızdaki delignifikasyon oranına göre sonucun yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5.11. GVLFA (0,03M), GVLFA (0,044M), EGFA (0,03M) ve EGFA (0,044M), çözücü-katalizör çiftleri delignifikasyon ve lignin geri kazanım oranları.

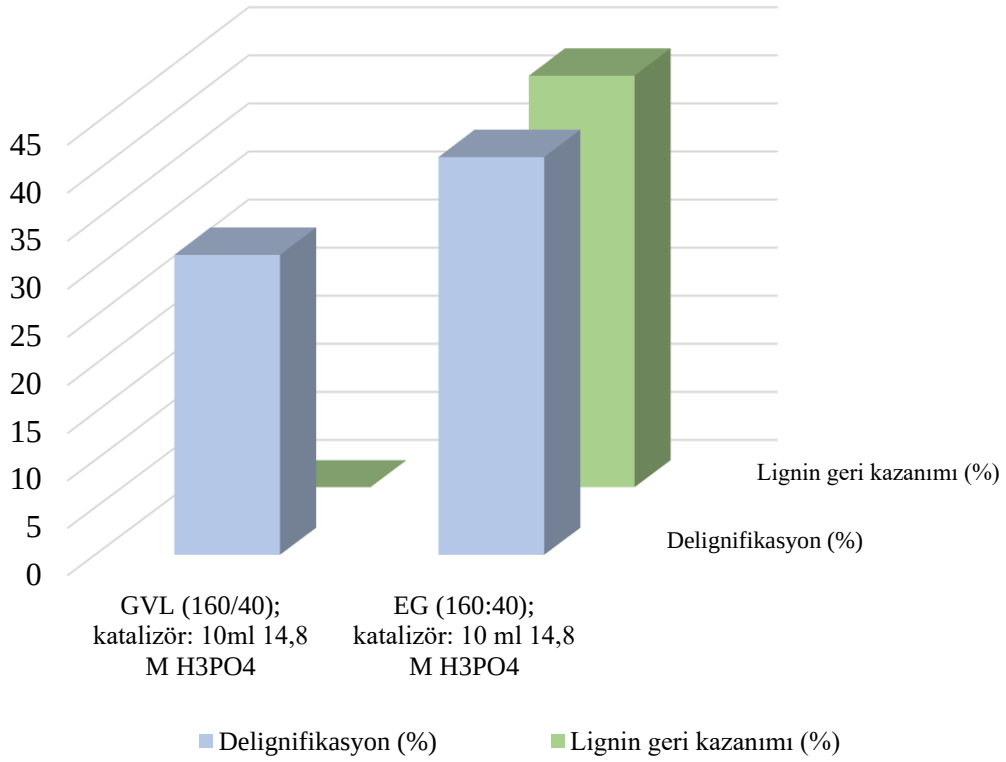
Bu sistemde lignin geri kazanımı olmadığı için selülozik küspeye analiz yapılmamıştır.

5.3.2. Yüksek asit konsantrasyonlarının katalizör olarak kullanılması

Çalışmanın bu kısmında fındık kabuğuna yapılan organosolv işleminin şartları ladin talaşına uygulanmıştır. Fındık kabuğuna yapılan delignifikasyonda organik çözücü:su oranı 4:1, çözelti:biyokütle oranı 200 ml:10 g'dır. Katalizör olarak da 10 ml 14,8M H_3PO_4 kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 130°C ve reaksiyon süresi 60 dakikadır. Şekil 5.12. bu şartlarda gerçekleştirilen delignifikasyon ve lignin geri kazanımını göstermektedir.

Odun talaşının delignifikasyon oranı EGFA sistemi için %41,55, GVLFA sistemi için %31,38'dir. Yüksek asit konsantrasyonunda delignifikasyon verimi daha yüksek çıkmıştır. GVLFA sisteminde düşük asit konsantrasyonundaki deneylerde olduğu gibi yüksek asit konsantrasyonunda da lignin geri kazanımı olmamıştır. EGFA sisteminde ise %42,87 oranında lignin geri kazanımı olmuştur. Zheng ve diğ. (2018), *Okaliptüs* atığı için EG (94,4g)-H_2SO_4 (ağırlıkça %1 H_2SO_4 ve 5,6g deiyonize su) ve farklı çözücülerle (gliserol (94.4g ve asetik asit (59,5g)) çözücü katalizör sistemiyle mikrodalga destekli organosolv yöntemi (108°C, 90dk riflaks altında) uygulamışlardır. Çalışmalarında %15-18 arasında düşük oranda organosolv lignin elde edilmiştir ve

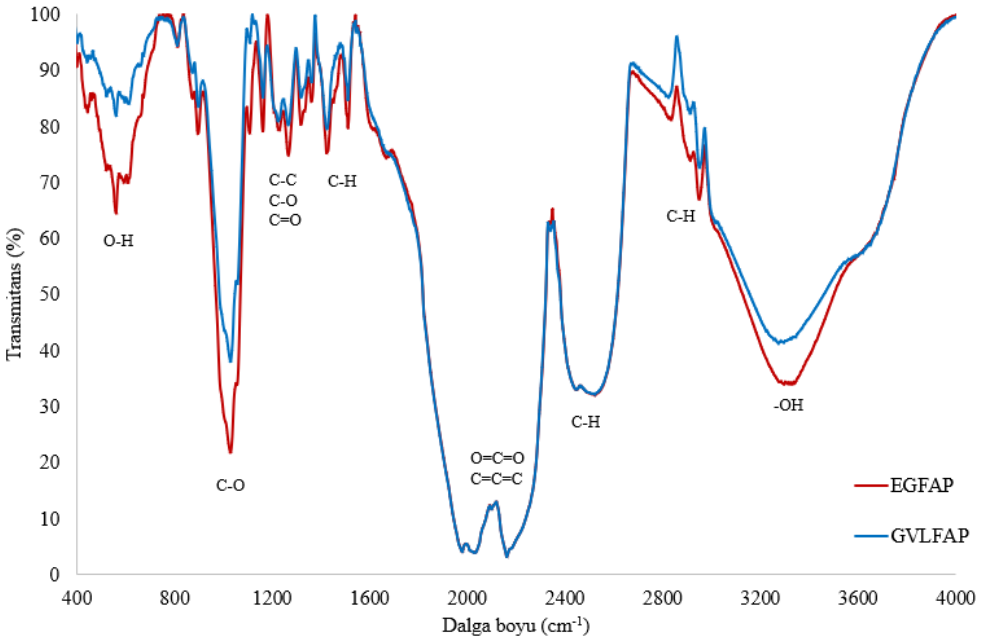
bunu da filtreleme ile yakalanamayan oligomerik ligninin bozulması ve mikrodalga destekli organosolv işleminin çözücünün dielektrik kayıp faktörlerine bağlamışlardır. Oyola-Rivera ve diğ. (2018) muz kabuğunda 80:20 oranında GVL-su ve %0,05 ve %0,5 oranında H_2SO_4 ile 217°C sıcaklıklarda 210dk da işleme tutmuşlardır. Çalışmalarında ağırlıkça %0,05 H_2SO_4 ile lignin geri kazanımı %38 olduğu belirtilirken daha yüksek konsantrasyona sahip olan %0,5 H_2SO_4'li katalizörlerle yapılan işlem de lignin geri kazanımının olmamıştır. Lignin partikül boyutunun (<0,2 µm) küçük olması veya büyük olması (>3,5 µm) dolayı filtrasyon işleminin delignifikasyon ve lignin geri kazanım miktarını sınırladıklarını ifade etmiştir. Wei ve diğ. (2021), şeker kamışı küspesine 130°C sıcaklıkta EG-su (90:10) ve HCl katalizörüyle delignifikasyon yapmıştır. Bu işlem sonucunda delignifikasyon ve lignin geri kazanım oranının sırasıyla %60 ve %39,2 olduğu belirtilmiştir ki bu da çalışmamızdaki EGFA sistemindeki delignifikasyon veriminden yüksek olsa da lignin geri kazanımında benzer sonuçlar verdiği görülmüştür.



Şekil 5.12. GVLFA ve EGFA sistemlerinin delignifikasyon ve lignin geri kazanımı

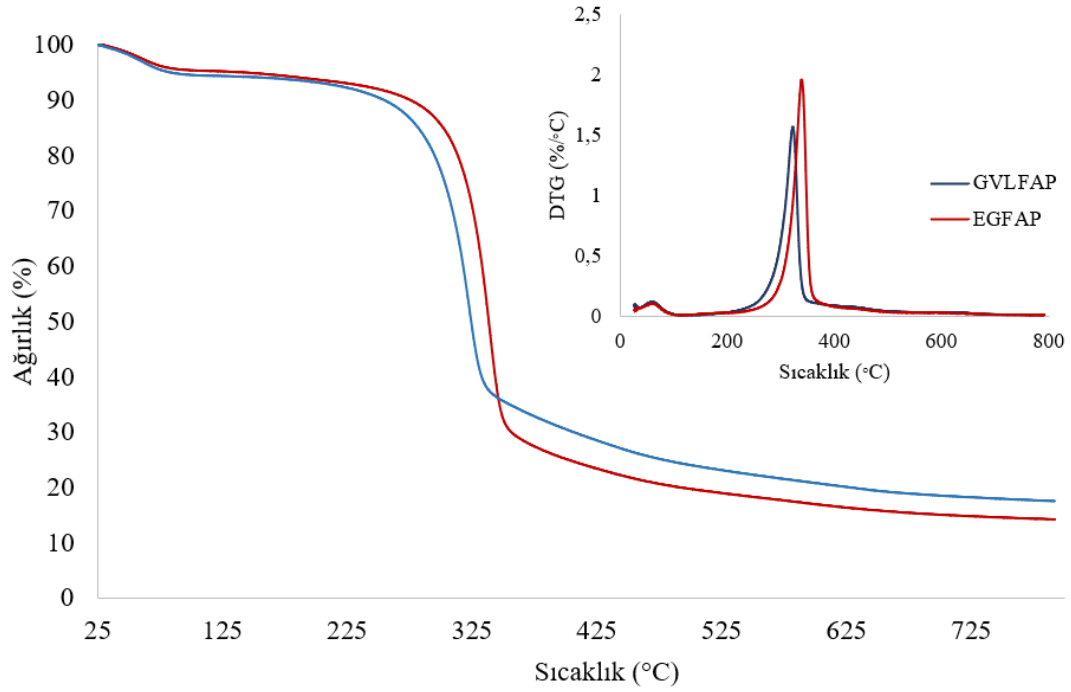
Şekil 5.13.'te EGFAP ve GVLFAP ait yüzey fonksiyonel gruplarının gösterildiği FT-IR spektrumları vardır. EGFAP ve GVLFAP pik yapılan fonksiyonel grupları hemen

hemen aynı olmasına rağmen bağların titreşim yoğunlukları farklıdır. O-H (559cm^{-1}) bağlarının esneme titreşimleri farklı yoğunluklarda iki küspede de görülmektedir (Ferrer ve diğ., 2016). Alkol ve alifatik eterlerin C-O bağlarının gerilme titreşimi (1028cm^{-1}) iki selülozik fraksiyonda da görülmüştür ve bu titreşim EGFAP'ta daha fazla iken GVLFAP'ta daha azdır. 1200-1400cm^{-1}'de lignine ait spesifik pikler, ligninin aromatik iskeletine bağlı C-C ve C=O titreşimleri ve lignin guaiasil halkasındaki C-O gerilmesi görülmüştür. 1420-1430 cm^{-1} arasında selülozdaki CH_2 esnemesi ve lignindeki aromatik iskelet titreşimleri görüşmüştür (Ferrer ve diğ., 2016). C=O ve C=C=C grubunun esneme titreşimleri hem EGFAP hem de GVLFAP (2029cm^{-1}) aynı yoğunlukta görülmüştür (Lim ve diğ., 2022; Abbasi ve diğ., 2023;). GVLFAP ve EGFAP sırasıyla 2520cm^{-1} ve 2521cm^{-1}'de C-H titreşimleri görülmüştür (Lim ve diğ., 2022). Ligninde alkil zincirlerindeki (metilen, metil ve metoksi grubu) C-H'in gerilme titreşimi hem EGFAP hem de GVLFAP'ta 2940cm^{-1} olduğu gözlemlenmiştir. -OH grubunun (3200-3500 cm^{-1}) esneme titreşimi EGFAP sisteminin olduğu selülozca zengin küspe de en fazla görülürken, GVLFAP sisteminin selülozca zengin küspe de ise esneme titreşimleri daha az görülmüştür. EGFAP'ın yapısında daha fazla ligninlerin tipik özelliği olan aromatik halkaların yani hidroksil ve karboksil gruplarının bulunmuştur (Wang ve diğ., 2021b). Bu da EGFAP'ta daha fazla lignin gözlenmiştir ve dolayısıyla delignifikasyon daha az olduğu görülmüştür.



Şekil 5.13. EGFAP ve GVLFAP sistemlerinin FT-IR spektrumu

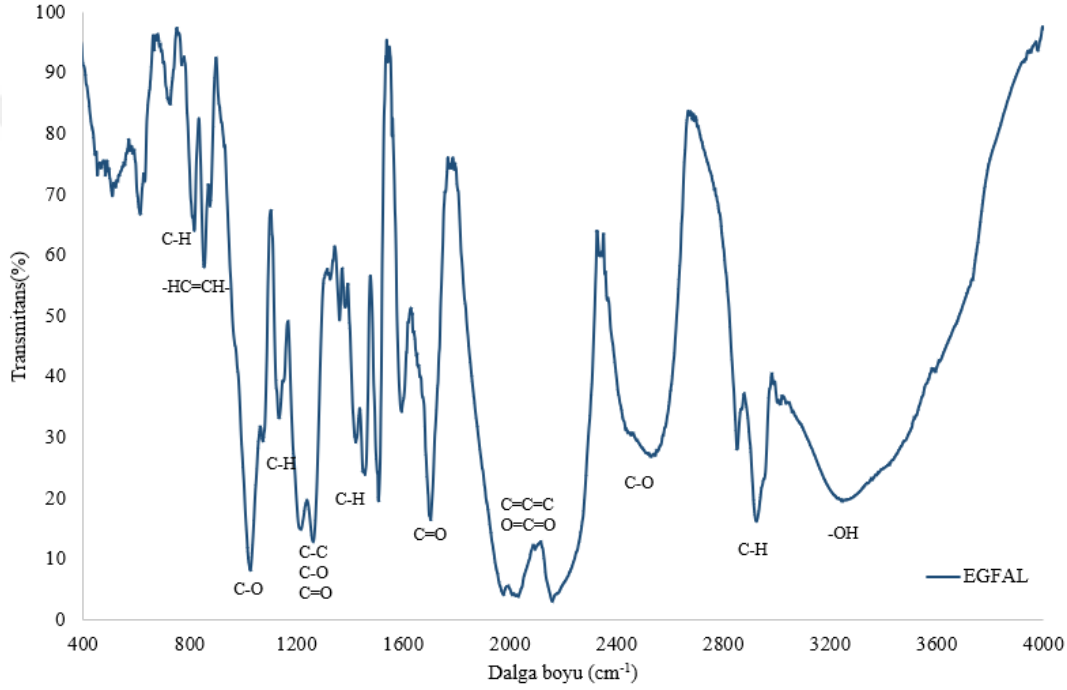
GVLFA ve EGFA sistemlerinden elde edilen selülozca zengin küspelerin termal bozunması 5.14'te verilmiştir. 100°C'nin altında nem ve hafif gazlar (CO, CO_2 gibi) uzaklaşmıştır. Bunun neden olduğu kütle kaybı EGFAP ve GVLFAP sistemlerinden elde edilen küspeler için sırasıyla %3,97 ve %4,4'tür. 150-600°C aralığındaki ikinci aşamada selüloz ve ligninin termal bozunması sırasındaki kütle kaybına bağlıdır. EGFAP ve GVLFAP için kütle kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}) sırasıyla 339°C ve 323°C'dir. EGFAP sistemi termal olarak daha kararlıdır. Selülozik fraksiyonlarda termal bozunmaya bağlı kütle kaybı EGFAP ve GVLFAP için sırasıyla %85,84 ve %82,52'dir. GVLFAP'ta kok oluşumu daha fazladır.



Şekil 5.14. GVLFAP ve EGFAP sistemlerinin termogravimetrik analiz eğrisi

EGFA sisteminden elde edilen ligninlerin FT-IR spektrumu Şekil 5.15.'te verilmiştir. GVLFA sisteminden lignin geri kazanımı olmadığı için FT-IR analizi yapılmamıştır. Lignindeki C-H titreşimi (877 cm^{-1}), alifatik eterler ve ikincil alkollerde C-O deformasyonu (1078 cm^{-1}), ligninin S birimindeki aromatik gruplarının C-H deformasyonu (1142 cm^{-1}), lignindeki C-C, C-O, C=O titreşimleri (1209 cm^{-1}), lignindeki G zincirlerinde C-O titreşimleri (1263 cm^{-1}), lignindeki yoğunlaştırılmış S ve G birimlerinde titreşimler (1329 cm^{-1}), selülozdaki C-H deformasyonu (1364 cm^{-1}), lignin düzlem deformasyonlarında C-H bileşenlerinin aromatik iskelet titreşimleri

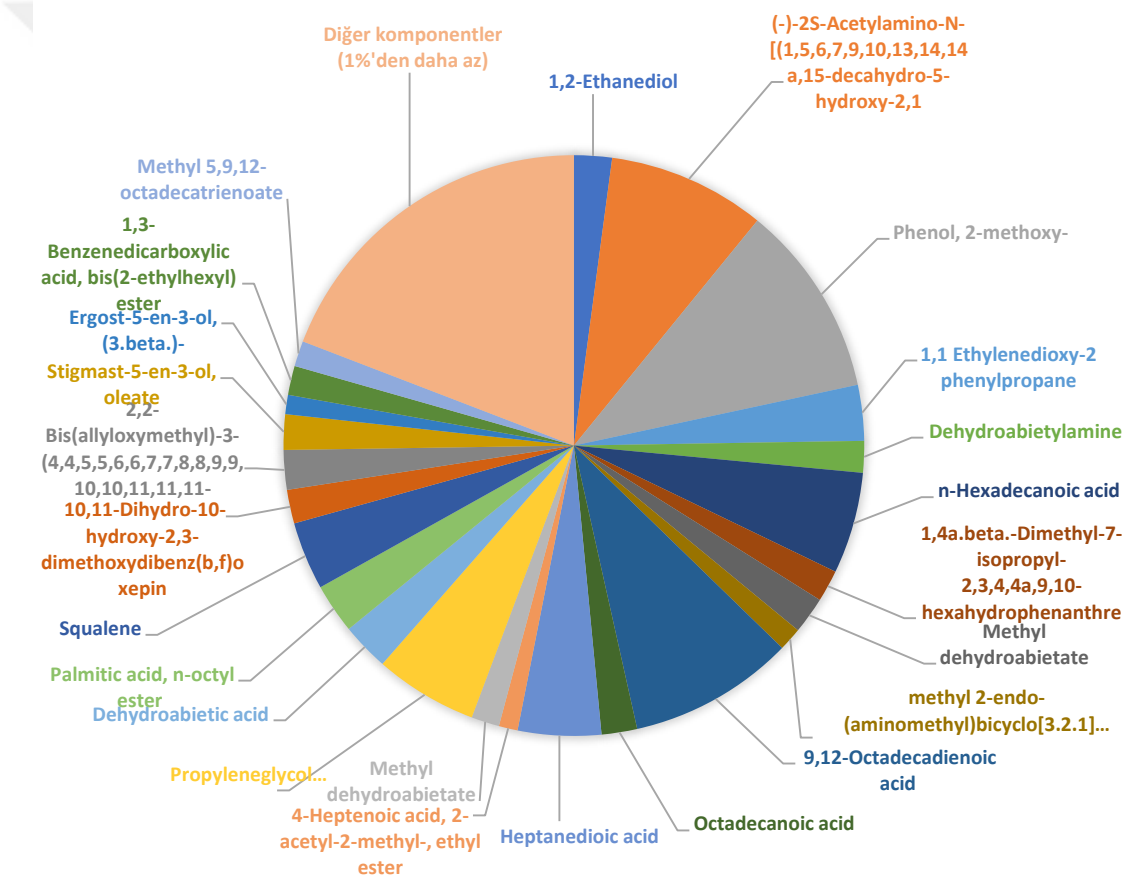
(1424 cm^{-1}), lignindeki C-H deformasyonu (-CH_3, -CH_2) (1458 cm^{-1}), lignindeki aromatik iskelet titreşimleri (1509 cm^{-1}), lignindeki konjuge olmayan karbonil, ester ve keton gruplarının C=O titreşimi (1703 cm^{-1}), lignin metil ve metilen gruplarında -CH_2,-CH_3 titreşimi (2851 ve 2923 cm^{-1}), hidroksil fonksiyonel gruplarındaki (alifatikler, alkoller, fenolikler, karboksilik asitler de bulunabilir) -OH titreşimleri (3252 cm^{-1}) görülmüştür. Alkoller nükleofiller olarak, organosolv lignin ile Cα-eterlenmiş lignin oluşturmak için reaksiyona girebileceği ve -CH_2 gruplarını arttırabileceği bildirilmiştir (Song ve diğ., 2024).



Şekil 5.15. EGFAL'ın FT-IR spektrumu

Ligninin hızlı pirolizinden elde edilenler Py-GC/MS kullanılarak tanımlanmıştır. Tanımlanan pikler Py-GC/MS analizindeki kütüphanesinde yer alan veriler kullanılmıştır. Elde edilen piroliz ürünleri fenolikler, hidrokarbonlar, asitler, alkoller, ketonlar, esterler ve aldehitler olarak sınıflandırılmıştır. EG-FA sisteminden elde edilen ligninlerin PY-GC/MS analiz sonuçları Şekil 5.16.'te verilmiştir. GVLFA'da lignin geri kazanımı olmadığı için PY-GC/MS analizi yapılmamıştır. EGFAL'da fenol, 2-metoksi- (10,75%), 9,12-Oktadekanoik asit (9,23%), (-)-2S-Acetylamino-N-[(1,5,6,7,9,10,13,14,14a,15-decahydro-5-hydroxy-2,1 (8,78%), Propilenglikol monoleate (5,74%), n-Heksadekanoik asit (5,65%) yoğunlukta görülmüştür. Çalışmadaki diğer ligninlere kıyasla EGFAL içinde guaiacol en fazla görülen

monomer olmuştur (Li et al., 2023). EGFAL ağırlıklı olarak fenolikler (18,32%), asitler (19,52%) ve esterlerden (29,37%) oluşmaktadır. Diğer lignin türlerine göre en fazla fenol ve asit görülen sistem olmuştur (Demuner ve diğ., 2021; Soongprasit ve diğ., 2020). Fenoliklerin düşük değerli enerji ve fenolik biyoyağlara dönüştürülebilir veya yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir (Tahir ve diğ., 2021; Kim, 2015). Esterler genellikle plastikleştirici, reçine, yapıştırıcı, kaplama, poliol, petrol sondaj sıvıları ve bitki koruma ürünlerinde (Dos Santos ve diğ., 2021) kullanılmaktadır. Ayrıca Oppong ve diğ. (2022) çalışmalarında esterlerin yakıt özellikleri incelenerek ulaşım sektöründe sürdürülebilir bir yakıt olabileceğini ifade etmiştir.



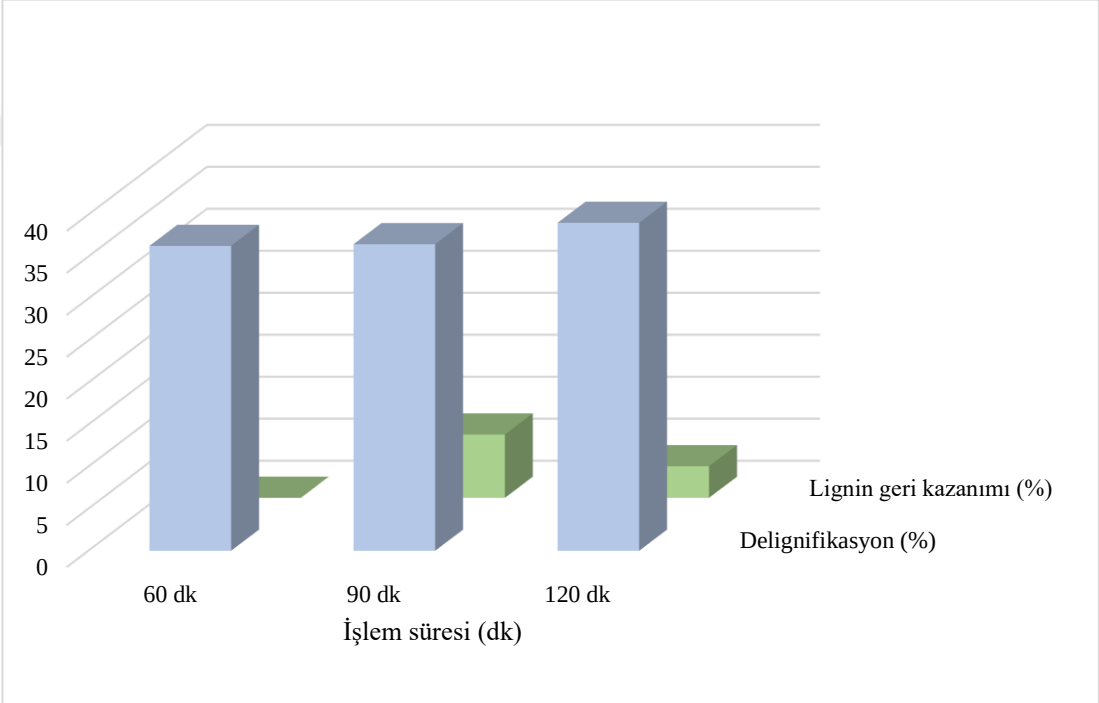
Şekil 5.16. EGFAL piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).

5.3.3. GVL-FA sisteminde delignifikasyon ve lignin geri kazanımını arttırıcı şartların incelenmesi

Deneysel çalışmanın amacında da belirtildiği gibi gerek fındık kabuğu gerekse ladin talaşına yapılan delignifikasyon işlemleri atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Riflaks altında yapılan bu işlemlerde çözeltideki su buharlaşarak ve geri soğutucu da soğuyarak tekrar sistem içine gelmektedir. Özellikle GVLFA sistemi söz konusu olduğunda GVL:su oranının 4:1 olması reaksiyon sıcaklığına ulaşmayı zorlaştırmaktadır. Basınçlı sistemlerde GVL-su sisteminin etkin bir şekilde çalıştığı belirtilmiş olsa da (Xu ve diğ., 2023; Trevorah ve diğ., 2020) atmosferik şartlarda bu durum zorluk yaratmaktadır. GVL'nin lignin çözünürlüğü yüksek olduğu (Xue ve diğ., 2016) için susuz GVL-FA sistemlerinin etkin olup olmayacağı reaksiyon süresine bağlı olarak incelenmiştir.

Susuz GVLFA sisteminin çalışıldığı deneylerde 200ml GVL ve 5ml (14.8M) H_3PO_4 kullanılmış (yüksek asit konsantrasyonu daha fazla delignifikasyon yaptığı için yüksek asit konsantrasyon şartlarında devam edilmiştir) ve sıcaklık 130°C'de sabit tutulmuştur. Reaksiyon süresi olarak da 60, 90, ve 120 dakika incelenmiştir. Buna göre delignifikasyon ve lignin geri kazanım verimleri Şekil 5.17'te görülmektedir. GVLFA sisteminin sonuçlarına benzer şekilde 60 dk reaksiyon süresinde lignin geri kazanımı olmamıştır ve susuz GVLFA sisteminde delignifikasyon verimi %36,3'tür. Reaksiyon süresi 90 ve 120 dk'ya çıkarıldığında ise delignifikasyon verimi sırasıyla %36,5 ve %39 iken, lignin geri kazanımı sırasıyla %7,5 ve %3,75 olmuştur. Hem delignifikasyon verimi hem de lignin geri kazanımı çok farklı olmadığı için reaksiyon süresinin çok etkin olduğunu söylenemez. Verim az da olsa susuz GVLFA sistemi 60 dk üzerindeki sürelerde lignin çöktürmesine imkân vermiştir. Maalesef literatürde GVL-FA sistemi olmadığı için karşılaştırma yapmak imkanı olmamaktadır. Ancak, GVL-H2SO4 sistemleri çalışıldığı için bu çalışmalara bakılabilir. Meng ve diğ. (2020), *populus trichocarpa deltoides* odunu için GVL-H_2SO_4 sistemini 120 dk'lık sürede 120°C sıcaklıkta çözücü:su oranının 80:20 olduğu şartlarda delignifikasyonunun %52 olduğu belirtmiştir. Tan ve diğ. (2019), *Hybrid Pennisetum* için yine GVL -H_2SO_4 sistemini 120 dk'lık sürede 100°C sıcaklıkta olduğu şartlarda delignifikasyonun %50 ve lignin geri kazanımı %20 olduğu belirtmiştir. Literatürdeki GVL-H_2SO_4 sistemlerine ait verimlerin, mevcut çalışmadaki delignifikasyon verimine

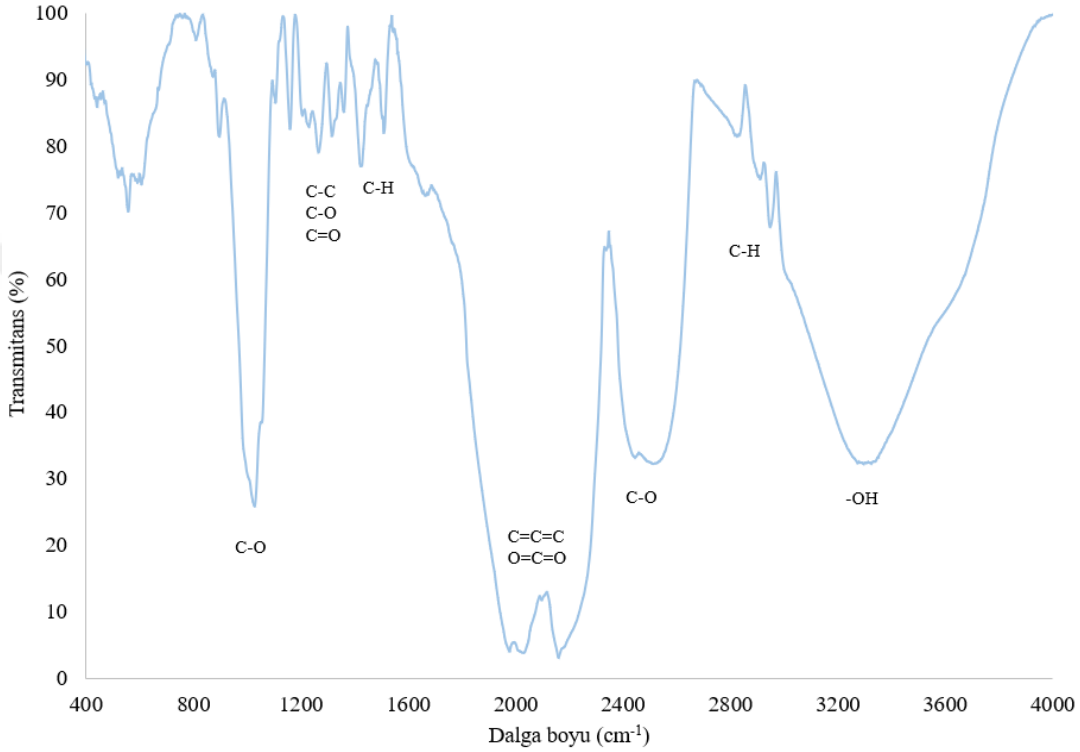
kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. Fakat, Tan ve diğ. (2019) çalışmasındaki lignin geri kazanımının yüksek olmadığı da dikkat çekmektedir. Gelosia ve diğ. (2017) *Phragmites australis* kamışına 150°C'de farklı sürelerde 30 dk ve 120 dk'lık GVL çözücüyle organosolv işlemi uygulamıştır. Başlangıçta atıktaki lignin oranı %23,02 iken 30 dakikalık ve 120 dakikalık ön işlem de katı da kalan lignin oranı sırasıyla %15,39 ve %13,44 olduğu görülmüştür. Aslında yaptıkları çalışmayla da reaksiyon sürelerinin lignin uzaklaştırılmasında yani delignifikasyon verimine büyük bir etki oluşturmadığını desteklemektedir.



Şekil 5.17. GVL-FA çözücü-katalizör sisteminin süreye bağlı delignifikasyonu ve lignin geri kazanım oranları

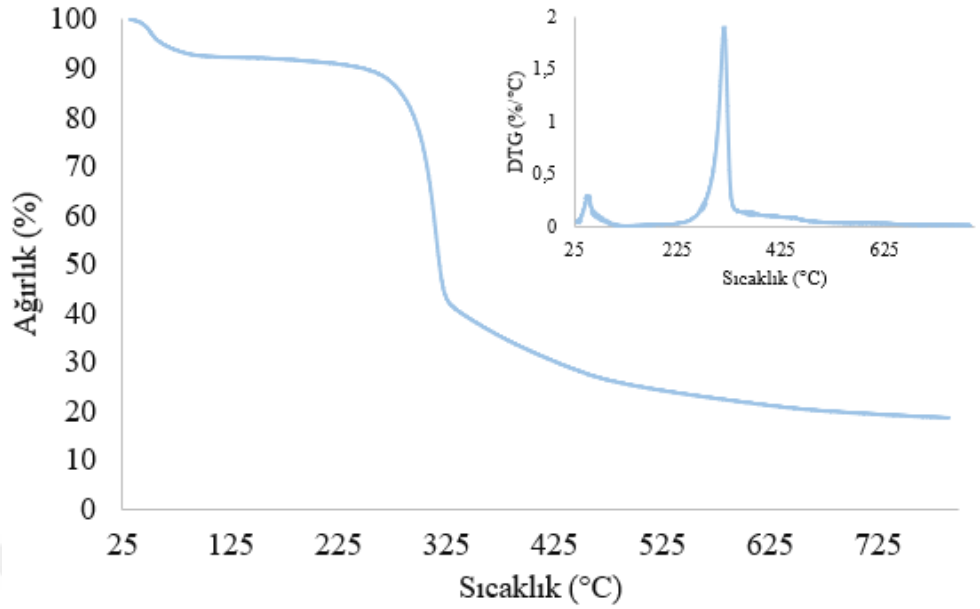
Delignifikasyon sonrası geride kalan selülozca zengin küspe ve çöktürülen lignine ait karakterizasyon aşağıda belirtilmiştir. Delignifikasyonun en fazla olduğu GVLFAP 120 dk sisteminden elde edilen selülozca zengin küspeye ait FT-IR spektrumu Şekil 5.16'da verilmiştir. 558cm^{-1} (aromatik zincirlerdeki C-C bağlarının titreşimi), 896cm^{-1} (selüloz ve hemiselülozdaki glikozidik bağlarındaki titreşimler) (Horikawa ve diğ., 2019) 1028 cm^{-1} (konjuge olmayan birimlerin C-H titreşimi), 2513cm^{-1}, 2822cm^{-1} (alkanlar/alifatik gruplarındaki C-H titreşimleri), 2910cm^{-1} ve 2947cm^{-1} (lignin ve selülozdaki metil, metilen grubunun C-H titreşimi) ve 3295cm^{-1}' de (O-H titreşimi) (Momayez ve diğ., 2022) görülmektedir. 1508'deki lignin yapılarının aromatik iskelet

titreşimi, 1423'te metilen gruplarında C-H titreşimi, 1266 cm^{-1}'da lignindeki C-O titreşimleri, 1230 cm^{-1}'da ligninin yapısında bulunan C-C, C-O, C=O esnemeleri, 1028 cm^{-1}'de C-O bağlarının esneme titreşimleri görülmüştür ki bu da GVLFAP'ın yapısında lignin bulunduğu delignifikasyonun az olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18. GVLFAP'120dk ait FT-IR spektrumu

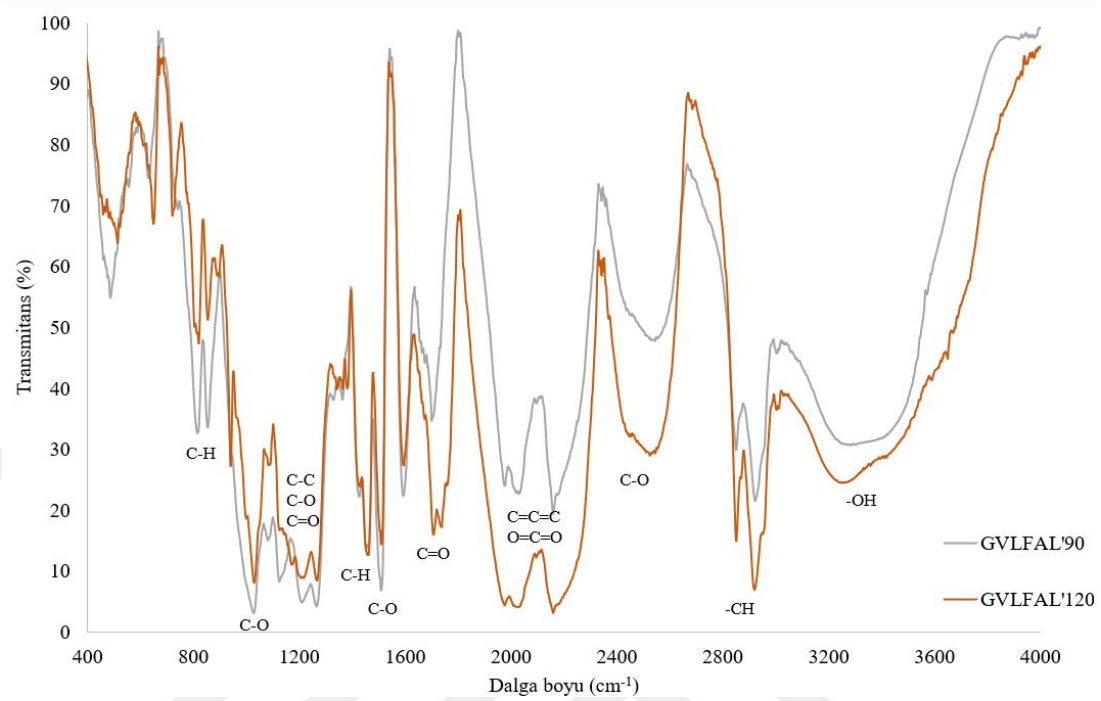
Şekil 5.19'de susuz GVLFAP'ın termogravimetrik analiz eğrisi verilmiştir. İlk olarak 100˚C'nin altında nem ve hafif gazlar uzaklaştırılmıştır ve bu aşamada kütle %7,08'dir. T_{max} 315°C'dir ve bu sıcaklık ladin talaşının T_{max} (371,62°C) değerinden daha düşüktür. Delignifikasyonun olması nedeniyle küspedeki kütle kaybı daha düşük sıcaklıklarda başlamıştır, ve maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık da bu nedenle daha düşüktür. Mevcut çalışmada selülozik fraksiyonda maksimum ağırlık kaybı 350˚C'nin altında gerçekleşmiştir. Termal bozunmadan kaynaklanan toplam kütle kaybı %81,6'dır. EGFAP ve GVLFAP'a göre termal kararlılığı ve kok oluşumu daha azdır.



Şekil 5.19. GVLFAP'120'nin (reaksiyon süresi:120dk) termogravimetrik analiz eğrisi

Şekil 5.20.'de GVLFA sisteminden elde edilen ligninlerin (GVLFAL) FT-IR spektrumu sonuçları verilmiştir. GVLFAL'120'de 1700-1738cm-1'deki ligninde konjuge olmayan karbonil, ester ve keton gruplarının C=O titreşimi, 2030cm^{-1} 'deki C=C=C ve O=C=O gruplarının titreşim yoğunluğu, 2342cm^{-1}'deki C-O bağları titreşimi, 2851cm^{-1} ve 2920cm^{-1}'deki lignindeki metil ve metilen gruplarında bulunan -CH_2 ve-CH_3 titreşimi ve 3248cm^{-1}'de bulunan hidroksil fonksiyonel gruplarındaki (alifatikler, alkoller, fenolikler, karboksilik asitler de bulunabilir) -OH titreşimi GVLFAL'90'a göre daha yoğun olarak görülmüştür. Momayez ve diğ. (2022) çalışmalarında hidroliz lignine GVL işlemi uygulamışlardır. FT-IR spektrumunda, 1460cm^{-1} C-H deformasyon, 1423cm^{-1} G zincirindeki C=O titreşimleri, 2900-2700cm^{-1} (metil ve metilenn grupları C-H titreşimi), 2920-2940cm^{-1} (lignindeki C-H gerilmesi), 3200-3500cm^{-1} (hidroksil gruplarındaki -OH titreşimi) gibi benzer pikler gözlemlenmiştir. Granatier (2023), GVL-polihdroksiüretan ile lignin kazanımı sonucunda 3318 cm^{-1}, 2918 cm^{-1}, 2854cm^{-1}, 1736 cm^{-1}'de ve 1200-1400 cm^{-1} aralığında benzer pikler verdiği belirtmiştir. GVLFAL'120 ve GVLFAL'90'da lignin titreşimlerinin benzer sonuçlar verse de arada farkın olduğu açıkça görülmektedir. 400-1500cm^{-1}'de GVLFAL'90'daki titreşim yoğunluğu daha fazla iken 1500-4000cm^{-1}'de GVLFAL'120'de titreşim yoğunluğunun daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca

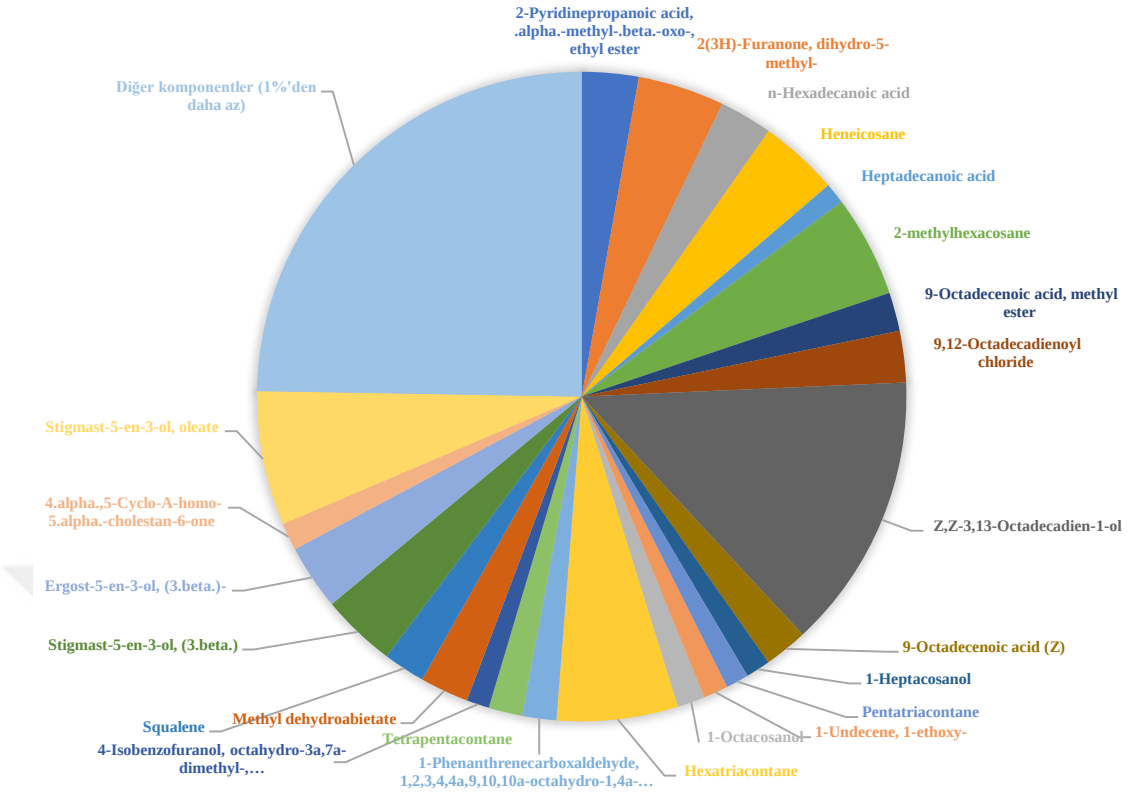
hem GVLFAL’120 hem de GVLFAL’90’da bulunan titreşimlerin EGFAL’a göre yoğunluğunun daha az olduğu görülmüştür.



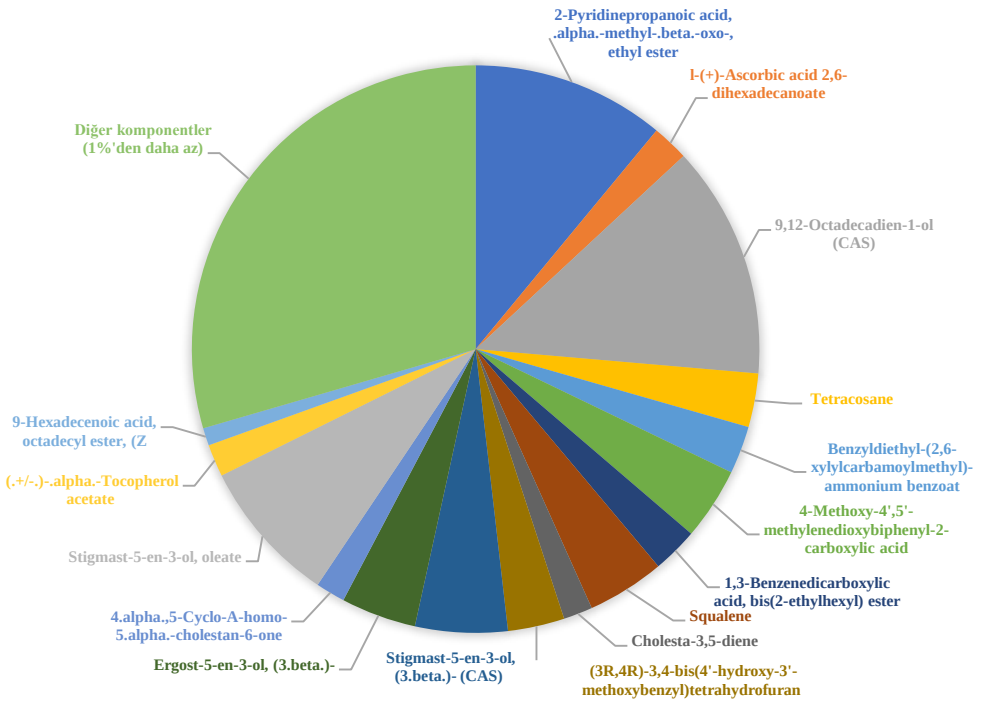
Şekil 5.20. GVLFAL’120 ve GVLFAL’90 FT-IR spektrumu

Şekil 5.21.’de GVLFAL’120’nin Py-GC/MS tarafından tanımlanan bileşikleri göstermektedir. GVLFAL’120 ve GVLFAL’90 sırasıyla 112 ve 92 pik vermiştir. GVLFAL’120’de en fazladan en aza doğru sıraladığımızda Z,Z-3,13-Octadecadien-1-ol, igmast-5-en-3-ol (13,78%), oleate (6,69%), Hexatriacontane (6,03%), 2-methylhexacosane (5,06%), St, 2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl- (4,31%) görülmüştür.

GVLFAL’90 ise 9,12-Octadecadien-1-ol (13,28%), 2-Pyridinepropanoic acid, .alpha.-methyl-.beta.-oxo-, ethyl ester (11,0%), Stigmast-5-en-3-ol, oleate (8,25%), Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.) (5,26%), Squalene (4,42%) yoğunlukta görülmüştür. GVLFAL’120 hidrokarbonlar (26,23%), esterler (15,07%), alkollerden (26,97%) oluşurken GVLFAL’90 ise esterler (41,45%), aldehitler (14,09%), hidrokarbonlardan (8,93%) oluşmuştur. GVL-FAL’120 en fazla hidrokarbonlar ve alkoller görülürken GVL-FAL’90’nın en fazla esterler pik vermiştir. GVLFA sisteminden elde edilen ligninlerde fenol birimlerinin olmaması dikkat çekmektedir ki bu da ligninin saf bir şekilde elde edilemediğini gösterir.



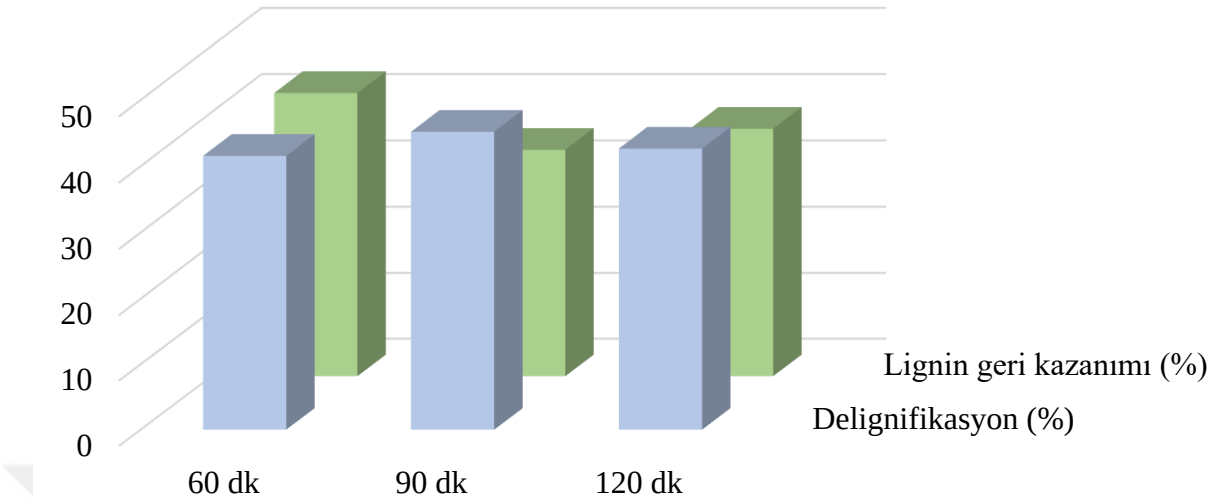
Şekil 5.21. GVLFAL’120 piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).



Şekil 5.22. GVLFAL’90 piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).

5.3.4. Reaksiyon süresinin EG-FA sistemi üzerinde etkisi

Yapılan deneysel çalışma göstermiştir ki reaksiyon süresi GVLFA sisteminde etkindir. Benzer şekilde EGFA işlemlerinde de incelenmesi gereken bir parametre olarak düşünülmüştür. Sürenin etkisini EGFA sisteminde de gözlemlemek için yüksek asit konsantrasyonunun katalizör olarak kullanıldığı şartları esas alarak 60, 90 ve 120 dk'lık sürelerde organosolv işlemi yapılmıştır. Delignifikasyon ve lignin geri kazanım oranları Şekil 5.23'te gösterilmiştir. Delignifikasyon 60dk'da yapıldığında verim %41,6 iken 90dk'da işlem yapıldığında verim %45,2'dir. Fakat lignin geri kazanım oranı ise tam tersidir. Yani en yüksek lignin geri kazanım oranı 60 dk'lık (%42,9) sistemde olurken en az lignin geri kazanım oranı 90 dk'lık (%34,29) sistemde görülmüştür. İşlem süresinin delignifikasyonda ve lignin geri kazanımında büyük bir etkisi olmamıştır. Her ne kadar literatürde EG-FA sisteminde zamana bağlı delignifikasyon incelenmemişse de bazik sistemde çalışmış olan Chin ve diğ. (2020) (bozunmuş boş meyve demeti , katalizör: NaOH: 3% v/v) yaptıkları çalışmada farklı sürelerde delignifikasyon oranlarına bakmıştır. Başlangıçta biyokütlede %23,9 lignin miktarı bulunurken ön işlemden sonra küspe de 15, 30, 45, 60 ve 75 dakika da delignifikasyonun sırasıyla %43, %50,2, %58,15, %52,7 ve %51,46 olduğu bulunmuştur. Sürenin artması başlangıçta delignifikasyon miktarını arttırmış olsa da süre değiştikçe aralarında çok az da olsa delignifikasyon oranında düşüş veya yükseliş olabileceği gözlemlenmiştir.

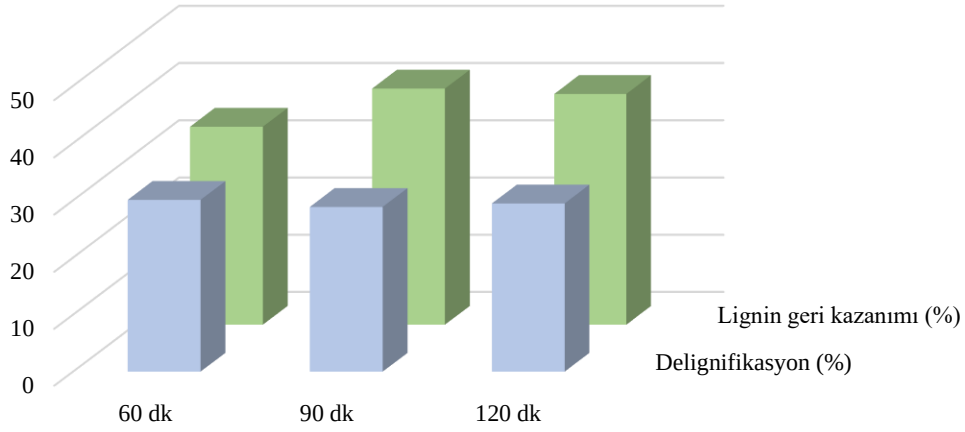


Şekil 5.23. EG-FA sistemlerinin 60, 90 ve 120dk sürelerde delignifikasyonu ve lignin geri kazanımı

5.3.5. Bazik katalizör ile delignifikasyon

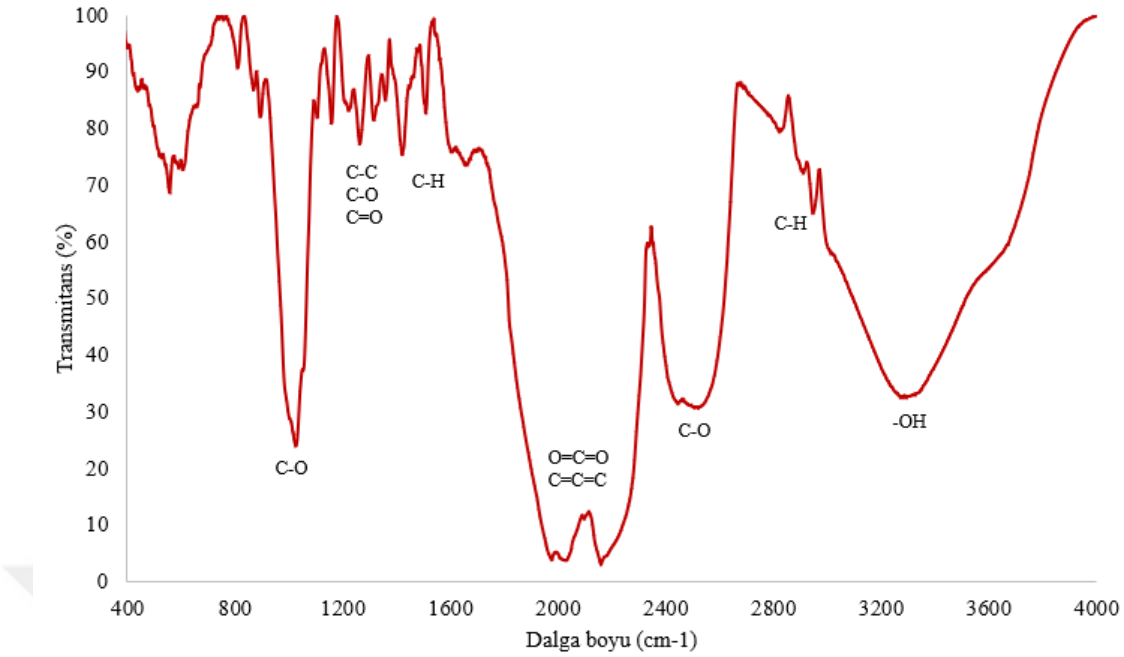
Daha önce de belirtildiği gibi asit katalizör yerine bazik katalizör de EG sistemlerinde kullanılmaktadır. FA sistemiyle kıyaslamak için uygulanan bazik (NaOH) organosolv sistemine ait delignifikasyon ve lignin geri kazanım verimi Şekil 5.24'te verilmiştir. En fazla delignifikasyon verimi (%30) EG-NaOH sistemiyle ve 60 dk'lık reaksiyon süresinde gerçekleştirilen organosolv işleminde görülmüştür. Bu sistemi de sırasıyla 120 dk (%29,46) ve 90 dk (%28,86) sistemleri takip etmiştir. 60, 90 ve 120 dakika reaksiyon süresinde yapılan delignifikasyon işlemlerinde geri kazanılan lignin oranları sırasıyla %34,63, %41,29 ve %40,35'tir. Bazik katalizörlerle yapılan işlemde süre baz alındığında sonuçların birbirleriyle benzer olduğu görülmektedir. NaOH ile yapılan deneylerin sonucu, FA sistemine kıyasla çok az da olsa daha düşük delignifikasyon ve lignin geri kazanımı ile sonuçlanmıştır. Ayrıca deney sonuçlarına göre sürenin delignifikasyon ve lignin geri kazanımı oranında büyük bir etki yapmadığı görülmektedir. Benzer bir çalışmada Alves-Ferreira ve diğ. (2021) *Cistus ladanifer* biyokütlesine %2 ve %4 oranında NaOH katalizörüyle 130˚C'de 1 ve 2 saat olmak üzere etilen glikol organosolv işlemi uygulamıştır. %2 NaOH katalizörüyle yapılan 1 ve 2 saat işlemlerinde delignifikasyon verimi sırasıyla %68,8 ve %68,7 olduğu

belirtilmiştir. %4 NaOH katalizörüyle yapılan organosolv işleminde ise 1 ve 2 saat ile yapılan delignifikasyon verimi sırasıyla %77,7 ve %78,3'tür. Yine benzer bir çalışmada, Chin ve diğ. (2021) EG-su (%50 v/v) -NaOH %3 v/v oranlarında organosolv ön işlemini farklı sürelerle denemişlerdir. Maksimum delignifikasyon 45.dk'da %75,1 olurken süreyi 75.dk'ya çıkardıklarında delignifikasyon oranı %72,8'e düştüğü görülmüştür. EG ile yapılan organosolv işleminde maksimum %74,6 oranında lignin geri kazanımı olduğunu belirtmişlerdir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki alkali organosolv işlemi de etkin bir delignifikasyon yöntemidir (Chin ve diğ., 2021). Selülozca zengin küspede kristaliniteyi azaltmaz fakat lignini etkin bir şekilde uzaklaştırmak mümkündür (Jamaldheen ve diğ., 2022). Wei ve diğ. (2021), şeker kamışına küspesine EG ile bazik katalizör olarak NaOH ve asit katalizör olarak HCl kullanılmıştır. Bu işlemde her iki katalizör aynı miktarda kullanılmış ve 150˚C'de 1 saat organosolv delignifikasyon işlemi uygulanmıştır. Organosolv delignifikasyonu sonucunda NaOH katalizörüyle yapılan ön işlemde delignifikasyon oranı %90,9 iken HCl katalizörü ile yapılan ön işlem de delignifikasyon oranı %67,1'dir. Ayrıca çalışmalarındaki NaOH ve HCl katalizörleriyle yapılan lignin geri kazanım oranı sırasıyla %47,9 ve %39,2'dir. Literatürdeki çalışmaların sonuçları tez kapsamındaki EG-NaOH sistemine göre hem delignifikasyon hem de lignin geri kazanım oranı açısından daha yüksektir. Bunun ana nedeni atmosferik koşullarda çalışma, biyokütle türü, katı sıvı oranı, katalizör ve çözücü oranları, uygulanan sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi birçok parametre etki etmiştir. Ek olarak deneysel çalışmada lignin çöktürülmesi için pH değerinin 2-2,5 bandında olması gerekmektedir. Fakat bazik katalizör kullanıldığı için deney sırasında pH artmıştır ve sonrasında pH düşürmek için asit eklenmiştir ki bu da hem ek işlem gerektirmekte hem de endüstriyel olarak kullanım açısında fizibilite açısından olumsuz yansımaktadır.



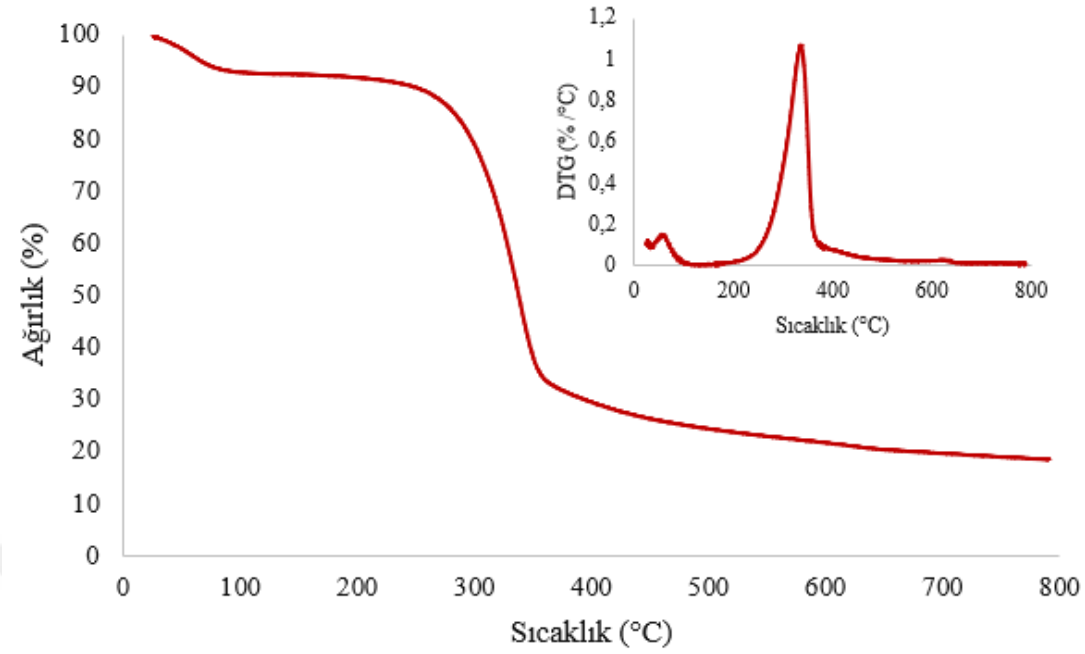
Şekil 5.24. EG-su-NaOH sisteminde delignifikasyon ve lignin geri kazanımının süre ile değerlendirilmesi

Delignifikasyonu fazla olduğu için 60dk süre ile yapılan deneylerin selülozik fraksiyonlarına ve ligninlerine analiz yapılmıştır. EGNaOH sisteminden elde edilen selülozik fraksiyonlarının (EGNaOHP) FT-IR spektrumu Şekil 5.25'te gösterilmiştir. Arabinan, fruktoz ve galaktan gibi şekerlerin, 480-815cm^{-1} arasında değişen pik değerlerinde gözlemlenir (Singh ve diğ., 2017; Naik ve diğ., 2010). 558cm^{-1}'de aromatik zincirlerdeki C-C titreşimleri EG-su-NaOH selülozik fraksiyonunda artmıştır. 1223cm^{-1} (EGNaOHP) lignin ve ksilandaki C-O ve aromatik zincirlerdeki C=C bağlarındaki titreşimler ladin talaşına göre daha az görülmüştür (Zheng ve diğ., 2018). 1659cm^{-1}'de ligninlerdeki C=C alken titreşimleri ve C-H fenil alkan titreşimlerine atıf edilmiştir (Singh ve diğ., 2017). 2821cm^{-1}'de aldehit tipi C-H bağları (Ruiz ve diğ., 2011) ve 2946cm^{-1}'de lignindeki metil, metilen grupları C-H gerilme ladin odun talaşına göre titreşimlerin daha fazla olduğu görülmüştür. 3293 cm^{-1} 'de -OH hidroksil gruplarının titreşiminden kaynaklanır (Chen ve diğ., 2019) ve bu titreşimler EGNaOHP'da daha yoğun görülmüştür. EGFAP'a göre EGNaOHP'de lignin titreşimlerin daha fazla olduğu görülmüştür ki bu da EGNaOHP'de daha fazla lignin kaldığı yani delignifikasyonun EGFAP'a göre daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 5.25. EGNaOHP'ına ait FT-IR spektrumu

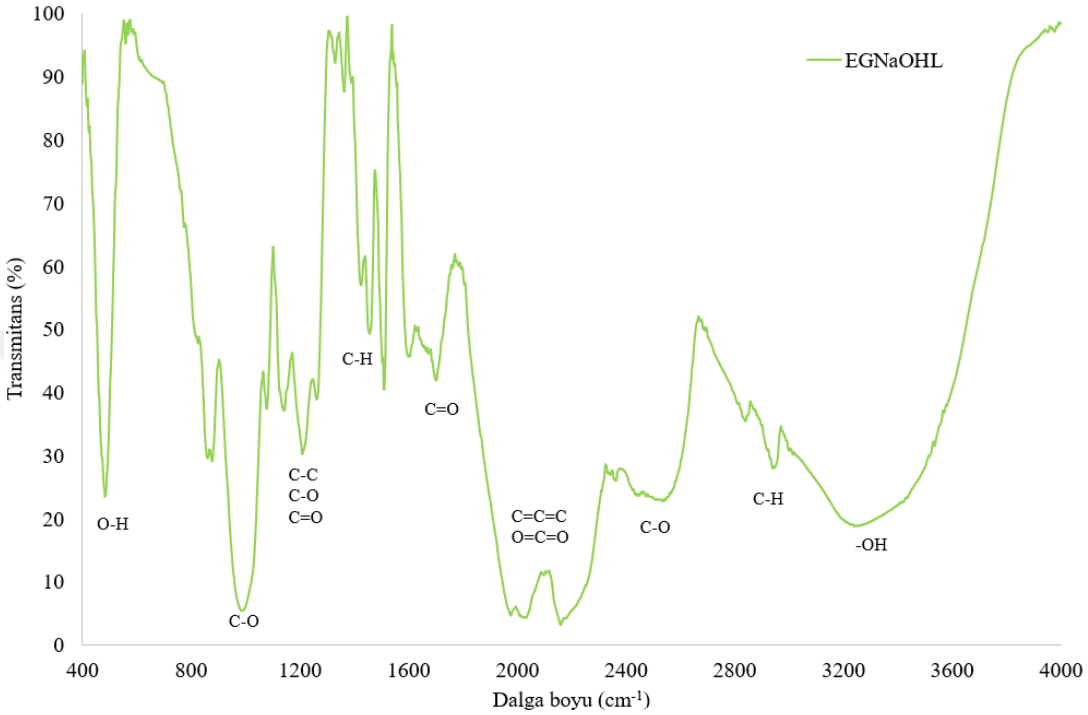
Şekil 5.26'da EGNaOHP'ın termogravimetrik analiz eğrisi verilmiştir. İlk olarak 100˚C'nin altında nem ve hafif gazların uzaklaştırılması gerçekleştirilmiştir (Vanderghem ve diğ., 2011) ve bu aşamada kütle kaybı EG-NaOHP için %6,17'tir. Küspeye ait T_{max} sıcaklığı 338°C'dir. Bu değerler EGFAP ile T_{max} (339°C) değeriyle hemen hemen aynı sonucu vermiştir. EGFAP'a (339°C) göre EGNaOHP'nin sonuçları benzerdir bunun sebebi aynı çözücü, sıcaklık ve reaksiyon süresinden kaynaklanabilir. Fakat GVLFAP ve GVLFAP'120'ye göre T_{max} değeri EGNaOH'ın daha yüksek olduğu görülmüştür bu nedenle ladin odun talaşında EGNaOH'ın termal kararlılığı GVL çözücüyle yapılan ön işlemlere göre daha fazladır. Termal bozunmadan kaynaklanan toplam kütle kaybı %81,53'tür. Kütle kaybı EGFAP, GVLFAP ve GVLFAP'120'ye göre daha az olduğu görülmüştür.



Şekil 5.26. EGNaOHP' nin termogravimetrik analiz eğrisi

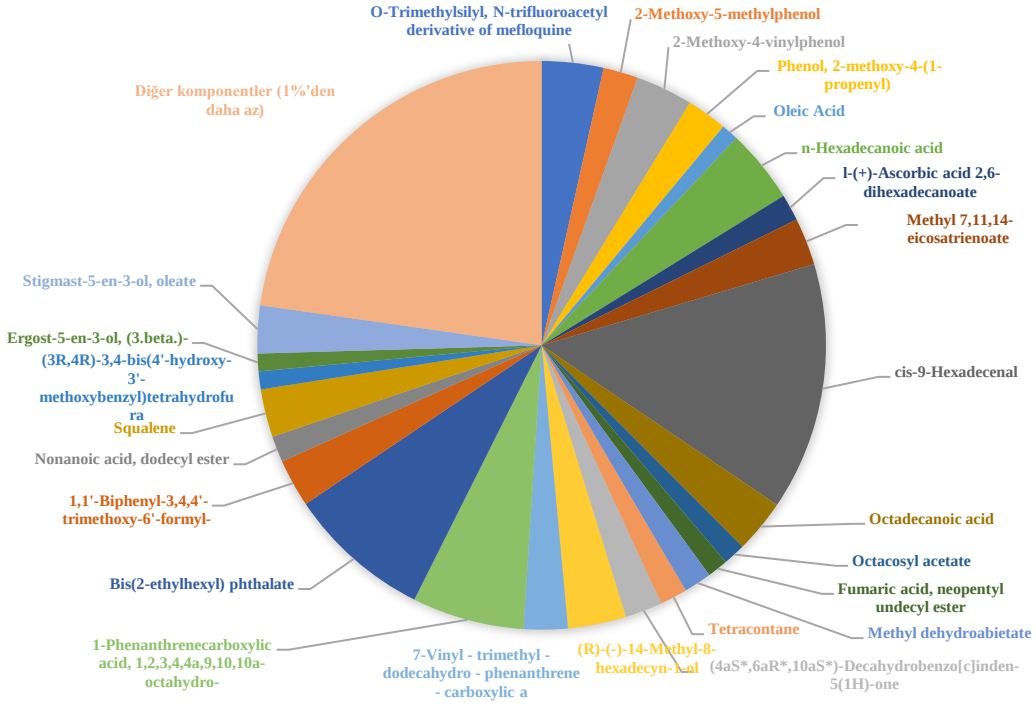
Şekil 5.27'de EG-NaOH sisteminden elde edilen ligninlerin (EG-NaOHL) FT-IR spektrumları gösterilmiştir. 890cm^{-1} civarındaki piklerin (selülozun glikozitin karakteristiği) EG-NaOHL yoğun olarak görülmesi dikkat çekmektedir. Lignin G zincirlerinde C-O titreşim yoğunluğu (EGFAL: 1263- EG-NaOHL: 1264 cm^{-1}) EG-NaOHL'de daha azdır. Ayrıca lignin düzlem deformasyonlarda C-H bileşenlerin aromatik iskelet titreşimleri (1424cm^{-1}), lignindeki C-H deformasyonu (-CH_3, -CH_2) (1458cm^{-1}) EGFAL'da titreşimlerinin daha yoğun olduğu görülmüştür. 1510cm^{-1}'de piklerde (aromatik lignin halkasını) temsil etmektedir (Zhang ve diğ., 2015) ve titreşim yoğunluğu EG-FA da daha fazla görülmüştür. 1700-1740 cm^{-1}'deki lignindeki konjuge olmayan karbonil, keton ve ester gruplarının titreşimlerine (C=O gerilme titreşimi) karşılık gelmektedir (Karaca ve diğ., 2012) ve EGFAL'a göre titreşim yoğunluğu daha azdır. EG-NaOHL'de ligninde bulunan metil ve metilen gruplarında C-H titreşim yoğunluğu EGFAL'a göre daha fazla görülmüştür. 2851cm^{-1} ve 2923cm^{-1}'de görülen metil ve metilen gruplarındaki -CH_2 ve -CH_3 titreşimleri görülmüştür ve Alkoller nükleofiller olarak, hammaddedeki lignin ile Cα-eterlenmiş lignin oluşturmak için reaksiyona girebileceği ve -CH_2 gruplarını arttırabileceği belirtilmiştir (Song ve diğ., 2024). Bu titreşimlerin yoğunluğu EGFAL'a göre daha fazla olarak yansımıştır. 3250-3400 cm^{-1}'de gözlemlenen geniş gerilme titreşimleri hidroksil fonksiyonel

gruplarındaki (alifatikler, alkoller, fenolikler, karboksilik asitler de bulunabilir) -OH titreşimlerini göstermektedir (Romaní ve diğ., 2015). Organosolv ligninleri arasında bu bölgede 3200-3500cm^{-1}'deki bant aralığında EG-NaOHL'nin ve EGFAL'ın titreşim yoğunluğu GVL sistemlerine göre daha fazladır.



Şekil 5.27. EGNaOHL FT-IR spektrumu

EG-NaOHL'nin PY-GC/MS sonuçları Şekil 5.28.'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre 78 pik görülmüştür. cis-9-Hexadecenal (14,09%), Bis(2-ethylhexyl) phthalate (8,19%), 1-Phenanthrenecarboxylic acid, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro- (6,37%), n-Hexadecanoic acid (4,19%), O-Trimethylsilyl, N-trifluoroacetyl derivative of mefloquine (3,5%), (R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol (3,31%) komponentleri görülmüştür. EG-NaOHL fenol (12,11%), hidrokarbonlar (9,13%), esterler (32,45%) ve aldehitlerden (14,09%) oluşmaktadır. EG-NaOHL'de en fazla ester birimleri, fenol ve aldehitler görülmüştür. EG-NaOHL'de fenol ve asit birimleri EG-FAL'a göre daha az görülmüştür. Diğer gruplarda (hidrokarbon, ester, alkol vb.) benzer pikler verilmiştir. Organosolv yöntemiyle elde edilen ligninler, düşük değerli enerji kaynağı olarak geleneksel kullanmaktan ziyade biyo-bazlı kimyasallar ve malzemeler olarak kullanmak daha karlı bir seçenek olacaktır (Zhang ve diğ., 2015). Esterleşmenin fazla olması çözücüden gelen alkil grupları ve biyokütleden gelen alkanoat gruplarının bir araya gelmesinden kaynaklanmıştır.



Şekil 5.28. EGNaOHL piroliz uçucularının göreceli bileşimi (toplam kromatografik tepe bölgesinin yüzdesi olarak temsil edilir).

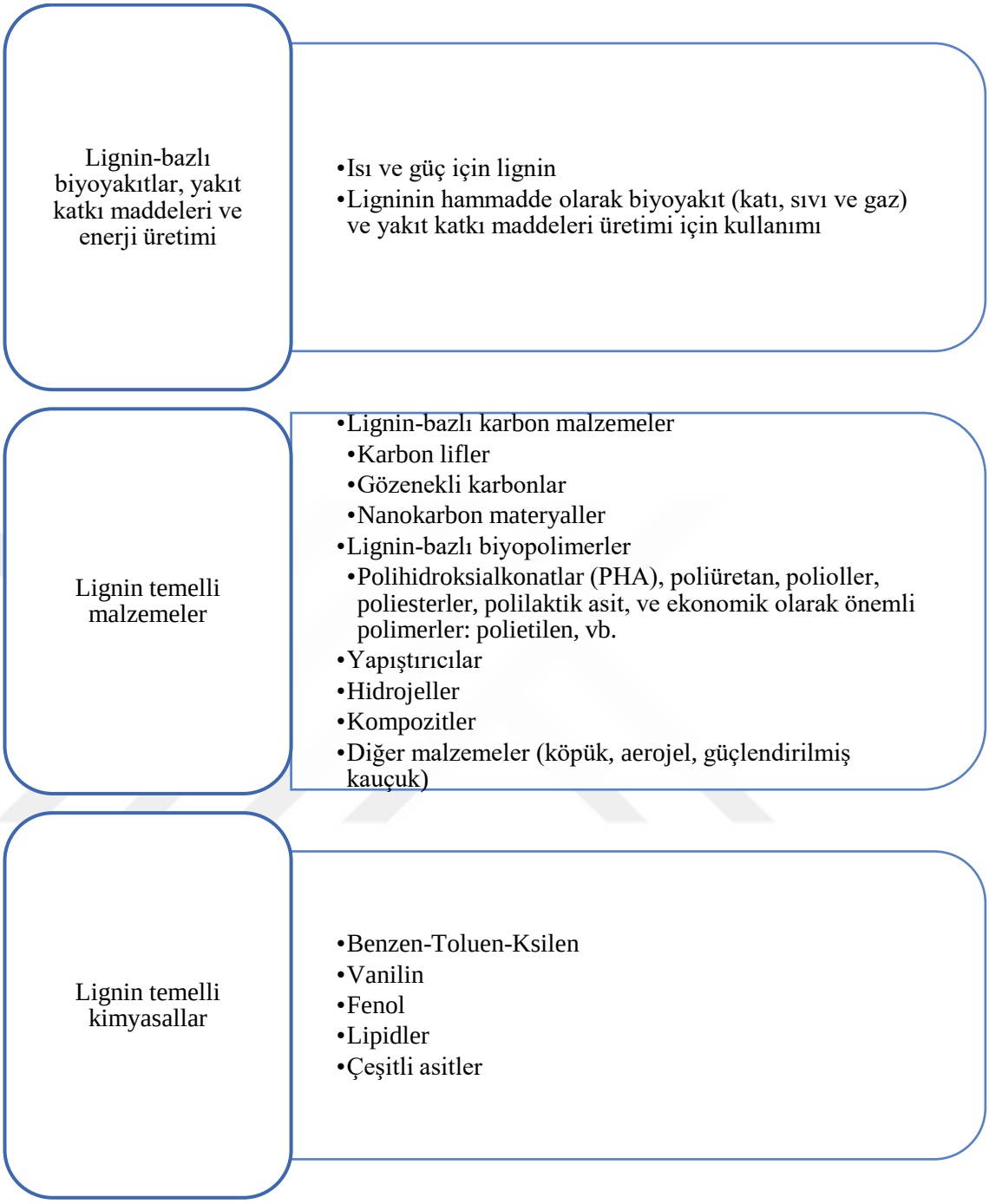
6. LİGNİN VE SELÜLOZUN VALORİZASYONU

Geleneksel biyorafinerilerde biyokütle,biyoyakıtlar (ağırlıklı olarak biyoetanol) ve katma değerli kimyasalları elde etmek için fraksiyonlara ayrılmaktadır. Fakat teknolojik kısıtlamaların üstesinden gelmek, üretim maliyetlerini azaltmak, lignoselülozik biyokütlenin kullanım çeşitliliğini arttırmak için daha fazla araştırma gerekmektedir. Mevcut biyokütle valorizasyon yöntemlerinin çoğu selüloz ve hemiselüloz şekerlerinin valorizasyonuna odaklanmaktadır. Ligninin değerlendirme oranı %5'in altındadır (Wu ve diğ., 2022). Mevcut üretimlerin çoğunda lignin atık olarak elde edilir, bu fraksiyon da ısı üretmek amacıyla yakılmaktadır (Dessie ve diğ., 2023). Fakat sürdürülebilir bir biyorafinasyon için lignoselülozik biyokütlenin yapısal bileşenlerinden maksimum fayda sağlamak yani diğer bir ifadeyle,selüloz ,hemiselüloz ve ligninin beraber değerlendirilmesi gerekmektedir.

Lignoselülozik biyokütlenin karmaşık bir yapısı vardır. Buna bağlı olarak lignoselülozik biyokütlenin yapısal bileşenlerinin etkin olarak değerlendirilmesi için biyokütleye mutlaka ön işlem uygulanması gerekmektedir. Elde edilen lignin ve selüloz birçok farklı alanda kullanılabilir.

7. LİGNİN VALORİZASYONU

Lignoselülozik biyokütlenin tüm bileşenlerinin değerlendirilmesi, lignin bazlı biyorafinerilerin teşvik edilmesi ve sürdürülebilir biyoekonomiye katkı sağlamak için ligninin bir platform kimyasalı gibi kullanılması gereklidir. Orman atığı, tarımsal atık gibi ligninin temel kaynakları, hammaddenin hasadı ve ulaşım maliyeti, lignoselülozik biyokütlenin fraksiyon metodu (veya uygulanacak ön işlem), ligninin ayrılmasındaki enerji yoğunluğu ve verimliliği, pazar talebi ve ligninin kalitesi gibi faktörler lignin valorizasyonunu etkileyen önemli faktörlerdir (Sethupathy ve diğ., 2022). Ligninin valorizasyonu Şekil 7.1'de özetlenmiştir. Yakıt ve enerji üretiminde lignin geleneksel olarak ısı ve güç olarak; ayrıca biyoyakıt üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gelişen teknolojiyle birlikte çeşitli yüksek katma değerli kimyasallar ve malzeme üretmek için de kullanılmaktadır. Ligninin ticari ve endüstriyel olarak değerlendirmek amacıyla potansiyel yolları keşfetmek üzere yapılan çalışmalar sürekli olarak devam etmektedir. Aşağıda lignin değerlendirilirken oluşturulan platformlar tartışılmıştır.



Şekil 7.1. Lignin valorizasyonu

7.1. Biyoyakıt ve Enerji Üretimi

Lignin günümüzde genellikle kağıt hamuru ve kağıt endüstrilerinden elde edilmektedir (Sethupathy ve diğ., 2022). Lignini geri kazanma imkanı olmadığı için genel olarak düşük enerji verimliliği ile yanmasına odaklanılmaktadır. Bu endüstrilerden gelen lignini geri kazanmak zor olsa da farklı yöntemlerle daha saf olarak elde edilebilecek ligninlerin farklı alanlarda kullanılması önemli bir konu olmuştur. Bunun nedeni,

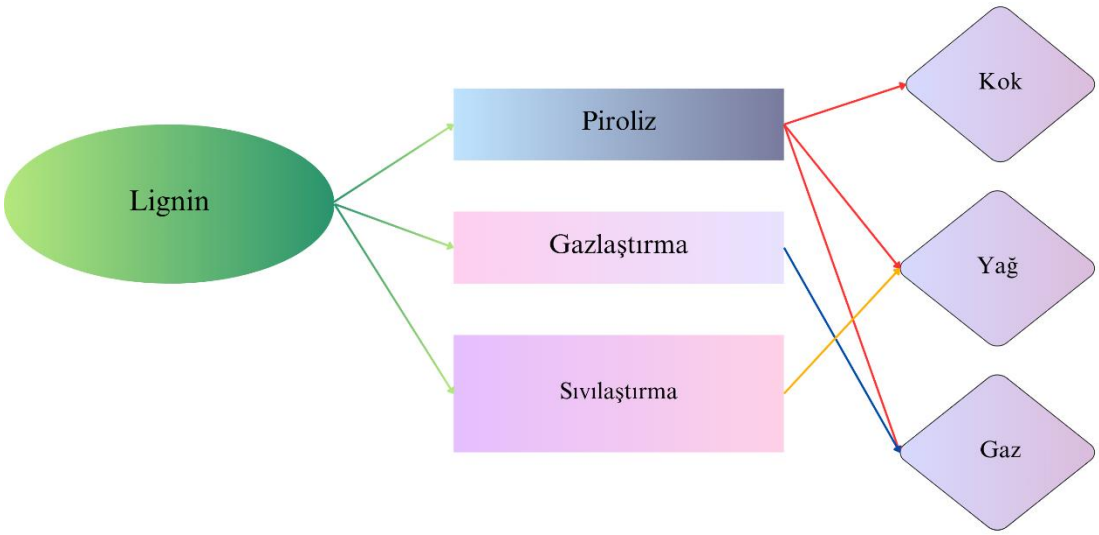
ligninin fenolik yapısı ve yüksek enerji yoğunluğudur, ve bu alanda çok sayıda patent bulunmaktadır (Beaucamp ve diğ., 2022; Chen ve diğ., 2021; Gul ve diğ., 2021; Kocatürk ve diğ., 2023; Srivastava ve diğ., 2023).

7.1.1. Ligninden ısı ve güç üretimi

Lignin mevcut şartlarda en yüksek miktarlada kağıt endüstrisinde üretilmektedir. Yeterli olarak bilinmemesi nedeniyle lignin geleneksel olarak ısı ve elektrik üretmek amacıyla fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte ligninin yüksek oksijen içeriğine sahip olması ve neme sahip olmasından dolayı daha düşük ısıl değere sahiptir. Diğer bir ifadeyle, kömürle benzer verimlere sahip olması için büyük miktarlarda lignine ihtiyaç duyulur. Kuru ligninin ortalama ısıl değeri yaklaşık 26Mj/kg'dır (Maksimuk ve diğ., 2021). Ligninin kömürle harmanlanarak/ birlikte yakılması geniş çapta araştırılmaktadır ve araştırmalara göre kömürle birlikte yakılan ligninin yanma verimliliğini %38 arttırdığını ve sera gazı emisyonlarını %60'a kadar azalttığı öne sürülmektedir (Patel ve diğ., 2023). Ligninin yapısı ve çeşitliliği sahip olması yakma ünitesinin parametrelerinin ayarlanmasında zorluk teşkil edebilmektedir (Bajwa ve diğ., 2019). Kömürle birlikte iyileştirilmiş yanma özellikleri ve daha yüksek ısıl değerine sahip olmasına rağmen ligninin yakılması gelişmiş teknolojilerdeki uygulamalarla karşılaştırıldığında düşük değerli bir işlemdir.

7.2.2. Lignin bazlı biyoyakıtlar

Lignin piroliz, gazlaştırma ve/veya sıvılaştırma prosesleriyle lignin yağlarına ve işlenmesiyle de yakıtlara dönüştürülebilir. Şekil 7.2'de ligninin termokimyasal yöntemlerle dönüştürülerek üretilebilecek yakıtlar verilmiştir. Piroliz ile katı, sıvı ve gaz, gazlaştırma yoluyla sentez gazı, sıvılaştırma ile sıvı yağ elde edilmektedir. Bu yöntemlerle elde edilecek verimler mevcut yöntemin şartlarına bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 7.2. Lignin termokimyasal olarak dönüştürülmesiyle enerji ve yakıt üretimi için elde edilen ürünler.

Piroliz, oksijensiz ortamda genellikle 600-1000°C sıcaklıkta ve 100-500kPa basınçta hammaddenin ısıtılarak katı, sıvı ve gaz ürünlerine dönüştürülmesidir (Kumar ve Strezov, 2021). Piroliz sürecinin önemli parametreleri ise hammaddenin parçacık boyutu (Varma ve Mondal, 2017), sıcaklık (Bordoloi ve diğ., 2016), ısıtma hızı ve reaksiyon süresidir (Moralı ve diğ., 2016). Piroliz yavaş (sıcaklık: 55-900°C, reaksiyon süres: 5-30dk, ısıtma hıız: 10°C/s), hızlı (sıcaklık: 850-1250°C, reaksiyon süresi: 0,5-2s, ısıtma hızı: 100°C/s) ve flaş piroliz (sıcaklık: 1000-1300°C, reaksiyon süresi: <0,5s, ısıtma hızı: >500°C) olarak farklı sıcaklık, reaksiyon süresi ve ısıtma hızlarına sahiptir (Jahirul ve diğ., 2012; Balat ve diğ., 2009). Piroliz sonucunda kok, biyo-yağ/piroliz yağı ve gazlar biyoyakıt olarak oluşan ana ürünlerdir. Klason, kraft, alkali, sülfit ve organosolv ligninlerin yapısında piroliz sonuçları farklılık gösterebilir. Örneğin klason ligninde depolimerizasyon ve yoğuşma reaksiyonlarıyla yeni lignin yapıları oluşabilir. Kraft ligninde piroliz sonucunda eter bağları kırılır ve metoksi grubu kaybı olmaktadır ve ek olarak doğal C-O bağlarının yerini alacak C-C bağları oluşmaktadır. Alkali ligninlerde ester bağı ile C-C bağı yok edilir, karboksilik asit içeriği ise artmaktadır. Sülfit ligninlere yapılan piroliz işleminde ise daha fazla fenilpropan birimi ve C-C bağı oluşur, kükürt grupları lignin fenilpropan birimlerinin lignin fenil karbon atomuna bağlanır. Organosolv ligninde ise eter bağlarının kırılması ve yoğunlaşma reaksyionları daha karmaşık bir lignin yapısına yol açabilir (Leng ve diğ., 2022). Organosolv lignin, kraft ve soda lignine göre daha yüksek saflıkta olduğu için diğer proseslere kıyasla daha az yapısal modifikasyon gerektirmektedir (Lu ve Gu,

2022). Custodis ve diğ., (2015), sert ve yumuşak ağaçtan elde edilen klason, kraft ve organosolv gibi farklı lignin türlerinin katalitik ve katalitik olmayan pirolizini davranışını incelediler. Kraft ve organosolv ligninde düşük sıcaklıkta monomerlerin verimini azaltırken yüksek sıcaklıkta verimin arttığını tespit etmiştir. Sert ağaçlarda siringil alt birimleri daha fazla olduğu için daha fazla monomer üretmiştir. Ayrıca kraft lignin ile organosolv ligninin çok sayıda aril eter bağlarının bulunduğunu ve bunun da piroliz sırasında daha yüksek uçucu ürün verimine yol açtığını belirtmişlerdir. Wang ve diğ. (2015), aynı çam ağacından elde edilen dört ligninin (alkali, klason, öğütülmüş odun ve organosolv) piroliz davranışını incelemişlerdir. Termal olarak kararsız eter bağları ve yan dalları alkali ve öğütülmüş odun ligninlerinde iyi korunmuş, fakat organosolv ve klason ligninde kırılmıştır. Fenol veriminin 600˚C'de maksimuma çıktığını ve ürünlerin çoğunluğunu guaiasil bileşiklerinin oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak, lignin piroliz ürünlerinin özellikle lignin yağlarının (fenolik bileşiklerce zengin) üretilmesine rağmen, aşındırıcılığı ve yüksek oksijen içeriği nedeniyle geliştirilmesi gerekmektedir (Lu ve Gu, 2022).

Gazlaştırma işlemi genel olarak 700-1200°C arasındaki sıcaklıklarda hava, oksijen, buhar veya bunların karışımları kullanılarak yapılan kısmi oksidasyon prosesidir. Gazlaştırma sonucunda CH_4, CO, CO_2, H_2 ve düşük hidrokarbonlardan oluşan sentez gazı adı verilen bir gaz ürün oluşur (Tezer et al., 2022; Hoang et al., 2022). Sentez gazı birçok üretime imkan veren önemli bir gaz karışımıdır. Sıcaklık, basınç, reaksiyon süresi, katalizörler ve oksidan türü gibi parametreler gazlaştırma verimliliğini etkiler. Ligninin tamamen gazlaştırılması hidroliz, hidrojenasyon, polimerizasyon, gibi ardışık reaksiyonları içermektedir (Bajwa ve diğ., 2019). Ligninin gazlaştırıılması genel olarak şu şekilde gerçekleştirilir: (i) 100-200°C arasında kurutma ile nemi ve uçucu gazlar giderilir. (ii) 200-400°C aralığında piroliz reaksiyonları oluşmaya başlar ve lignin yapısında α- and β- eter bağları kopar ve guaiakol, koniferil aldehit, vanilik asit ve vanilin gibi uçucu aromatik monomerlerin birbirleriyle etkileşime girerek yeni C-C oluşturmasıyla yeniden polimerizasyon olabilir. (iii) ~400°C'de yanma işlemi başlar, bu aşamada H_2'nin yanmasıyla su oluşabilir. Oluşan yanma derecesi tamamen oksidanın ligninin stokiyometrik oranına bağlıdır. (iv) İkincil piroliz reaksiyonlar ~450°C'de aromatik halkayı hedef alan demetoksilasyon reaksiyonları meydana gelmeye başlar, metoksi grubunun CH_4 hidrojenlenmesi veya CO/CO2'ye oksitlenmesiyle katekollerin oluşmasıyla sonuçlanır. (v) ~550°C'den itibaren

koklaşma ve poliaromatik hidrokarbonların oluşumu gerçekleşir ve sıcaklık arttıkça üretimleri yoğunlaşır (~700°C). (vi) 800-1000°C'de tek karbonlu molekülleri içeren indirgeme reaksiyonları gerçekleşmektedir (Castro Garcia ve diğ., 2022) .

Sıvılaştırma, yüksek basınç altında (5-40MPa) ve yaklaşık 300-350˚C sıcaklık aralığında, ligninin bir çözücü içinde sıvı ürüne dönüştürülmesidir (Kumar ve diğ., 2020). Sıvılaştırma işlemi için organik çözücüler kullanılabileceği gibi, katalizör varlığında su da kullanılabilir. Çözücü olarak suyun kullanıldığı işlem, hidrotermal sıvılaştırma (HTL) olarak da bilinmektedir (Shahbeik ve diğ., 2024). HTL işleminin performansını karbonhidratların saf sudaki çözünürlüğünden farklı olarak lignin sınırlı çözünmekte ve ligninin sıvılaştırmadaki verimliliğini ve suda çözünürlüğünü arttırmak için genellikle bir baz (KOH, K_2CO_3, ZrO_2 vb.) katalizörü eklenmektedir (Cao ve diğ., 2020; Belkheiri ve diğ., 2018). Sıvılaştırma ürününde piroliz yağlarına göre %10-20 daha az oksijen içeriğine sahiptir ki bu da onu daha yüksek ısıl içeriğine sahip ürün haline getirmektedir (Kumar ve diğ., 2020). Ayrıca HTL, hammadde kaynağının ön kurutma gerektiren gazlaştırma ve piroliz işleminden farklı olarak hammaddeyi ön kurutmaya ihtiyaç duyulmaz. Tablo 7.1'de Piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemleriyle ligninden biyoyakıt ve yakıt katkı madde eldesi örnekleri verilmiştir.

Tablo 7.1. Ligninden biyoyakıt ve yakıt katkı madde eldesi

Lignin türleri	Proses	Proses koşulları	Ürünler ve sonuçlar	Kaynaklar
Organosolv lignin	Piroliz	Reaktör tipi: Akışkan yataklı Sıcaklık: 500°C	Kok oluşumu: %35,6 Biyo-yağ verimi: %54,7 Gaz oluşumu: %15,1	De Wild ve diğ., 2012
Sert odun organosolv lignin (Alcell)	Piroliz	Reaktör tipi: Akışkan yataklı Sıcaklık: 500°C	Kok oluşumu: % 43 Biyo-yağ verimi: %38,9 Gaz verimi: %20,7	De Wild ve diğ., 2012
Alkali lignin (from Aldrich Chemistry)	Piroliz	Sıcaklık: 390°C Fırın içerisinde	Kok verimi: %76~ Biyo-yağ verimi: %12~ Gaz verimi:%9~	Ali ve diğ., 2022
Kraft lignin	Piroliz	Sıcaklık: 600°C Katalizör: HZMS-5	Methoxy / alkyl aromatik hidrokarbonlar:	Zou ve diğ., 2022

		Katalizör lignin oranı: 1:1	%50~ Biyoyağ verimi: -	
Kraft lignin	Gazlaştırma	Sıcaklık: 400°C P: 23MPa Reaksiyon süresi (dk): 15 Katalizör: Ni-CeO_2/Karbon nanofibers	H_2: 2mmol/g CH_4: 4,3mmol/g	Cardoso ve diğ., 2018
Kraft lignin	Gazlaştırma	Sıcaklık: 400°C P: 23MPa Reaksiyon süresi (dk): 15 Katalizör:Ni-CeO_2/Aktif karbon	H_2: 1,7mmol/g, CH_4: 3 mmol/g	Cardoso ve diğ., 2018
Dealkaline lignin	Gazlaştırma	Sıcaklık: 400˚C P: 24-27MPa Reaksiyon süresi (dk): 30 Katalizör:Ni/4 A (Na-A type, SiO_2/Al_2O_3 mol oranı 2:1)	H_2: 6,2 mmol/g,	Yu ve diğ., 2023
Dealkaline lignin	Gazlaştırma	Sıcaklık: 600°C Basınç: 25.9−29.9 MPa Reaksiyon süresi (dk): 180 Katalizör: CuO–ZnO	H_2: 29,62 mol/kg	Cao ve diğ., 2021a
Dealkaline lignin	Gazlaştırma	Sıcaklık: 500°C Basınç: 23−27 MPa Reaksiyon süresi (dk): 180 Katalizör: CuO–ZnO	H_2: 6,4 mol/kg	Cao ve diğ., 2022
Alkali lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 260-300°C,	Biyo-yağ verimi: % 40	Zhang ve diğ., 2024

		Reaksiyon süresi (dk): 15	Lignin dönüşümü: % 48.8	
Alkali lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 260-300°C, Reaksiyon süresi (dk): 15 lignin:su oranı (wt:wt): 1:6 Katalizör: Aktif karbon (AC), Ni/AC, Co/AC, Ni-Co/AC (%5-20)	Biyo-yağ verimi: %24-26.7 Ana bileşikler: Phenol (12%) and Vanillin (32.1%) Lignin dönüşümü: %58.8-61.9	Biswas ve diğ, 2021
Kraft lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 300°C, Reaksiyon süresi (dk): 19.5 Katalizör: K_2CO_3 (%1.6)	Biyo-yağ verimi: %34 Ana bileşikler: Fenol Lignin dönüşümü: %45.6	Arturi ve diğ., 2017
Kraft lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 200-350 °C, Reaksiyon süresi (dk): 0-60 lignin: su oranı(wt:wt): 1:10	Biyo-yağ verimi: %28.9-44.7 Ana bileşikler: Guaiacol, pyrocatechol Lignin dönüşümü: % 59,5 72,6	Islam ve diğ., 2018
Kraft lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 280°C, Reaksiyon süresi (dk): 30 Basınç: 10-18MPa	Biyo-yağ verimi: 40.6 Lignin dönüşümü: %67,8	Jia ve diğ., 2021
Lignin (otsu bir bitki)	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 350°C, Reaksiyon süresi (dk): 60 lignin:su oranı (wt:wt): 1:10	Biyo-yağ verimi: %12.18-17.98 Ana bileşikler: 2-methoxyl and phenol (%15.34), 2,6-dimethoxy (%14.08) Lignin dönüşümü: %53,6-59,69	Chen ve diğ., 2019

Organosolv lignin	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 270-350°C, Reaksiyon süresi (dk): 10-120 lignin:su (wt:wt): 1:40	Biyo-yağ verimi: %22-65 Ana bileşikler: Syringol (%8.9-22.8), 3-methoxycatecol (%0-21), guaiacol (%2.6-9.3), pyrocatechol (%0-12.4), syringaldehyde (%0-9) 4methylsyringol (%0.5-5.9) Lignin dönüşümü: %8-14,6	Hashmi ve diğ., 2017
Organosolv lignin (Kayın odunu)	Hidrotermal sıvılaştırma	Sıcaklık: 310°C, Reaksiyon süresi (dk): 60 lignin:su oranı (wt:wt): 1:40	Biyo-yağ verimi: %13.9 Ana bileşikler: Syringol, guaiacol, methoxy katekol, katekol.	Hashmi ve diğ., 2020

7.2. Lignin-Bazlı Malzemeler

Ligninin yüksek karbon içeriği, yüksek termal kararlılığı, biyolojik olarak parçalanabilmesi, kalıplanabilirliği, yüksek mukavemet ve dayanıklılık, antioksidan aktivite gibi çeşitli özelliklerden dolayı malzeme olarak kullanılabilir. (Morenove Sipponen, 2020; Dias ve diğ., 2017). Ligninden başlayarak üretilebilecek malzemeler aşağıda özetlenmiştir.

7.2.1. Karbon malzemeler

Yüksek katma değerli karbon malzemeleri hafif, yüksek sertlik, yüksek iletkenlik, geniş spesifik yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi gibi çeşitli avantajlarından dolayı son zamanlarda karbon malzemeler araştırmacılar tarafından daha fazla ilgi görmektedir (Ge ve diğ., 2022). Karbon malzemeler, süper kapasitör (Wang ve diğ., 2020c), enerji depolama sistemlerinde (hidrojen vb.), güneş panellerinde, yakıt hücrelerinde, yarı iletken, gaz ve baca gazı arıtmalarda, katalizörlerde, sensörlerde, absorban (Merg ve diğ., 2019) ve adsorban malzemelerde, biyoteknoloji ve nano elektronik komponentlerde geniş çapta kullanılmaktadır. Karbon malzemeler

genellikle petrol ve petrol türevli yenilenemeyen kaynaklardan hazırlanmaktadır. Lignin, kömür, petrol ve doğal gaz gibi yenilenemeyen fosil kaynaklarına kıyasla doğa da bol, yenilenebilir, sürdürülebilir ve çevre dostu olması nedeniyle karbon malzemesi üretmek için umut verici alternatif bir kaynaktır. Karbon malzemelerinin eldesi genellikle hidrotermal karbonizasyon, piroliz, iyonotermal karbonizasyon, aktivasyon, lazer ablasyon, ark deşarjı, kimyasal buhar birikimi, elektrospinning, redox, mekanik sıyırma/kazıma/çıkarma ve erimiş tuz karbonizasyonu gibi çeşitli yöntemleri içerir (Shen ve diğ., 2020; Ge ve diğ., 2022). Lignin temelli karbon malzemeler genel olarak aktif karbon, karbon fiber, karbon nanofiber, karbon nanatüp ve grafen olarak beş sınıfta toplanmaktadır.

7.2.1.1. Karbon elyaf

Lignin bazlı karbon lifleri yapısı, morfolojisi ve mekanik özellikler açısında değişen eriyik eğirme, çözelti eğirme, elektrospinleme veya diğer yöntemler (varil ve santrifüj eğirme, eriyik üfleme vb.) ile hazırlanabilir (Wang ve diğ., 2022a). Tablo 5.1'de ligninlere karbonlaşmış lif elde etmek için uygulanan yöntemler, operasyon parametreleri ve koşulları sunulmuştur. Gerilim dirençleri ve modülleri yöntemden yönteme göre çeşitlilik gösterse de eriyik eğirme de karbon liflerinin daha iyi özelliklere sahip olduğu görülmektedir. Eriyik eğirme (Melt spinning) yönteminin veriminin daha yüksek, prosesin hızlı ve eğirme sırasında solvent kullanılmaması nedeniyle lignin lifinin üretim maliyeti ve çevre dostu olması açısından diğer yöntemlere göre önemli bir avantaj sunar (Wang ve diğ., 2022a).

Tablo 5.1. Karbon lif örneklerleri

Kaynak	Yöntem	Operasyon parametreleri ve koşulları	Karbonlaşmış liflerin özellikleri	Referanslar
Pirolitik lignin	Eriyik eğirme	Stabilizasyon: 280 °C, 0.3 °C/ dk, 60 dk, Karbonizasyon: 1000 °C, 3 °C/ dk, 60 dk	TS:855±159 MPa TM: 85±37GPa	Qu ve diğ., 2016
Organosolv sert odun lignin	Eriyik eğirme	Stabilizasyon: 250C, 30min, Karbonizasyon: Aşamalı ısıtma 600C, 3°C/ dk 600-1000 °C, 5 °C/ dk, 15 dk	TS: 544±96 MPa TM: 36.5±2.81 GPA	Hosseinaei ve diğ., 2016

Lignin biyo-yağ	Eriyik eğirme	Stabilizasyon:280 °C, 0.1–10 °C/ dk Karbonizasyon: Aşamalı ısıtma: 500 °C, 7 °C/ dk; 500–1000 °C, 3 °C/ dk, 60 dk	TS:1700MPa TM: 182GPa	Luo ve diğ., 2021
Sert odun kraft lignin/PET	Eriyik eğirme	Stabilizasyon: 250 °C, 12–180 °C/h, 60 dk Karbonizasyon: 1000 °C, 180 °C/h	TS:703MPa TM: 94GPa	Kubo ve diğ., 2005
Otsu bitki (Herbaceous) lignin	Eriyik eğirme	Stabilizasyon:250 °C, 0.1 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon: 1000 °C, 3 °C/ dk, 60 dk	TS:454±98 MPa TM: 62±14GPa	Qu ve diğ., 2018
Fraksiyonlanmış-çözünmüş lignin öncüleri	Kuru eğirme	Stabilizasyon: 165–250 °C, 20 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon: 1000 °C, 7 °C/ dk	TS: 1390±230MPa TM:98±5GPa	Jin ve diğ., 2018
WL/selüloz	Kuru-ıslak eğirme	Stabilizasyon: 240 °C, 5 °C/ dk, 30 dk Karbonizasyon: 1000 °C, 10 °C/ dk, 60 dk	TS:29.9–121.8MPa TM:3.0–5.9GPa	Vincent ve diğ., 2018
Yumuşak ağaç kraft lignin/selüloz	Kuru-ıslak eğirme	Stabilizasyon:250 °C, 5 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon:600–1600 °C, 1.4–40 °C/ dk, 24- 708 dk	TS:630–1050MPa TM:67-77GPa	Bengtsson ve diğ., 2020
Yumuşak ağaç kraft lignin/PAN	Islak eğirme	Stabilizasyon:300 °C, 1 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon:1200 °C, 7 °C/dk, 60 dk	TS:1200 ±100MPa TM:130 ± 3GPa	Song ve diğ., 2021
Organosolv lignin/ PAN	Elektro-eğirme	Voltaj:15 kV, Mesafe 20 cm, Akış oranı: 5.0 µL/ dk, Stabilizasyon:200 °C, 0,2 °C/ dk, 12 h Karbonizasyon:1000 °C, 5 °C/ dk, 30 dk	TS: 83 ± 17 MPa TM: 6.1±0.6 Gpa Ortalama lif çapı:1690 ± 70 nm	Ding ve diğ., 2021
Yumuşak ağaç Kraft lignin/PVA	Elektro-eğirme	Voltaj:15–20 kV, Mesafe: 20cm, Akış oranı: 0.5mL/h Stabilizasyon:250 °C, 2,5 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon:550, 650, 800, 900, 1000/ 1200 °C, 5 °C/ dk, 60 dk	TS: 526.3 MPa TM: 26 Gpa Ortalama lif çapı:127 µm	Roman ve diğ., 2019
Soda lignin/PAN	Elektro-eğirme	Voltaj:15kV Mesafe: 15cm Stabilizasyon: 280 °C, 0,3 °C/ dk, 60 dk	TS: 142 ± 8MPa TM: 10.0 ±0.4 GPa	Yu ve diğ., 2019

		Karbonizasyon: 1000 °C, 3 °C/ dk		
Lignin/PAN	Elektro-eğirme	Voltaj:20kV, Mesafe: 20cm, Akış oranı: 1.0mL/h Stabilizasyon: 200 °C, 0.2–2 °C/ dk, 60 dk Karbonizasyon: 1400 °C, 4 °C/ dk, 120 dk	TS: 89 ± 3MPa TM:5.3 ± 0.3 GPa Verim: 58.5%	Dai ve diğ., 2018
Fraksiyonlanmış alkali lignin/PEO (95/5)	Elektro-eğirme	Voltaj: 20kV, Mesafe: 20cm Akış oranı: 0.8mL/h, Stabilizasyon:200 °C, 0,2 °C/ dk, 12 h Karbonizasyon:1000 °C, 5 °C/ dk, 30 dk	TS: 40 ± 3MPa TM: 6.1 ± 0.3 GPa Ortalama lif çapı:867 ± 212 nm	Shi ve diğ., 2019
Alkali lignin/PEO (95/5)	Elektro eğirme	Voltaj: 20kV, Mesafe: 20cm Akış oranı: 0.8mL/h, Stabilizasyon:200 °C, 0,2 °C/ dk, 12 h Karbonizasyon:1000 °C, 5 °C/ dk, 30 dk	TS: 18± 4MPa TM: 2.1± 0.4Gpa Ortalama lif çapı:923 ± 263nm	Shi ve diğ., 2019

FSLP: fraksiyonlanmış-solvatlanmış lignin öncüleri, PET: poly (ethylene terephthalate), PAN: polyacrylonitrile, TS:Gerilme direnci (Tensile strength), TM: Tensile modulus, WL: Söğüt lignin

7.2.1.2 Gözenekli karbonlar

Selüloz, lignin, protein, gibi yapıların biyokütlede içerisinde bulunmasıyla biyokütle yapısı karmaşık bir yapıya sahiptir. Lignin nispeten basit bileşim, daha yüksek karbon içeriği gibi birçok avantaja sahip olduğu için gözenekli karbonlar için umut verici bir adaydır. Tablo 5.2'de ligninden aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri verilmiştir. Lignin temelli gözenekli karbonlar, ligninin yapısına, boyut ve lignin içerisindeki dağılım gibi gözenek özelliklerine göre aktif karbon, aktif karbon lifleri ve gözenekli karbon olarak ayrılabilir (Yao ve diğ., 2022). Lignin bazlı gözenekli karbonlar fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon, doğrudan karbonizasyon ve şablona dayalı (Template based method) yöntemlerle elde edilmektedir (Zhang ve diğ., 2022). Yüksek spesifik yüzey alanına sahip olan lignin türevli gözenekli karbonlar kapasitif enerji depolama, güneş ve yakıt hücreleri ve kirletici adsorpsiyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Tablo 5.2. Ligninden aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri

Öncüller	Aktivatör	Aktivatör: biyokütle	Karbonizasyon koşulları	S_{BET} m^2/g	S_{mikro} (m^2/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	Referanslar
De alkaline lignin	KOH	1:1	800°C, 10°C/dk, 25dk	2922	2470	1,36	1,22	Saha et al., 2017
Ticari alkali lignin	KOH	4:1	800 °C, 60dk	3775	-	2,703	0,548	Zhang et al., 2015
Siyah likör lignin	H_2O buhar	-	800 °C, 15 °C/dk, 40 dk	288.79	171.04	0,249	0,079	Fu et al., 2013
Okaliptüs lignin	H_2O buhar	-	Kademeli ısıtma: 200 °C, 5 h, 200–850 °C, 10 °C/dk, 4 saat	2875	293	1,59	0,07	Hao et al., 2017
Ladin lignin	H_2O buhar	-	Kademeli ısıtma: 200 °C, 5 h, 200–850 °C, 10 °C/dk, 4 saat	1380	1156	0,62	0,45	Hao et al., 2017
Pirolitik alkali lignin	KOH		Kademeli ısıtma 105 °C, 10 °C/dk, 30 dk; 105–900 °C, 30 dk	1540	1108		0,43	Hu et al., 2017
Pirolitik alkali lignin	NaOH		Kademeli ısıtma 105 °C, 10 °C/dk, 30 dk; 105–900 °C, 30 dk	1321	1093		0.43	Hu et al., 2017
Mısır koçanı (Enzimatik hidroliz) lignin	$CuCl_2$	1:5	900 °C, 2 °C/dk, 120 dk	1845	-	-	-	Wen et al., 2022
Mısır koçanı (Enzimatik hidroliz) lignin	$CuCl_2$	1:5	800 °C, 2 °C/dk, 120 dk	1628	-	-	-	Wen et al., 2022

Yumuşak ağaç kraft lignin	NaOH	-	750 °C, 60 dk	2442,39	189,24	-	-	Kim et al., 2021
Mısır sapı lignini	K_2CO	-	800 °C, 60dk	1410	1240	0,77	0,49	Sun et al., 2010

7.2.1.3 Nanokarbon malzemeleri

Lignin karbon küreleri (Cao ve diğ. 2021b; Kitamoto ve diğ., 2022), karbon nanotabakaları (Fu ve diğ., 2020), grafen tabakaları (Liu ve diğ., 2017), karbon lifleri, temiz ve gözenekli karbon yarı-nanotabakaları, 3 boyutlu gözenekli hiyerarşik karbonlar (Ma ve diğ., 2021), gözenekli karbon monolitleri (Li ve diğ., 2020) gibi birçok karbon malzemesine dönüştürülmüştür. Nanokarbonlara dönüştürülmesinde hiyerarşik gözenek yapıları ve gözenekli kanalları, iyon taşınımını geliştirmektedir. Ayrıca karbon yapısal çerçevelerin iletkenliğini, mekanik dayanımlarını, yüksek enerji ve güç yoğunluğunu arttırmaktadır (Madhu ve diğ., 2023).

Nanorkarbon malzemeler enerji, kataliz, çevre, elektronik biyotıp gibi birçok alanda büyük ilgi görmektedir. Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle nanokarbon, hafif malzeme, mükemmel kimyasal, mekanik ve termal gibi üstün üstün özelliklere sahiptir (Solikhin ve diğ., 2023). Nanokarbon malzemesi karbonizasyon, kimyasal buhar birikim, hidrotermal proses, mikrodalga gibi yöntemlerle elde edilmektedir (Solikhin ve diğ., 2023). Gonugunta ve diğ., (2012), Protobind 2400 ligninini dondurarak kurutma işleminin ardından karbonizasyon işlemiyle nanokarbon malzemesi elde etmişlerdir. En küçük nanokarbon boyutunun 25 nm olduğunu ve polimer kompozitleri, elektrokimyasal enerji depolaması, hidrojen depolanması ve biyoteknoloji alanlarında kullanılabileceğini belirtmektedirler. Liu ve diğ., (2022b) sert odundan elde edilmiş kraft lignini yüzer katalist kimyasal buhar biriktirme sentez yoluyla nankarbon tüp lifleri elde etmiştir. Nanokarbon tüp liflerininde havacılık, uçak, otomobil spor ve tıbbi elemanlar gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılabileceğini belirtmektedirler. Alkali ligninin nanokarbon malzemesine dönüşmesi şu aşamalardan oluşur: UV ışığı varlığında hidrotermal karbonizasyon, vakumla gaz giderme ve piroliz Rocha ve diğ., (2023). Alkali ligninden elde edilen

nanokarbon verimi ağırlıkça %50-70 arasındadır ve grafen benzeri karbonların endüstriyel sentezi ve uygulaması için önemli bir çalışma olduğu vurgulanmaktadır.

7.2.2. Lignin katkılı polimerler

Ligninin aromatik yapısı, çeşitli alanlarda kullanılabilirliği ve kimyasal yapısının sunduğu potansiyel modifikasyonlar lignini polimer katkısı olarak kullanım açısından önemli kılmaktadır. Ayrıca lignin bileşimi ve konfigürasyonun zenginliği nedeniyle monomere dönüştürülmesi için uygun bir substrattır. Modifiye edilmemiş ligninler nispeten maliyeti az bir hammadde olarak görüldükleri için lignin-temelli ürünlerin doğrudan kullanımı büyük ilgi görmektedir (Duval ve diğ., 2014).

Monifold reaksiyon bölgelerine sahip olmasından dolayı lignin makro monomer olarak kullanılmak için uygundur. Lignindeki fenolik ve hidroksil yapıların varlığı nedeniyle biyopolimerlere dönüştürülmek için kullanılabilir (Banu ve diğ., 2019). Ligninin biyopolimere dönüştürülmesinde hammadde kaynağı, lignin çıkarım yöntemi, ligninin yapısı, fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli parametrelerdir ve farklılıklar gösterebilmektedir. Ligninlerin malzeme için hammadde olarak kullanımı son yıllarda önem kazanmıştır fakat genellikle çeşitli türdeki polimerlerle karşılaştırılarak farklı olasılıkları araştırılmıştır. Lignin bazlı biyopolimerler poliüretanı, polioller, polihidroksialkonatlar (PHA) polilaktik asit ve polyester kapsar.

Poliüretanlar çeşitli ürün türü, formülasyonu ve malzeme özelliklerinde ayarlanabilen bir elastomer türüdür. Poliüretan elastomerlerin sentezinde çoğunlukla tek adımlı ya da ön polimerizasyon yöntemi uygulanır (Ma ve diğ., 2021). Poliüretanlar yüksek mukavemet-ağırlık oranları, düşük yoğunlukları, yüksek boyutsal kararlılıkları, düşük ısıl iletkenlikleri, ve nem geçirgenliği avantajlarından ötürü değerli kaynaktır (Nadányi ve diğ., 2022). Lignin, poliüretanda nihai ürünün mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla genellikle dolgu maddesi olarak kullanılır (Otto ve diğ., 2017). Lignin çok sayıda hidroksil grubuna sahiptir ve bu nedenle poliüretan için önemli bir hammadde olma potansiyeline sahiptir.

Polioller aslında petrol temelli kaynaklardan elde edilir fakat sürdürülebilirlik problemleri çevre sorunları, artan maliyetler gibi durumlardan dolayı biyo-temelli poliollere son yıllarda odaklanılmıştır (Bueno-Ferrer ve diğ., 2012) Ligninin fenil propanol yapısı ve aril- alkil eter bağları nedeniyle, iyi bir poliol kaynağı olma

potansiyeli taşır (Mahmood ve diğ., 2013). Polioller daha fazla hidroksil grubuna sahiptir ve poliüretan için önemli bir hammadde kaynağı olarak kabul edilir. Düşük reaktiviteye sahip olmasına rağmen ligninin yapısındaki reaktif bölgeler olarak bilinen aromatik hidroksil ve alifatik grupları sayesinde poliüretan formülasyonlarına dahil edilebilir (Mahmood ve diğ., 2013).

Poliesterler yoğunlaştırma işlemi ile üretilen polimer türüdür (Banu ve diğ., 2019). Ligninden türetilen poliesterler, ligninin çapraz bağ yapısının fazla olmasından kaynaklanan aşırı kırılgan özelliğine sahip olması nedeniyle üretilmesi zor bir malzeme gibi görülmektedir (Stemberg ve diğ., 2021; Duval ve Lawoko, 2014). Lignin temelli kaynaklar özellikle vanilin bileşiği kullanılarak poliesterler üretilebilir (Stemberg ve diğ., 2021).

Polihidroksialkanoatlar (PHA'lar) doğrusal formda oluşan biyobazlı parçalanabilir alifatik poliester kümelerinden oluşmaktadır (Banu ve diğ., 2019). PHA polimerleri genellikle yapı taşı işlevi görmekte ve bu nedenle birçok küçük aromatik ve alifatik monomerleri içerir (Kumar ve diğ., 2019). Mikrobiyal PHA'ların oluşumunun yanısıra ligninin parçalanma miktarını ölçmek için son zamanlarda daha fazla araştırma yapılmıştır (Reshmy ve diğ., 2022). Aslında buradaki temel amaç farklı lignin parçalanma yollarının farklı türde PHA'ların oluşumunu nasıl etkilediğini görmektir.

Polilaktik asit (PLA) genellikle asetaldehitin dekstroza kimyasal sentezi ve karbonhidratın laktik aside (monomer) fermente edilmesi yoluyla yüksek şeker içerikli hammaddeden elde edilir ve son olarak monomerlerin polikondenzasyonuna tabi tutulur. Polilaktik asit, mükemmel su buharı bariyeri özelliğine sahip lineer alifatik termoplastik bir poliesterdir (Nandhini ve diğ., 2023). PLA doğrudan yoğuşma polimerizasyon ve halka açma polimerizasyonu olmak üzere iki tür polimerizasyon sınıfın ayrılır(Zhai ve diğ., 2021; Shi ve diğ., 2023). PLA'lar genellikle kısa raf ömürlü içecek , yemek ürünlerini depolamada kullanılır (Ghorbani ve diğ., 2021). PLA'nın kırılganlığı, ısı kararsızlığı, yetrsiz UV ışınım engeli ve yüksek üretim maliyeti gibi özelliklere sahiptir (Banu ve diğ., 2019). Bu nedenle literatürde ligninin PLA'ya dönüştürülmesine nispeten ligninin PLA ile birlikte harmanlanması araştırılmıştır (Yan ve diğ., 2022a; Johansson ve diğ., 2023).

Tablo 5.3'te lignin bazlı biyopolimer örnekleri verilmiştir. Anuar ve diğ., (2023) yağ palmiyesi boş meyve demetlerinden alkali ve soda ön işlem (90°C-1saat, 1M NaOH

%20 H_3PO_4) yoluyla lignin elde etmişlerdir. Ligninler ekstrüzyon yöntemi ile polilaktik asitlere dönüştürülmüştür. Shafiq ve diğ., (2024) mısır sobasından elde edilen organosolv ligninleri oksipropillenmiş modifikasyon yoluyla lignin bazlı poliüretana dönüştürmüştür. Ayrıca araştırmacıların poliüretan ile dayanıklı uygulamalarda (otomotiv ve inşaat endüstrilerinde) gıda ve yeşil uygulamalarda kullanılabilir olacağını belirtmiştir. Ek olarak Zhang ve diğ., (2018) kraft ligninden elde ettikleri lignin bazlı poliüretan köpüğünün inşaat ve yapısal uygulamalarda kullanabileceklerini belirtmiştir.

Tablo 5.3. Lignin bazlı polimerler

Hammadde	Ön işlem	Sentez yöntemi	Ürün / sonuçlar	Kaynaklar
Kayın odunu lignini (Vosges Fransa)	(1) Buhar patlatma (2) soda lignin	Çift vidalı ekstrüzyon prosesi	Polilaktik asit ve polietilen glikol	Ju ve diğ., (2024)
Kraft lignin	-	İzosiyanatla-işlevselleştirilmiş Ön polimer tekniği	Lignin bazlı poliüretan köpükleri	Zieglowski ve diğ. (2019)
Kraft lignin (yumuşak odun)	-	poli-izosiyanat işlevselleştirilmiş (pre-polimer tekniği)	Yüksek lignin içerikli rijit poliüretan köpüğü	Zhang ve diğ. (2018)
Organosolv lignin	-	Oksidasyon metodu	Oksitlenmiş lignin bazlı poliüretan	Zhang ve diğ. (2019)
Organosolv lignin (sert odun)	-	Esterifikasyon	Lignin bazlı poliüretan	Laurichesse ve diğ. (2014)
Organosolv mısır sobası lignin	-	Oksipropillenmiş modifikasyon	Lignin-bazlı poliüretan köpüğü	Shafiq ve diğ. (2024)
Pirinç samanı lignini	Alkali ön işlemi	Cupriavidus basilensis B-8 ile biyolojik dönüşüm	Polihidroksialkanoat (ürün verimi: 482.7 mg L–1)	Si ve diğ., 2018
Yağ palmiyesi boş meyve demetleri	Alkali ve soda lignin	Termal ekstrüzyon kullanarak filament üretimi	Polilaktik asit	Anuar ve diğ. (2023)

7.2.3. Lignin-bazlı Hidrojeller

Hidrojeller suda veya sulu çözücülerde genellikle %10-20 çözünmeden sudaki kuru ağırlıklarının binlerce katına kadar şişme özelliğine sahip doğal veya sentetik malzemelerden yapılmış üç boyutlu polimer ağı olarak tanımlanır (Thakur ve Thakur; 2015; Ullah ve diğ., 2015). Polimerizasyon ve eş zamanlı olarak çapraz bağlama ile elde edilen hidrojeller bir veya birden fazla monomerin birleşiminden oluşur ve hidrofilik gruplar açısından zengindir (Hoffman, 2012).

Ligninin sürdürülebilir olması, toksik olmaması, biyobozonurluk ve biyouyumluluk gibi durumlarından dolayı hidrojellerin temel kaynağı olmak için önemli bir adaydır (Rico-García ve diğ., 2020). Hidrojellerin sentezlenmesi açısından önemli bir parametre olan birleştirici monomerin COOH gruplarıyla çapraz bağlanabilen ve ligninde bol miktarda bulunan fenolik OH gruplarının bolluğudur (Gujjala ve diğ., 2022). Genellikle hidrojel eldesinde kraft, sülfit ve organosolv ligninler kullanılmaktadır. Kraft, sülfit ve organosolv yöntemine göre düşük aril eter bağı içermekte ve hamur pişirme işleminde yoğunlaştırılmış yapıların (C\\C bağlantı) bulunması nedeniyle diğer iki lignin türüne göre daha az reaktiftir (Meng ve diğ., 2019). Lignin temelli hidrojellerin kullanılmasının en büyük avantajlarından biri bitkilerde olduğu gibi sentezlenen hidrojele mekanik güç sağlamaktadır (Gujjala ve diğ., 2022).

Hidrojellerin çok işlevli olmaları nedeniyle, doku mühendisliği ve yara pansumanları, elektrot, süperkapasitörler, emiciler, ilaç dağıtım sistemleri, gıda paketleme, ultrasonik cihazlar için geniş çapta kullanılmaktadır (Meng ve diğ., 2019; Sathawong ve diğ., 2018). Ek olarak hidrojeller su tutma kapasitesini arttırabileceginden kumlu topraklarda kullanılır ve bitki örtüsü için kuraklık problemini azaltabilir. İstenilen uygulamaya göre hidrojellerin özellikleri uyarlanabilir. Hidrojellerin boyutu da sentez yöntemine bağlı olarak boyutları değişiklik gösterebilir (nanometreden santimetreye kadar) ve sınırlandırıldıkları alanın şeklini benimseme eğilimi gösterirler (Thakur ve Thakur, 2015).

Hidrojeller kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki türden oluşmaktadır. Lignin temelli kimyasal hidrojeller daha uzun dayanıklılık, daha yüksek stabilite ve daha yüskek mekanik özellikler (bükme, kesme, çekme vb.) gibi özelliklere sahiptir. Lignin temelli fiziksel hidrojeller ise yüksek mukavemet ve mekanik sağlamlılık, oda sıcaklığında

kararlılık ve yüksek su içeriği gibi özelliklere sahiptir. Uygulamalarında ise lignin temelli kimyasal hidrojeller epoksi reçinelerin sentezi, fenolformaldehit reçineleri ve ilaçlarda kullanılırken lignin temelli fiziksel hidrojeller atık su arıtma için Cu(II) ve Ni(II) metal iyonlarının adsorpsiyonunda, 3D baskılarda ve doku mühendisliği alanlarında kullanılmaktadır (Kaur ve diğ., 2021). Tablo 5.4'te lignin ve lignin katkılı hidrojeller, sonuçları ve uygulama alanları ile ilgili örnekler verilmiştir.

Tablo 5.4. Lignin katkılı hidrojeller ve uygulamaları

Hammadde	Ön işlem	Fonksiyonel uygulamalar ve sonuçlar	Kaynaklar
Alkali lignin	-	Hidrojel ağındaki lignin moleküllerinin kalay iyonları ve katekol grupları arasındaki dinamik çapraz bağlanma, malzemeye ~%1800'e varan bir çekme gerilimi, yapışma mukavemeti 19,3 kPa ve yüksek şeffaflık (~%93,8) sağlamaktadır. Soft robotik sistemler ve uzayabilir biyoelektronik sistemlerinde kullanılabilir.	Yan ve diğ., (2022b)
Nano partiküllü alkali lignin/ Fe^{3+}	-	~810 kPa'lık mükemmel sıkıştırma mukavemeti ve elastikiyet (başlangıç uzunluğunun 13 katına kadar esneme) gösterdi. Kompozit hidrojel insan-makine elektroniğinde kullanımında umut vermektedir	Cui ve diğ., (2021)
Chitosan- alkali lignin	-	İyonotropik çapraz bağlanma başarılı bir şekilde hazırlandı. Fibrobalst hücreleri hidrojel varlığında hareketlilik açısından iyi özellikler gösterdi. Biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır.	Ravishankar ve diğ., (2019)
Kayın ağacından elde edilen Kraft lignin (%2wt) ve mikrokristalin selüloz	İyonik sıvılarla ön işlem	Lignin içeren hidrojel yüksek derecede antimikrobiyal aktivitenin korunduğu be antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır.	Kalinoski ve diğ., (2019)
Lignosülfonat lignin/ poli(akrilik asit)/ poli(vinil alkol)	-	Hidrojelde 1,04 MPa mekanik mukavemet, kopmada uzama %758. İletken hidrojeller giyilebilir elektronik cihazlarda kullanılabilir	Zhang ve diğ. (2021)

Populus Alba ağacından elde edilen kraft lignin (ağırlıkça %15 ve %20)	İyonik sıvılarla ön işlem	Hidrojeller yüksek antioksidan kapasitelere, su emiciliğine ve antimikrobiyal özelliklere sahiptir. Biyomedikal alanlarda kullanılmaktadır.	Shen ve diğ. (2016)
Sülfonatlı lignin/ Fe^{3+}	-	Hidrojellerde uzama oranı (%1680'e kadar), iletkenlik (7,0 × 10-2 $S \cdot m^{-1}$'e kadar) ve yapışma mukavemeti (36,4 kPa'ya kadar) elde edilmiştir. Biyo-elektronik uygulamalarda kullanılabilir.	Wang ve diğ., (2020b)

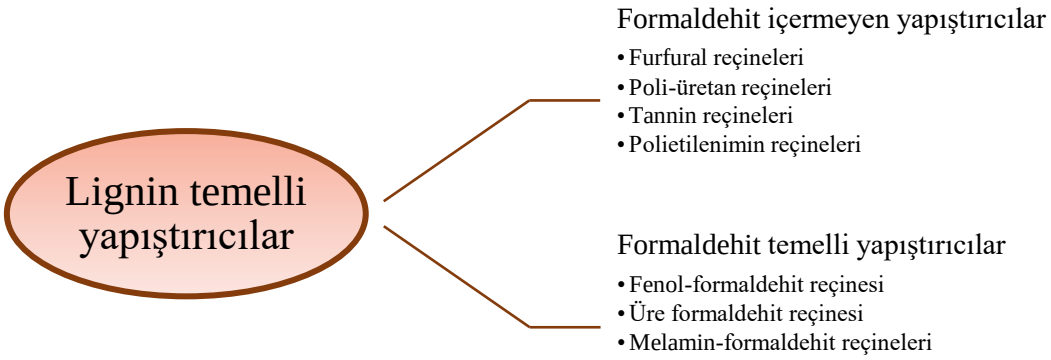
7.2.4. Lignin-bazlı Yapıştırıcılar

Yapıştırıcılar; yenilenebilir enerji, sağlık, inşaat, nakliye, ambalajlama gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çoğu yapıştırıcı üreticisi petrol temelli hammaddeler (fenol, poliester ve formaldehit vb.) kullanır. Fosil kaynaklı malzemelerin işlenmesi ile büyük miktarda karbon monoksit, kükürt dioksit ve nitröz gibi kirleticiler ve büyük miktarda katı atık üretir (Antar ve diğ., 2021). Bu nedenle bu sorunların üstesinden gelmek için sürdürülebilir kaynaklardan üretilen yapıştırıcılara ihtiyaç vardır.

Lignoselülozik biyokütlede lignin, bitki gövdesinin ve hücre duvarının gücünü arttırır aynı zamanda biyokütlenin yapısında bulunan selüloz ve hemiselülozu etkili bir şekilde birbirine bağlayan yapıştırıcı görevi görür. Bitkisel yağlar ve karbonhidratlar, biyo-bazlı yapıştırıcıların üretimi için hammadde olarak kullanılması durumu gıda güvenliğine zarar verebilir ve gıda krizini yol açabilir (Luo ve Shuai, 2020). Bu nedenle lignin yapıştırıcı olarak kullanılması için en iyi adaydır. Ligninin sahip olduğu fenolik yapılar büyük potansiyele sahiptir. Ligninin bir yapıştıcı olarak kullanmanın en temel yaklaşımı ise fenol formaldehit reçinesindeki fenollerin kısmi olarak değiştirilebilir olmasıdır(Khan ve diğ., 2019). Ligninin yüksek moleküler ağırlığı, karmaşık yapısı, az sayıda aktif grubu ve aromatik halka yapısından kaynaklanan büyük sterik engel nedeniyle sınırlı reaktivite dahil olmak üzere yapıştırıcı uygulamaları için bazı dezavantajlar sunar. Lignin hammadde olarak yapıştırıcılar için kullanılmadan önce dezavantajları ortadan kaldırmak için demetilasyon, hidroksimetilasyon, oksidasyon, hidroliz, indirgeme ve fenolizasyon yoluyla modifikasyon yapılması gerekmektedir (Ma ve diğ., 2023). Lignin üzerindeki reaktif bölgeler yapışkan sentezinden ön işlem yöntemleriyle ayarlanabilir. Lignin temelli

yapıştırıcılar formaldehit içeren ve içermeyen yapıştırıcılar olmak üzere iki sınıfta kategorize edilebilmektedir (Huang ve diğ., 2022).

Younesi-Kordkheili ve Pizzi (2023), kraft ve soda ligninlerinden elde edilmiş olan lignin-üre formaldehit ve lignin-fenol-formaldehit reçineleri ile bağlanan yonga levhalarının mekanik ve fiziksel özellikleri karşılaştırmıştır. Soda lignini, kraft lignine göre daha yüksek fenolik hidroksil grubu ve daha düşük Tg değeri gösterilmiştir. Soda ligninden hazırlanan jel süresi daha kısa ve daha yüksek viskozite sergilemektedir. Lignin-fenol-formadehitlerin daha yüksek mekanik mukavemete ve boyutsal stabilitiye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca soda lignini kraft ligninine göre daha düşük su emilimi ve yüksek bükülme mukavemeti ile sonuçlanmıştır. Gong ve diğ., (2020) asetonitril ekstrakte edici lignin, fenol (lignin: fenol mol oranı 1:2) ile modifiye edilip polivinilpirolidon (K30) ile karıştırılmıştır ve formaldehit içermeyen yapıştırıcı için hazırlanmıştır. Sonuçlar Ulusal Birincil Kontrplak Standardına (≥1.0 MPa) göre yüksek kesme mukavemeti (1,12MPa), iyi hidrofobik ve suya dayanıklılık performansı gösterdiği belirtilmiştir. Zhang ve diğ. (2020) çalışmasında ise lignin ilk olarak hidrolize edilmiştir ve epiklorohidrin ile modifiye edilerek lignin bazlı epoksi prepolimer elde edilmiştir. Hidroliz işlemi ile molekül ağırlığı etkili bir şekilde azaltılmış ve lignin reaktivitesini iyileştirilmiştir. Ligninin dispersitesi ve fonksiyonel gruplarının sayısı arttırılmıştır. Böylelikle, ligninden elde edilen epoksi prepolimerin mukavemetinin 10,42MPa ulaşması sağlanarak %228 arttırılmıştır. Saražin ve diğ., (2021) kayın ağacından elde edilen etanol organosolv ligninden izosiyanat bazlı olmayan poliüretan odun yapıştırıcısı üretilmiştir. Araştırmacılar 230°C'de kısa süreli sıcak presleme sonrasında yeterli miktarda mekanik özelliklere sahip olduğunu belirtmiştir ayrıca %15 silan bağlama maddesi ilavesi ile 180°C'de 10 dakika boyunca sıcak presleme sonrasında 0,35 N/ mm^2 belirlenen hedef mukavemetine ulaşmıştır.



Şekil 7.3. Temel lignin temelli yapıştırıcı türleri

7.2.5. Lignin-bazlı Kompozitler

Lignin, biyobozunurluğu iyileştirilmiş ürünler geliştirmek için biyokompozit malzemelere dahil edilebilmektedir. Ligninin yüksek miktarda karbon içermesi ve aromatik yapısı nedeniyle biyo-bazlı kompozit üretimi için umut verici adaydır. Lignin belirli kimyasallarla kovalent bağlar oluşturabilen karbonil ve karboksil gruplarına sahiptir ayrıca diğer polimerlerde alifatik grupların mevcudiyeti, bu polimerleri lignin ile birleştirirken sorun olabilir (Chen ve diğ., 2020; Dominguez-Robles ve diğ., 2020). Bu nedenle lignini çeşitli ürünlerle birleştirmeden önce veya başka ürünlere dahil etmeden önce ön işlem ve/veya kimyasal modifikasyon uygulanmalıdır. Lignin bazlı kompozit malzemeler doku mühendisliği, 3d baskı, otomotiv cihazları, kauçuk endüstrisinde takviye dolgusu, tohum kaplama, gıda işleme ve/veya paketleme gibi yerlerde kullanılmaktadır (Agustiany ve diğ., 2022). Anuar ve diğ., (2023) yağ palmiyesi boş meyve demetlerinden alkali ve soda ön işlemiyle lignin elde etmişlerdir. Ligninden elde edilen polilaktik asitlerin biyokompozitlerinin sürdürülebilir 3D baskı için alternatif filament olma potansiyelini ortaya çıkarmıştır. Gouveia ve diğ., (2020) sert ağaçtan elde edilen kraft lignini (AKL), epiklorohidrin ile tepkimeye girerek epoksitlenmiş lignin (E-AKL) elde edilmiştir. Daha sonra epoksitlenmiş lignin ağırlıkça %15 ve %30 oranında petrol bazlı epoksi reçineyle harmanlanmıştır ve ticari bir aminle sertleştirilmiştir. Çalışmada, ağırlıkça %15 E-AKL içeren numunelerin darbe ve pratik yapışma mukavemetinde bir iyileşme olduğunu belirtmişlerdir. Cao ve diğ. (2021), organosolv lignini epoksi ikamesinde kullanılan polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) ile işlevselleştirmiştir. Sonrasında organosolv lignin-POSS

eriyik bileşim yoluyla UV koruyucu dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi için polylactide ile karıştırılmıştır. Sonucunda, lignin ve POSS'un sinerjistik etkileri, PLA kompozit filmlerine görünür ışık bölgesinde iyi bir UV koruma yeteneği ve şeffaflık dengesi kazandırmıştır. Araştırıcıların sonuçlarına göre, ağırlıkça %5 lignin-POSS ilavesiyle PLA kompozit filmi, tüm UV spektrumu boyunca neredeyse tüm UV ışınımını emmiştir. Fakat lignin içeriğinin (ağırlıkça %7) artmasıyla mekanik özelliklerinde (lignin de tokluk ve POSS'un sertliği artmıştır.) azalma olduğu gözlemlenmiştir. Li ve diğ. (2021), ağırlıkça %20, %30 ve %40 mısır koçanı lignin ile Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) dolgu maddeleri içeren PBAT/ termoplastik nişasta (TPS) /lignin üçlü kompozit malzemeleri hazırlamıştır. Termal analiz sonuçlarına göre ligninin dahil edilmesi ile sert yapısından dolayı daha yüksek termal stabilite, daha düşük kristalizasyon sıcaklıkları ve artan Tg ile sonuçlanmıştır. Su emme ve temas açısı sonuçları, ligninin, kompozitlerin hidrofobikliğini ve su iticiliğini iyileştirdiğini, bunun da uzun mekanik özelliklere ve raf ömrüne sahip ürünler için uygun olduğunu belirtmişlerdir.

7.2.6. Diğer malzemeler (aerojel, köpük, güçlendirilmiş kauçuk)

Aerojeller üç boyutlu bir polimerik ağ olarak görünen, organik veya inorganik katı nano gözenekli malzemeler için kullanılmakta olan bir terimdir. Nano boyutta ağ yapısında sahip jelin gözenekleri içerisinde bulunan sıvı çözücünün, hiperkritik kurutma yoluyla bir gazla değiştirildiği sol-jel yöntemiyle üretilir (Dias ve diğ., 2017). Literatürde lignin bazlı aerojeller havalandırma filtrelerinde (Zeng ve diğ., 2019), yağ/su ayırıcılarında (Meng ve diğ.,2020), adsorpsiyonda, ilaç dağıtım sistemlerinde (Dhua ve diğ., 2022), sensörlerde, termal yalıtkan malzemelerinde kullanıldığı görülmektedir (Dias ve diğ., 2017).

Chen ve diğ.(2018), mısır koçanından elde edilen lignini modifiye ederek grafen elde etmiş ve grafen aerojellerle birlikte adsorban malzeme olarak kullanılmasını amaçlamıştır. Sonuçlara göre sadece petrol yağının değil aynı zamanda toluen, karbon tetraklorür ve kloroform kendi ağırlığının 350 katına kadar toksik çözücüleri yüksek verimle emdiği belirtilmiştir. Ayrıca birkaç sıkıştırma ve bırakma döngüsünden sonra bile emme kapasitesini %96 oranında koruduğu belirtilmiştir. Meng ve diğ. (2020), grafen oksit ile güçlendirilmiş lignin bazlı bir karbon aerojel üretmiştir. Çalışmalarında yağ adsorpsiyon oranın 32-34g/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca malzemenin oldukça

etkili ve uygulanabilir su temizleme malzemesi olduğunu, malzeme hazırlama sürecinin enerji tasarrufu sağladığını belirtmişlerdir. Lv ve diğ. (2021), sodyum lignin sülfonattan sol-jel yöntemiyle karbon aerojelleri hazırlamışlardır. Çalışmada karbon aerojelin süper kapasitörlerde kullanılmak üzere test edilmiştir ve spesifik kapasitansı, 0,5 A/g akım yoğunluğunda 231,75 F/g'ye kadar çıkıldığı ve kapasitans tutma oranı 5000 döngüden sonra %85,7'ye ulaşıldığı belirtilmiştir.

Lignin temelli poliüretan köpükler genellikle inşaat endüstrisinde kullanılma potansiyeline sahiptir. Ayrıca alev geciktirici özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir (Gaspar ve Fardim, 2023). Poliüretanlar ısı yalıtımından tıbbi implantlara kadar çeşitli alanlarda kullanılabilen termoplastik polimerdir (Jędrzejczak ve diğ., 2021). Zhang ve diğ. (2021) çalışmalarında lignin/poliüretan köpüğü kullanılmış, ve malzemenin alev geciktirdiği belirtilmiştir. Zhang ve diğ. (2018) ticari yumuşak odun talaşından elde edilen kraft lignin poliizosiyanayt ile işlevselleştirmiştir. Sonuçlar, ligninin yüzey fonksiyonalizasyonunun, lignin bazlı sert poliüretan köpüklerinde bir yapı bloğu olarak ligninin reaktivitesini ve homojenliğini arttırdığını göstermektedir.

Ligninin çevre dostu olması, yüksek miktarda kullanılabilirliği, antimikrobiyal özelliği, yapışkanlık sağlaması ve düşük maliyetinden dolayı kauçuk malzemesi olarak da kullanılmaktadır (Naseem ve diğ., 2016). Lignin temelli kauçuklar mekanik karıştırma metodu, Latex karıştırma metodu, soft işlem metodu ile elde edilmektedir (Roy ve diğ., 2020).

7.3. Lignin-bazlı Kimyasallar

7.3.1. Benzen-Toluen-Ksilen (BTX)

Günümüzde benzen-toluen-ksilenler (BTX) petrokimya endüstrisinde kullanılan çok yönlü yapı taşlar olmakla birlikte, benzinde oktan sayısını arttırmak için yakıt katkı maddesi, boyalar deterjanlar, sentetik lifler, çözücüler, poliesterler ve poliüretanlar gibi birçok plastiklerin sentezin için hammadde olarak kullanılmaktadır (Van Den Bosch ve diğ., 2020). BTX'ler mevcut şartlarda genellikle nafta ve parafinin katalitik olarak sentezlenmesinden meydana gelmektedir (Ramirez Brenes ve diğ., 2023). Fosil yakıtların sürdürülebilir kaynak olmamasıyla birlikte neden olduğu çevresel sorunlar ve artan BTX talebi göz önünde bulundurulduğunda ligninin BTX üretimi için hammadde kaynağı olarak kullanılmasında uygun bir platformdur. BTX bileşikleri C-

O-C ve C-C bağı depolimerizasyonu ve hidrojenasyon yoluyla üretilebilir. Ayrıca ligninden BTX üretiminde HZSM-5, HY ve/veya MCM-22 gibi zeolitler katalizör olarak kullanılmaktadır (Fan ve diğ., 2014). Elfadly ve diğ.(2016), yaptıkları çalışmada alkali lignin için 2:1 oranında %2,9 Zr/MCM-48 katalizör, inert gaz olarak 25ml/dk azot kullanmıştır. , 600°C'de gerçekleştirilen katalitik hızlı piroliz işlemiyle BTX veriminin %49 olduğunu göstermişlerdir. Huang ve diğ., 2021 çalışmalarında yumuşak ağaç ve sert ağaçtan elde edilen ligninleri BTX'e dönüştürmüşlerdir. Deney sonuçlarına göre, maksimum verim yumuşak ağaç için %65,02 ve sert ağaç için %63,77 oranında elde edilmiştir (Huang ve diğ., 2021). Ligninin depolimerizasyon işlemleriyle üretilen BTX oranı yaklaşık %5'tir (Ramirez Brenes ve diğ., 2023). Biyokütleden türetilen lignin türü, yapısı ve reaktivitesi, fraksiyon yöntemi ve fraksiyon süreci BTX elde edilmesinde önemli olan parametrelerdir.

7.3.2. Lignin- bazlı Vanilin

Vanilin, aldehit, eter ve hidroksil fonksiyonel grupları içeren fenolik bir bileşiktir (Nayak ve diğ., 2022; Lee ve diğ., 2021). Vanilin, vanilya ekstaktından veya guaiacolün kimyasal olarak sentezlenmesinden elde edilir (Arya ve diğ., 2021). Ticari olarak depolimerizasyon yoluyla ligninden en yüksek miktarda elde edilen monoaromatik fenol vanilindir (Popescu ve diğ., 2021). Yıllık vanilin (V, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) üretimi yaklaşık 20.000 ton olup, bunun %15'i ligninden elde edilmektedir (Costa ve diğ., 2021). Mevcut koşullarda ligninden elde edilen vanilin genellikle kraft ve sülfür ligninden edilmektedir. Vanilin üretimi ile ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Khwanjaisakun ve diğ. (2020), kraft lignin atığını oksidasyon yöntemiyle vaniline dönüştürerek değerlendirilmiştir. 30g/l'lik kraft ligninden 110°C'lik sıcaklıkta 5bar'lık kısmi oksijen basıncı kullanılarak %9,25'lik vanilin verimi elde etmişlerdir. Yan ve diğ., 2020 yaptıkları çalışmada organosolv lignin elektro-oksidasyon yöntemiyle oda sıcaklığında reaksiyon süresi 1 saat %17,5 verimle vanilin ve syringaldehyde elde edilmiştir. Ninomiya ve diğ. (2018), Eucalyptus ligninine alkalin nitrobenzen oksidasyon işlemi uygulamışlardır. Reaksiyon koşulları 170°C ve 4 saattir ve %7,3'lük vanilin elde edilmiştir (Ninomiya ve diğ., 2018).

Ligninden vanilin üretimi için günümüz şartlarda bazı sınırlamalar vardır. Bunlar: (i) vanilinin saflaştırılmasındaki zorluk nedeniyle verimi düşüktür, (ii) lignin depolimerizasyonu ekstraksiyon işleminde büyük miktarda enerji, asit ve organik

çözücü gerektirir, (iii) maksimum vanilin ürün verimi için bol miktarda guaiacyl (G) lignin içeren yumuşak ağaçlardan elde edilmelidir (Wongtanyawat ve diğ., 2018). Biyoteknolojik yollarla elde edilen vanilin , doğal bir ürün olarak kabul edilmesi artısına sahiptir fakat vanilin üretilmesinde daha verimli işlem gerektirir (Martău ve diğ., 2021).

7.3.3. Fenoller

Fenoller ticari olarak (yaklaşık 95%) petrol türevi benzenden üretilir ve bu nedenle fenol üretiminde petrol türevli ürünlere bağımlılık yüksektir (Patel ve diğ., 2023). Lignin içerisinde bulunan alkil aril eter (C-O) bağları ve karbon-karbon (C-C) bağları ile bağlanan fenilpropan birimlerin doğrudan aromatik birleşiklere dönüştürülmek için büyük potansiyele sahiptir (Hu ve diğ., 2018). Aromatik bileşikler arasında fenolik bileşikler yakıt, yakıt katkı maddeleri, yüzeyi aktif maddeler, fenolik reçineler, plastikler, yapıştırıcılar gibi katma değerli ürünler, enerji, gıda, ilaç ve kimyasal gibi birçok alanda kullanılabilmektedir (Hu ve diğ., 2022). Fenol bileşiklerin ticari üretimi için temel hammadde kaynağı petroldür (Sarika ve diğ., 2020). Petrol türevli fenol/ fenol bileşiklerin fiyatı petrol fiyatına göre değişmektedir. Ligninden fenol ve/veya fenol bileşikleri türetmenin temel avantajlarından biri de maliyet açısından sabit bir piyasa değerine sahip olmasıdır (Bajwa ve diğ., 2019).

Tablo 5.5'te ligninden fenol üretimi örnekleri verilmiştir. Fenoller reaktif bileşikler olmakla birlikte, benzen de bulunan hidroksil grubuna sahip (-OH) basit bir moleküldür (Kumar ve diğ., 2020). İndirgeyici katalitik fraksiyonlama, hidrodeoksijenasyon, piroliz gibi yöntemlerle ligninden fenoller ve/veya fenol türevli bileşikler dönüştürülür (Kumar ve diğ., 2020). Organosolv ligninden türetilen fenoller birçok avantaja sahiptir. Bunlar (i) biyokütlenin bileşenlerini organosolv ön işlem sırasında depolimerize ettiği ve çözündürdüğü için hidrofiliktir, (ii) son derece saf fenol elde edilir, (iii) aşılama modifikasyonu fenolik ara maddeleri stabilize ettiğinden çok aktiftir, (iv) solvent fonksiyonel grupları üzerine aşılandığı için oldukça reaktiftir ki bu da repolimerizasyonu sınırlar, sonunda ise β-O-4 birimler arasında bağlantı artar ve daha az C-C bağlantısı meydana gelir (Sun ve diğ., 2022). Kraft lignin ve sülfit ligninden elde edilen fenoller de düşük β-O-4 bağlantısının ve yoğunlaştırılmıs lignin yapısı neden olur ve mono fenolik verimlere yol açar. Kraft lignin ve türevlerinden elde edilen fenoller yangın söndürücüler için köpük olarak, baskı mürekkeplerinde

kullanılmaktadır (Patel ve diğ., 2023). Organosolv ligninden elde edilen fenolikler sağlık, fonksiyonel malzemeler ve diğer alanlarda kullanılabilen katma değerli kimyasallardır.

Tablo 5.5. Ligninden fenol üretimi.

Hammadde	Ön işlem	Ön işlem koşulları	Sentez yöntemi	Sentez yöntemi koşulları	Sonuçlar	Kaynaklar
Şeker kamışı küspesi	Organosolv lignin	-	Katalitik hidrojenoliz yöntemi	Çözücü: İzopropanol Sıcaklık: 260°C Reaksiyon süresi: 4saat Basınç: 2 MPa H2 Katalizör: Ni-ZrP	Fenolik monomer verimi ağırlıkça: 15,1% Ana ürün: : 4-ethyl fenol, Lignin dönüşümü:%87,3	Ma ve diğ., 2019
Şeker kamışı küspesi	Organosolv lignin	-	Katalitik hidrojenoliz yöntemi	Çözücü: İzopropanol Sıcaklık: 270°C Reaksiyon süresi: 4saat Basınç: 3 MPa H2 Katalizör: Ni-MgO	Fenolik monomer verimi ağırlıkça: 15% Ana ürün: 4-ethyl fenol(6,31%) lignin dönüşümü:%93,4	Zhao ve diğ., 2019
Meşe talaşı	Homojen asit destekli metanol ile delignifikasyon	Parçacık boyutu: 125–300 μm katı:sıvı oranı: 1:20 Sıcaklık: 160C Reaksiyon süresi: 2saat	İki aşamalı katalitik hidrojenoliz yöntemi	Çözücü: Metanol Sıcaklık: 180°C Reaksiyon süresi: 2 saat Basınç: 3 MPa H2 Katalizör: Pd/C	Fenolik monomer verimi ağırlıkça: 25% Ana ürün:4-n-propyl syringol/guaiacol (-%) Lignin dönüşümü: -	Ouyang ve diğ., 2018

Huş ağacı talaşı	Organosolv lignin	Parçacık boyutu: 125–300 μm katı:sıvı oranı: 1:20 Sıcaklık: 170°C Reaksiyon süresi: 2saat	Katalitik hidrojenoliz yöntemi	Çözücü: Metanol:su (1:2) Sıcaklık: 230°C Reaksiyon süresi: 3 saat Basınç: 3 Mpa H_2 Katalizör: Pt	Fenolik monomer verimi ağırlıkça: 49% Ana ürün: 4-propenyl-syringol ve 4-propyl-syringol (-%) Lignin delignifikasyonu: %94	Ouyang ve diğ., 2019
Sorgum	Derin ötektik lignin	Sıcaklık: 145°C Reaksiyon süresi: 6 saat	Katalitik hidrojenoliz yöntemi	Çözücü: İzopropanol Sıcaklık 270°C Reaksiyon süresi: 1 saat Basınç: N_2 ortamı Katalizör: Ru/C	Fenolik monomer verimi ağırlıkça: 27% Ana ürün: 4-ethyl guaiacol, 4-ethyl fenol, fenol, 4-propyl guaiacol	Das ve diğ., 2018
Alkali lignin	-	-	Piroliz	Sıcaklık: 500°C Isıtma hızı (°C/ms): 20 Piroliz süresi: 20s	Maksimum fenol ve G tip birimi sırasıyla 78% ve %63,43,	Ma ve diğ., 2016
Çam ağacı	Klason lignin	NREL standartları	Piroliz	Sıcaklık: 25-800°C Isıtma hızı (°C/dk): 20 Piroliz süresi: 10s	Fenolik bileşikler: 33,09% Ana ürünler:4-methyl fenol, 4-ethyl-fenol	Wang ve diğ., 2015

Çam ağacı	Alkali lignin	Sıcaklık: 50°C Reaksiyon süresi: 6 saat %5 NaOH konsantrasyonu (%87,3 saflıkla sonuçlanmıştır.)	Piroliz	Sıcaklık: 25-800°C Isıtma hızı (°C/dk): 20 Piroliz süresi: 10s	Fenolik bileşikler: 35,06% Ana ürünler: 4-methyl fenol, 4-ethyl-fenol ve 4-(2-propenyl)-fenol;	Wang ve diğ., 2015
Çam ağacı	Organosolv lignin	Sıcaklık: 170°C Reaksiyon süresi: 80dk etanol:su: 65:35 Katalizör: H_2SO_4 (%1.2wt) Katı:sıvı oranı: 1:8 (%92,2 oranda saflık ile sonuçlanmıştır.)	Piroliz	Sıcaklık: 25-800°C Isıtma hızı (°C/dk): 20 Piroliz süresi: 10s	Fenolik bileşikler: 9,91% Ana ürünler:4-methyl Fenol, 4-ethyl-phenol ve 4-(2-propenil)-fenol;	Wang ve diğ., 2015
Çam ağacı	MWL	Sıcaklık: 120°C Reaksiyon süresi: 1saat %4 H_2SO_4 (%88,7 oranda saflıkla sonuçlanmıştır.)	Piroliz	Sıcaklık: 25-800°C Isıtma hızı (°C/dk): 20 Piroliz süresi: 10s	Fenolik bileşikler: 33,09% Ana ürünler:4-methyl fenol, 4-ethyl-fenol	Wang ve diğ., 2015

7.3.4. Lipidler

Ligninlerin biyolojik dönüşüm yoluyla lipidler elde edilmektedir. Son yıllarda hafif koşullarda hücre dışı ligninolitik enzimlerin salgılanarak ligninin mikrobiyal değerlendirilmesi de dikkat çekmektedir. Ayrıca depolimerize edilen ürünler enerji kaynakları, karbon malzemeleri ve değerli kimyasallar sentezi için kullanılabilir (Jiang ve diğ., 2022). Depolimerizasyon sonrasında ligninin lipitlere biyo-temelli dönüşümü genellikle üç aşamadan oluşur: (i) lignin parçalanmış oligomerlerin veya monomerlerin katekol veya protokatekuata (protocatechuate) biyosentez yoluyla dönüştürülmesi, (ii) asetil-CoA üretmek için aromatik iskeletin ve β-ketoadipat yolunun halka açma yolları ve (iii) yetersiz koşullar altında yağlı mikroorganizmalar tarafından lipidin sentezlenmesi. (Wang ve diğ., 2022b). *Rhodococcus opacus* mikroorganizma bakterileri, lignin monomerleri parçalanmasında lipid üretiminin arttırabileceği belirtilmektedir. Kosa ve diğ. (2013) yaptıkları çalışmada, yumuşak ağacın etanol organosolv yöntemiyle elde edilen lignin, Ropacus DSM 1069 mikroorganizmasıyla işlem görmüştür ve sonucunda kuru hücre ağırlığının %0,66'sına kadar lipid birikimi olduğu belirtmişlerdir. Zhao ve diğ. (2016) yaptıkları çalışmada kraft ligninin R. opacus PD630 mikroorganizmayla işleme tabii tutulmasının sonucunda lipid birikiminin 0,15g/L olduğunu tespit etmişlerdir (R: Rhodococcus). Ligninlerin mikrobiyal olarak biyodönüşüm süreçlerinde yüksek etkinlik ve verimi hedefleyen endüstriyel uygulamalarda genellikle engel oluşturmaktadır (Wang ve diğ., 2022b).

7.3.5. Mukonik asit, ferulik asit, kumarik asit, siringik asit

Mukonik asit poliüretanın yapı taşları ve ticari naylon olarak yaygın şekilde kullanılabilen umut verici platform moleküldür. Ligninle parçalanmış ürünlerden katekol veya protokatekuik asit yoluyla üretilebilir (Nguyen ve diğ., 2021). İkili doymamış bir dikarboksilik asit olan mukonik asit, hidrojenasyon yoluyla adipik asit üretiminde genel olarak kullanılmaktadır ve kozmetik ve farmasötik uygulamalar için tereftalik asit üretiminde kullanılabilir (Nandhini ve diğ., 2021). Lignin türevli araştırmalarda genellikle cis, cis-mukonik asit üretimi üzerine durulmuştur. Becker ve diğ. (2018) yumuşak ağaç ligninden hidrotermal depolimerizasyonuyla küçük aromatikler elde etmişlerdir. Bu işlemden *Engineered Corynebacterium glutamicum* mikroorganizmaları kullanarak 1.8g/L cis,cis mukonik asit elde etmişlerdir. İndulin

AT'nin (kraft lignin) mukonik asite depolimerizasyonu üzerine bir çalışma, Pseudomonas putida KT2440 kullanılarak incelenmiştir (Li ve diğ., 2021b). Sürekli bir akış prosesinde, %5,27 guaiacol ve %1,69 vanilin gibi ligninin aromatik monomerleri, ağırlıkça %2 NaOH altında 200°C'de ağırlıkça %5 ligninden üretilmiştir. Yüksek guaiacol verimi, 210 °C'de ağırlıkça %4 lignin ve ağırlıkça %2 NaOH ile elde edildi. Substrat olarak guaiacol kullanıldığında, yaklaşık 1,06±0,18 mol/mol'lük maksimum mukonik asit verimi elde edildi.

Lignin temelli aromatik monomerler olan G-lignin, H-lignin ve S ligninden çeşitli yöntemlerle sırasıyla ferulic asit, kumerik asit (coumeric acid) ve syringic asit üretir (Nguyen ve diğ., 2021). Oksidatif olmayan ferulik asit, genellikle ferulik asit dekarboksilaz ile 4-vinil guaiakol'e ve daha sonra vinil guaiakol dehidrojenaz ile vanilin'e dönüştürülerek elde edilir (Mishra ve diğ., 2014). Genellikle kumarik asit, hidroksibenzaldehit, 4-hidroksibenzoik asit, yumuşak ağaç lignininden alkali işlem kullanılarak elde edilebilir. S-ligninden genel olarak sert ağaç lignininin depolimerizasyonundan siringik asit elde edilebilir (Nguyen ve diğ., 2021).

8. SELÜLOZUN VALORİZASYONU

Yıllık üretimi yaklaşık 1,5 trilyon ton olan selüloz; doğada en bol bulunan doğal polimerdir (Behera ve diğ., 2022). Bitki (tarımsal atık, odun, vb.) hücre duvarlarının yapısında bulunmasının yanı sıra aynı zamanda deniz canlıları, bakteri, mantarlar, algler, omurgasız canlılar, amipler gibi çeşitli kaynaklarda da bulunmaktadır (Motaung, 2021). Selüloz kristal ve amorf bölgelere sahip iki fazlı yapıya sahiptir. Hidrojen bağlarının (hydrogen bond network) düşük yoğunluğu nedeniyle, selüloz lifleri, moleküler zincirlerinin oldukça düzenli bir yapıda (kristal bölge) düzenlendiği heterojen bölgelere ve ayrıca zincirlerin dağınık ve düzensiz olduğu bölgelere (amorf bölge) sahiptir (Cheng ve diğ., 2023b). Selülozun yapısına ve özelliklerine bakılarak farklı alanlarda değerlendirilebilmektedir. Mevcut teknolojiyle selüloz temel olarak malzemelerde ve yüksek katma değerli kimyasallarda kullanılabilmektedir. Selüloz fraksiyonu çeşitli alanlarda değerlendirilebilir. Şekil 8.1.'de selüloz valorizasyonu verilmiştir.

Şekil 8.1. Selüloz valorizasyonu

8.1. Selüloz Temelli Malzemeler

8.1.1. Aerojel

Aerojeller genel olarak geniş iç gözenekliliğe ve düşük yoğunluğa sahip mezo gözenekli, açık hücreli katılardır (Mazrouei-Sebdani ve diğ., 2021). Aerojeller yüksek gözenekliliğe, düşük yoğunluğa, düşük ısı/su/elektrik/ses iletkenliğine ve geniş spesifik yüzey alanlarına sahiptir (Wan ve diğ., 2019) (Tablo 6.1). Selüloz temelli aerojeller biyoteknoloji/biyomedikal (Tafreshi ve diğ., 2022), katalizörler (Keshipour ve Khezerloo, 2018), kimyasal/yağ/su ayırıcı (Fu ve diğ., 2020), adsorpsiyon, ilaç dağıtım sistemleri (Dhua ve diğ., 2022), bariyer malzemeleri, karbon yakalama ve depolama sistemleri (He ve diğ., 2023) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Selüloz bazlı aerojeller, yapısal modifikasyon kolaylığı, yüksek mekanik mukavemet, düşük üretim maliyetine sahiptir (He ve diğ., 2023).

Selüloz temelli aerojeller (i) nanofibrillenmiş selüloz, (ii) bakteriyel selüloz, (iii) rejenere selüloz aerojeller ve (iv) selüloz türevli aerojeller olmak üzere dört türe ayrılmaktadır (Wan ve diğ., 2019; Long ve diğ., 2018). Selülozik aerojellerin yapısı, özellikleri ve etkinliği temelde iki faktöre bağlıdır: (i) çeşitli parçalanma işlemlerini içeren işleme yöntemleri (ii) hammaddenin boyutu, termal kararlılığı, polimerizasyon ve kristallik derecesi (Zaman ve diğ., 2020).

Tablo 6.1 Selüloz temelli aerojeller

Hammadde	Yoğunluk (g/cm^3)	Gözenek boyutu (nm)	Gözeneklilik %	Gözenek hacmi (g/cm^3)	BET Spesifik yüzey alanı (m^2/g)	Mekanik özellikler (gerilme mukavemeti MPa/gerilme gerilimi %)	Termal iletkenlik (W/m.K)	Referanslar
Avicell selüloz	-	-		-	100-180	2,75- 15,35 / 3,88 -44,25 (a)	-	Mroszczok ve diğ., 2017
İnce ekstrüde elyaf mikrokristalin selülozik aerojel	0,009-0,137	10 to 100 nm	91–99	-	111-123	4.51-6.42 / 9.8- 11.3	0,075	Karadagli ve diğ., 2015
Selüloz aerojel				0.73–1.53	132.72–245.19			Miao ve diğ., 2020

Liquid kristalin nano-selüloz	40	10–50 μm	98.1–99.7		500-600	0,0805 / 0-30	0,04641	Wang ve diğ., 2018
Natural odun bazlı aerojel	0.055	-	96.3%–96.8%	-	13.8	0.2748 / -	0.0385–0.0407	Guo ve diğ., 2018
Ladin odun küspesi	0.012 - 0.033	10 to 100 nm	98–99	0.012-0.03	80–100	0.205 /	0.018	Jiménez-Saelices ve diğ., 2017

8.1.2. Hidrojeller

Hidrojeller zincirler arasındaki boşluklarda büyük miktarda suyu tutabilen ve emebilen polimer zincirlerinin üç boyutlu çapraz bağlı ağlarıdır (Cascone ve diğ., 2020). Selüloz hidrojelleri, geniş ölçüde çapraz bağlı ve üç boyutta uzatılmış hidrofilik polimerlerdir. Selülozik zincirlerde hidroksil gruplarının bol miktarda bulunması, selülozik zincirler içinde moleküler arası hidrojen bağı veya işlevselleştirilmiş çapraz bağlayıcılarla kovalent bağ kurarak hidrojel ağları kolay bir şekilde elde edilebilir (Wong et al., 2021).

Selüloz hidroksil gruplarının zenginliği nedeniyle diğer polimer kaynakları gibi doğal haliyle verimli olarak kullanılması mümkün değildir. Selüloz hidrojelleri oluşturmak için selüloza bazı modifikasyon (fiziksel, kimyasal vb.) yöntemleri uygulanmalıdır. Selüloz temelli hidrojeller bitki temelli selüloz ya da bakteriyel selülozlardan sentezlenebilir. Selülozun doğadaki bolluğu, sürdürülebilir olması, toksik olmaması, biyouyumluluk, biyo-bozunurluk ve yüksek mekanik dayanımı gibi çeşitli avantajlardan dolayı petrol temelli hidrojellerin yerine ikame etmesi için umut veren bir alternatif kaynaktır (Kaur ve Kaur, 2021).

8.1.3. Membranlar

Membranların hazırlanmasında en fazla araştırılan doğal polimer selülozdur. Selüloz membranların hazırlanmasında etil selüloz, karboksimetil selüloz, nitroselüloz, nanokristal selüloz, selüloz nanolifleri, selüloz asetat, triasetil selüloz gibi hammaddeler kullanılmaktadır. (Gul ve diğ., 2023)

Selüloz membranları temel olarak çözelti rejenerasyonu ve dökümü, faz ters çevirme, elektrospinleme, vakum filtrasyonu ve diğer hazırlama yöntemleri ile hazırlanabilmektedir (Mautner ve diğ., 2020). Tablo 6.2'de bazı selüloz bazlı membranlar ve onların uygulama alanları belirtilmiştir. Selüloz temelli membranlar

yakıt hücreleri ve hidrojen depolama (Chibac-Scutaru,ve Coseri, 2023), deri/doku mühendisliği (He ve diğ., 2023), biyomedikal uygulamalar (Czaja ve diğ., 2007), bataryalarda (lityum iyon bataryası vb.) (Chen ve diğ., 2023), su saflaştırma (Tian ve diğ., 2011), atık su iyileştirmesi (Halim ve diğ., 2022), sensörler (Fan et al., 2020), gaz ayırma (Yavuzturk Gül ve diğ., 2023) gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Tablo 6.2 Selüloz temelli membranlar ve uygulama alanları

Uygulama alanı	Malzeme	Bulgular	Kaynaklar
Proton değişim membran	Mikrokristal selüloz ve sülfosüksinik asit	Selülozun -OH ile sülfosüksinik asitin -COOH'ın arasında esterleşme reaksiyonu meydana gelmiştir.	Seo ve diğ., 2009
Gaz ayırma	Selüloz triasetat	Selüloz triasetat ile harmanlanması ile membran performansı iyileştirilmiştir.	Raza ve diğ., 2021
	Selüloz bazlı karbon içi boş elyaf	Eğirme koşullarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.	Gul ve diğ., 2023
Virüs ayırıcı	Selüloz nanokompozit	Nanofiltrasyon ile tekniği ile hepatitis C virüs ayrılmıştır.	Huang ve diğ., 2016
	Selüloz asetat	Ultrafiltrasyon tekniği ile Bacteriophage MS2 ve Bacteriophage Qβ virüs ayrılmıştır.	Langlet ve diğ., 2009
	Selüloz asetat	Ters ozmoz tekniği Bacteriophage MS2 virüsü ayrılmıştır.	Bodzek ve diğ., 2019
Doku mühendisliği	Bakteri selüloz/jelatin/hidroxyapatite	Yüksek mekanik özellikler pozitif olarak hücre adezyonu, farklılaşma ve çoğalması gözlemlenmiştir.	Ran ve diğ., 2017
İlaç salınımı/dağıtımı	Bakteri selüloz, Polietilen glikol	Kompozit film iyi bir şeffaflık ve ilaç dağıtımı özelliği göstermiştir	Beekmann ve diğ., 2020
Biyomedikal uygulamalar	Bakteriyel selüloz/ azaltılmış grafen oksit	BC/RGO filmlerinin, geliştirilmiş bir polimerizasyon derecesi ve RGO içeriği tarafından yönetildiği bulunan yüksek yüzey alanı ile oldukça kristalli olduğu bulunmuştur ve yüksek elektrik iletkenliği gözlemlenmiştir.	Dhar ve diğ., 2019

Selülozik malzemelerin mevcudiyeti, düşük maliyeti, çeşitli yüzey kimyası ve eski tarihi olmasına rağmen proton değişim membranlarda hidrojen depolama sistemlerinde kullanımı için az sayıda araştırma yapılmıştır. Ek olarak bakteri selülozu Nafion içeren polimerik sistemlerin bir katkı maddesi veya yardımcı madde olarak yakıt hücrelerinde kullanılmaktadır. Bakteri selülozu çeşitli oranlarda Nafion ile karıştırılarak betonarmeye benzeyen bir yapıya sahip, iyi bir mekanik ve termal stabilite gösteren kompozit membranlar geliştirilebilir (Chibac-Scutaru,ve Coseri, 2023).

8.2. Selüloz Temelli Yüksek Katma Değerli Kimyasallar

Selülozun glikoza dönüşümü çeşitli yüksek katma değerli ürünlerin sentezlenmesinde bir ara adım görevi görür (Kaur ve Kaur, 2021). Selülozun asit /enzimatik hidrolizi glikoz monomerlerinin üretimiyle sonuçlanır. Selüloz, organik asitler (formik asit, levulinic asit, laktik asit vb.), alkoller (etanol, etilen glikol vb.) ve hydroksimetilfurfural gibi çeşitli kimyasallara dönüştürülebilir (Shen ve diğ., 2021).

8.2.1. Şekerler (Glikoz)

Selülozdan elde edilen C6 şekerleri hem yakıt hem de kimyasal olarak biyorafinerinin önemli bir platform molekülüdür (Li ve diğ., 2018). β-(1–4) glikozidik bağlarının hidrolitik bölünmesiyle selülozun indirgeyici şekerlere dönüşümü gerçekleştirilir. Selülozdaki parçalanma biyokatalizörler, asitler (sülfirik asit, fosforik asit, hidroklorik asit vb.), çeşitli katalizörler tarafından gerçekleştirilir (Rinaldi ve diğ., 2009). Selülozun glukoza hidrolizi geleneksel yöntemlerle, katı asit kemo-kataliz, homojen ve heteropoli asitler, mikrodalga destekli, mekanokatalitik, iyonik sıvılarla sağlanabilir (Zeng ve Pan, 2022; Guleria ve diğ., 2020). Homojen asit katalizörü aşındırıcıdır bu nedenle oluşabilecek çevresel problemleri önlemek için nötralizasyon işlemi gerekir. Katı katalizörlerle yapılan hidroliz diğer yöntemlere göre daha çok tercih edilmektedir, çünkü katı katalizörler çeşitli reaksiyon koşulları ve pH toleransı ile uygulanabilmekte ve ayrıca işlem performanısının yüksek olmasıyla birlikte reaksiyondan sonra karışımdan kolayca ayrılabilmektedir (Xin ve diğ., 2020). Qu ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmada önce buğday sapını bilyalı öğütme işleminden geçmiştir. Daha sonra, hafif alkali ön işlemle selülozu seçici olarak (hemiselüloz ve lignin sırasıyla %93,76 ve %86,14 oranında uzaklaştırılmıştır) ayırmıştır. 72 saatlik enzimatik hidroliz işlemiyle

%98,48 oranında yüksek glikoz verimi elde edilmiştir. Wu ve diğ. (2021), aspen odununa ilk olarak seyreltik asit ön işlemi uygulamışlar ve delignifikasyon işlemi gerçekleştirmişlerdir. Selülozik biyokütleye enzimatik hidrolizini kolaylaştırmak için ayrıca bilyalı öğütme işlemi uygulanmıştır ve bunun sonucunda biyokütlenin enzimatik parçalanması üç kat daha kısa işlem süresinde gerçekleşmiştir. Ayrıca delignifikasyonun yapıldığı selülozik biyokütlenin enzimatik hidrolizinden %84,7'lik çok yüksek bir glikoz verimi sağlanmıştır. Çalışmada platform ürünlerine maliyeti düşük, en etkili ve verimli şekilde ulaşmak için ön işlemlerin önemi ortaya konulmuştur.

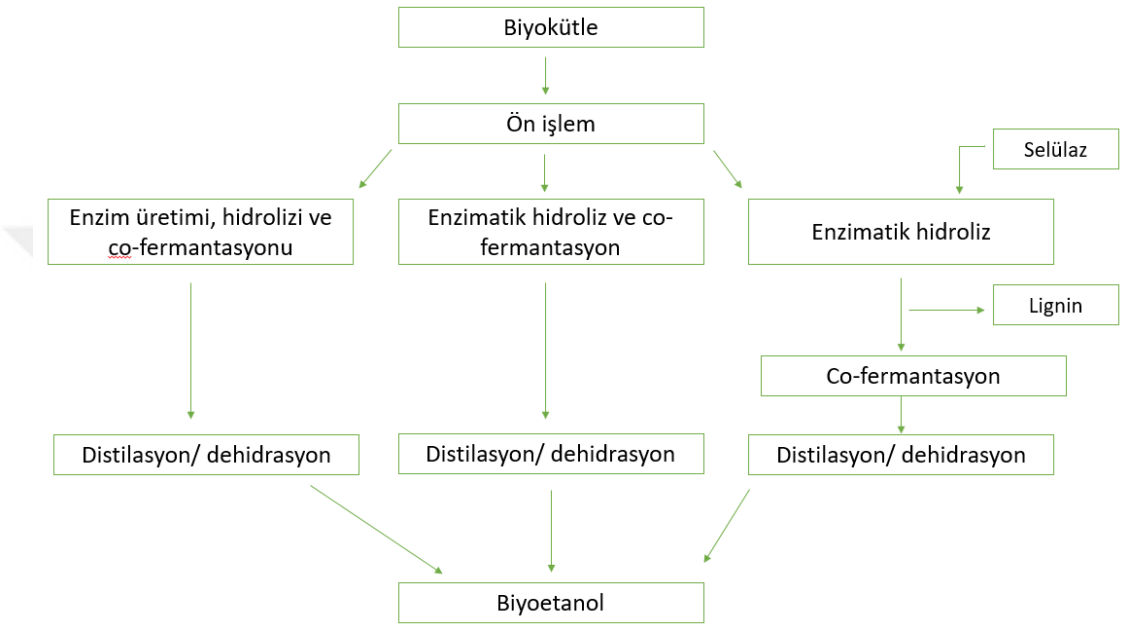
8.2.2. Alkoller (Biyoetanol, etilen glikol)

Selüloz benzin alkanları gibi sıvı yakıtlara dönüştürülebilir. Selülozun asit aracılığıyla şeker alkollerine hidrolizinden elde edilen şekerlerin hidrojenlenmesiyle ve hemen ardından şeker alkollerinin sulu fazda hidrodeoksijenasyon yoluyla sentetik alkanlar elde edilebilir (Liu ve diğ., 2015; Jin ve diğ., 2020).

Lignoselülozik biyokütle, etanol üretimi için sürdürülebilir bir kaynaktır fakat selüloz ve hemiselilozun verimsiz parçalanması, ligninin bozunmaya karşı dirençli olmasından dolayı lignoselülozik biyokütle doğrudan kullanılmaması gerekmektedir. Ön işlemlerle elde edilen selüloz, nispeten küçük üretimler ve hammadde lojistik maliyetinden dolayı etanol üretiminde kullanımı daha uygundur. Selülozdan biyoetanol üretimi Şekil 8.2.'de verilmiştir. Selülozik etanol prosesinde polisakkaritlerin selüloz mikrofibrilleri, hemiselüloz ve lignin yapısına bağlıdır (Ding ve diğ., 2012). Ayrıca lignin, selülozun glikoza dönüştürülmesinden sorumlu enzim olan selülazları adsorbe eder ve kısıtlar (Rosales-Calderon ve diğ., 2016). Selülozik biyokütleden biyoetanol üretmek için önce lignoselülozik hammaddenin boyutu küçültülür. Hemiselülozları şekerlere parçalamak ve selüloz bileşeninin yapısını açmak için bir ön işlem kullanılır.Bu ön işlemde lignin fraksiyonu uzaklaştırılarak selüloz fraksiyonu hidrolize hazır hale getirilir. Selüloz kısmı asitler veya enzimler tarafından glikoz şekerine hidrolize edilir ve bu da biyoetanole fermente edilir. (Liu ve diğ., 2019).

Ön işlem ve enzimatik hidrolizin etkinliği, lignoselülozik biyokütlenin türüne, yapısına ve sistemin operasyon koşullarına bağlıdır (Rosales-Calderon ve diğ., 2019).. Örneğin ön işlemden geçirilmiş lignoselülozik biyokütlenin enzimatik hidrolizinin hızı

ve kapsamı (extent), ön işlem bulamaç konsantrasyonunun artmasıyla azalır. Enzimatik hidroliz doğası gereği heterojendir, bu durum da reaksiyon hızını olumsuz yönde etkileyebilir bu nedenle selüloz hidrolizi için yüksek enzim miktarına ihtiyaç duyulur (Jeoh ve diğ., 2017). Ayrıca damıtma esnasında su ve enerji tüketimi yüksektir (Li ve diğ., 2019). Bu gibi sebeplerden ötürü selülozdan biyoetanol üretiminin ticari olarak kullanılması yüksek maliyetler içerir.



Şekil 8.2. Selülozdan biyoetanol üretimi (Liu ve diğ., 2019)

Sorbitoller veya şeker alkolleri ayrıca doğrudan hidrojenoliz veya hidrojenasyon gibi kemokatalitik yöntemler aracılığıyla selülozdan üretilebilmektedir. Sorbitolün dehidradyon hidrojenolizi veya hidrodeoksijenasyonu yoluyla gliserol, propilen veya etilen glikol elde edilir (Shaghaleh ve diğ., 2018). Pang ve diğ. (2011), mısır sapına alkali oksidatif ön işlemiyle delignifikasyon yapılmıştır. Sulu kemo-katalitik valorizasyon yoluyla %3.3 EG ve %48 oranında propilen glikol elde edilmiştir. San ve diğ., 2014, mısır sapına buhar patlatma yöntemiyle ön işlem uygulanarak %84,16 hemiselüloz ve %71,83 oranında lignini uzaklaştırmışlardır. Daha sonra katalitik hidrojenoliz yöntemiyle ağırlıkça %20,38 EG ve %52,36 gliserol elde edilmiştir.

8.2.3. Organik asitler (Formik asit, levulinic asit, laktik asit)

Ticari kimyasal olarak kullanılan formik asit tarım, kimya, tekstil, deri, kauçuk ve ilaç endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hidrojen gaz taşıyıcısında,

enerji depolama, biyoprosesler için karbon kaynağı olarak kullanımında, CO_2 yakalama ve kullanımında (Thijs ve diğ., 2022), elektrik üretimi ve araçlar için yakıt hücrelerinde güç sağlama gibi çeşitli alanlarda kullanılma potansiyeline sahiptir (Ramli ve diğ., 2023). Günümüzde formik asitin üretimi çoğunlukla fosil kaynaklardan sağlanmaktadır fakat yenilenebilir kaynak olan selülozun ılıman koşullar altında formik asit üretimi özellikle hidrojen depolanması ve taşınması konusunda sürdürülebilir bir süreç oluşturmak için yararlı olacaktır (Deng ve diğ., 2014). Wei ve diğ. (2023), selülozun sulu çözeltide O_2 kullanılarak katalitik oksidasyonunu gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda selülozun %57.7 formik asite dönüşmüştür. Shen ve diğ. (2022) çalışmalarında selülozu su içerisinde hidroliz-oksidasyon yoluyla formik asite dönüştürmüşlerdir. Çalışmalarında sürdürülebilir hidrojen enerjisi için umut verici vektörlerinden biri olduğu belirtilen formik asitin, 165°C'de 3 saatlik işlem sonrasında selülozdan %49.5 oranında elde edildiği belirtilmiştir.

Levunilik asit hem karboksilik hem de ketonik gruba sahip suda çözülebilen organik bileşiktir ve bu nedenle çok amaçlı bir platform kimyasaldır (Deng ve diğ., 2014). Levulinik asit, 4 okso pentanoik asit olarak da bilinen, GVL, 2-metil tetrahidrofuran, 1-4 pentandiol, süksinik asit(succinic acid) 2-bütanon gibi çok sayıda katma değerli kimyasal üretmek için kullanılır. Ayrıca levulinic asit hidrojenasyon, esterifikasyon, halojenasyon, oksidasyon, indirgeyici aminasyon ve yoğuşma yoluyla sentezlenebilir (Appaturi ve diğ., 2022). Lorente ve diğ. (2023), mikrokristalin selülozun mikrodalga destekli asidik dönüşümünü incelemiştir. Asidik katalizörlerin, inorganik tuz ilavesi ve mikrokristalin selülozun mekanik öğütme (ball milling) işlemi uygulanarak levulinic asit verimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. En yüksek levulinic asit verimi mikrokristalin selüloz 600rpm'de 16 dakika boyunca bilyeli ön işleminin ardında 190°C'de 20 dakika boyunca mikrodalga destekli termokimyasal ön işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda %48 levulunik asit verimi elde edilmiştir. Feng ve diğ. (2020), selülozu H_2O/dimethoxyetane çözücüsü ve Amberlist® 15 + $Al_2(SO_4)_3$ katalizörü varlığında 180°C'de 2 saatlik işlemden geçmiştir. Bu işlem sonucunda %52,49 levulinik asit, %9 HMF elde edilmiştir. Han ve diğ. (2019), selülozdan levulinik asit elde etmek için lignin bir taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Çalışmada mikrokristalin selüloz hammaddesine çözücü olarak GVL/su, katalizör olarak lignin-FeS ve CMHT(2-(Klorometil)-5-metil-1,3-tiazol hidroklorür) kullanılmıştır. İşlem sıcaklığı ve 185°C ve reaksiyon süresi 2 saat olarak belirtilmiştir.

Deneysel çalışmanıon sonucunda lignin-FeS ve CMHT katalizörleri varlığında sırasıyla %36 ve %48 oranında levulinik asit verimi elde edilmiştir.

Laktik asit ve polilaktik asit, içecek, gıda, kozmetik, ilaç, kimya, biyomedikal, elektrik ve elektronik, tarım ve ambalaj endüstrilerinde kullanılabilmektedir (Agrawal ve diğ., 2023; Gan ve diğ., 2018; Li ve diğ., 2019). 2-hidroksipropiyonik asit olarak bilinen laktik asit birçok farklı yöntemle elde edilebilir fakat ekonomik olmamasından dolayı günümüzde en uygun olarak kimyasal ya da fermantasyon yoluyla üretilmektedir (Yankov, 2022).

8.2.4. 5-Hidroksimetilfurfural (HMF)

HMF selüloz kökenli önemli bir platform molekülüdür. Çeşitli kimyasalların (çözücüler, monomerler vb.) ve sıvı yakıtların üretilmesinde kullanılmaktadır (Guleria et al., 2020). Selülozdan HMF'lerin üretimi sub-kritik su, superkritik su, iyonik sıvı, homojen ve heterojen katalitik sistemlerle yapılabilmektedir (Perez ve diğ. 2019). Li ve diğ. (2009) çalışmalarında selüloz, katalizör varlığında ($CrCl_3$ * $6H_2O$) 400W-2 dakikalık iyonik sıvıda mikrodalga ön işlemine tabii tutmuştur. Bu işlem sonucunda HMF veriminin %62 olduğu belirtilmiştir ve bu yöntem fermantatif olmayan bir işlemle selülozun biyoyakıtlara ve biyo-bazlı ürünlere dönüştürülmesinde yeni fırsat sağladığını belirtmiştirler. Zhang ve diğ. (2010), selüloz ve selüloz-xylanı $CrCl_3$*$6H_2O$ 400°C'de sırasıyla 2,5 ve 2 dakikalık işleme tabi tutmuştur. İşlem sonucunda selülozdan %62 HMF verimi ve selüloz-xylan HMF veriminin %39 olduğu tespit edilmiştir. Flores-Velázquez ve diğ. (2020), çalışmalarında Banana Tabasco rachis bitkisinden selüloz lifleri elde edilmiştir ve bu lifler ufalanarak Al_2O_3-TiO_2-W ağırlıkça %5 katalizörü yardımıyla HMF'ye dönüştürülmüştür. Numuneler çoğu için elde edilen en yüksek HMF konsantrasyonu reaksiyonun 60 dakikasında 43-50mg/mL, 120 dakika da ise 46mg/mL'lik en yüksek HMF konsantrasyonu göstermiştir. Çalışma sonucunda selüloz oligomerlerinin en uygun zincir boyutuna dönüştürülmesiyle ilişkilendirilerek biyokütle kaynağından ekstrakte edilen selülozun HMF'ye dönüşüm için olumlu özellikler gösterdiğini belirtmektedir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında iki farklı biyokütle (fındık kabuğu ve ladin odun talaşı) atmosferik koşullar altında farklı solventler (etilen glikol ve γ-valerolakton) ve katalizörler (fosforik asit, asetik asit, sodyum hidroksit) kullanılarak organosolv ön işlemine tabi tutulmuştur. Ön işlem sonrasında elde edilen karışım, selülozca zengin küspeden ayrılmıştır. Karışımdan lignin çöktürülmüştür. Daha sonrasında hem selülozca zengin küspeler hem de elde edilen ligninler karakterize edilmiştir. Delignifikasyon verimi ve lignin geri kazanımı seçilen biyokütleye ve çözücü-katalizör sistemine oldukça bağlıdır. Özetle şu sonuçlara varılmıştır:

- Fındık kabuğunda GVLAA çözücü-katalizör sisteminden lignin geri kazanımı olmamıştır.
- Fındık kabuğunda delignifikasyon verimi (%33,9) ve lignin geri kazanımı (%40,6) açısından en iyi performansı EGFA çözücü-katalizör sisteminde gözlemlenmiştir. GVLAA çözücü-katalizör sisteminden lignin geri kazanımı olmamıştır.
- FT-IR sonuçlarına göre hem fındık kabuğu hem de ladin odun talaşının selülozca zengin küspelerinde lignin bulunmuştur.
- Fındık kabuğunda termal stabilite açısından GVLFAL ve GVLAAP fraksiyonları lignin ve selülozca zengin küspe açısından en stabil olanlarıdır.
- Py-GC/MS sonuçlarına göre fındık kabuğundan elde edilen organosolv ligninlerin EGFAL'da karboksilik asitlerin ve EGAAL ve GVLFAL'da karboksilik asiterin ve ftalatların yoğun olmasından dolayı polimer sentezinde, ambalaj filmlerde, yapıştırıcılarda, yüzey aktif malzemelerde, deterjanlarda, sabun yapımında, yağlayıcılarda, parfüm yapımında, kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılması daha uygun olduğu görülmüştür.
- Ladin odun talaşında hem EG hem de GVL'de AA katalizörün kullanıldığı sistemlerin hiçbirinde lignin geri kazanımı olmamıştır.
- Ladin odun talaşının delignifikasyon verimi ve lignin geri kazanımı açısından en iyi performans yüksek konsantrasyonlu EGFA (delignifikasyon: %41,55, lignin geri kazanımı: %42,87) çözücü-katalizör sisteminde gözlemlenmiştir.

- Ladin odun talaşında GVL-FA çözücü-katalizör sistemindeki delignifikasyon ve lignin geri kazanımında, işlem süresinin delignifikasyon üzerine etkisinin çok az olduğu görülmüştür. Delignifikasyon verimi (%39) açısından en iyi performansı GVLFAL'120 göstermiştir.
- Ladin odun talaşında EGFA ile elde edilen ligninde termal kararlılık diğer lignin türlerine göre daha fazladır.
- Ladin odun talaşından elde edilen ligninler (EGFAL, EGNaOHL, GVLFAL'120 ve GVLFAL'90) arasından Py-GC/MS sonuçlarına göre en fazla fenolikler EGFA sisteminden elde edilirken, GVLFAL'120'de fenolik yapılara rastlanmamıştır. EGFAL'da fenolik yağlar yoğun olduğu için biyoyakıt ve yakıt katkı maddesi gibi alanda kullanılması açısından umut vaadetmektedir. EGNaOHL'ler malzeme ve kimyasallar için daha uygun bir yapısı vardır. GVLFA çözücü-katalizör sistemleriyle elde edilen organosolv ligninler malzemeler de yani plastikler, ambalaj filmler, yapıştırıcılar, yüzey aktif malzemeler, deterjanlar, kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde katkı maddesi gibi alanlarda kullanılması daha uygun olacaktır.
- EG çözücüsüyle asit katalizörün kullanımı bazik katalizörüne göre daha uyumlu olduğu görülmüştür.
- GVL çözücüsü ladin odun talaşında ve fındık kabuğunda atmosferik şartlarda etkin olamamıştır. Farklı kombinasyonlarda (basınçlı sistemlerde, farklı katalizörlerde, farklı sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde vb.) araştırılarak kullanılması etkin bir çözücü olarak umut vaadetmektedir. Yeni bir çözücü olduğu için basınçlı sistemlerde ve farklı katalizörlerle denenerek daha çok araştırma yapılması gerekmektedir.
- AA katalizörü hiçbir sistemde lignin geri kazanımına katkıda bulunmamıştır. Dolayısıyla bu katalizörün farklı koşullarda çalıştırılması (basınçlı sistemlerde, farklı çözücü katalizör oranları vb.) ve daha çok araştırma yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Abbasi, S., Hekmat, F., & Shahrokhian, S. (2023). Dual redox electrolytes for improving the performance of asymmetric supercapacitors constructed from heteroatom-doped green carbon spheres. *Journal of Alloys and Compounds*, *957*, 170452.

Abdelaziz, O. Y., Brink, D. P., Prothmann, J., Ravi, K., Sun, M., Garcia-Hidalgo, J., & Gorwa Grauslund, M. F. (2016). Biological valorization of low molecular weight lignin. *Biotechnology advances*, 34(8), 1318-1346.

Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnology advances*, *29*(6), 675-685.

Agrawal, D., & Kumar, V. (2023). Recent progress on sugarcane-bagasse based lactic acid production: Technical advancements, potential and limitations. *Industrial Crops and Products*, *193*, 116132.

Aguilar-Reynosa, A., Romaní, A., Rodríguez-Jasso, R. M., Aguilar, C. N., Garrote, G., & Ruiz, H. A. (2017). Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. *Energy Conversion and Management*, *136*, 50-65.

Agustiany, E. A., Rasyidur Ridho, M., Rahmi DN, M., Madyaratri, E. W., Falah, F., Lubis, M. A. R., ... & Fudholi, A. (2022). Recent developments in lignin modification and its application in lignin-based green composites: A review. *Polymer Composites*, 43(8), 4848-4865.

Akhlisah, Z. N., Yunus, R., Abidin, Z. Z., Lim, B. Y., & Kania, D. (2021). Pretreatment methods for an effective conversion of oil palm biomass into sugars and high-value chemicals. *Biomass and Bioenergy*, 144, 105901.

Alawad, I., & Ibrahim, H. (2022). Pretreatment of agricultural lignocellulosic biomass for fermentable sugar: Opportunities, challenges, and future trends. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-29.

Amenaghawon, A. N., Anyalewechi, C. L., Okieimen, C. O., & Kusuma, H. S. (2021). Biomass pyrolysis technologies for value-added products: a state-of-the-art review. *Environment, Development and Sustainability*, 23(10), 14324–14378..

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013a). E871-82 Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels.

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2013b). E872-82 Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels.

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2015a). E1755-01 Standard test method for ash in biomass.

American Society for Testing and Materials (ASTM). (2016). E1690 – 08 Standard test method for determination of ethanol extractives in biomass.

Amini, E., Valls, C., & Roncero, M. B. (2021). Ionic liquid-assisted bioconversion of lignocellulosic biomass for the development of value-added products. *Journal of Cleaner Production*, 326, 129275.

Amjith, L. R., & Bavanish, B. (2022). A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment. *Chemosphere*, 293, 133579.

An, S., Li, W., Liu, Q., Xia, Y., Zhang, T., Huang, F., ... & Chen, L. (2019). Combined dilute hydrochloric acid and alkaline wet oxidation pretreatment to improve sugar recovery of corn stover. *Bioresource technology*, 271, 283-288.

Andrade, L. A., Barrozo, M. A. S., & Vieira, L. G. M. (2016). Thermo-chemical behavior and product formation during pyrolysis of mango seed shell. *Industrial Crops and Products*, 85, 174–180.

Antar, M., Lyu, D., Nazari, M., Shah, A., Zhou, X., & Smith, D. L. (2021). Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110691.

Anuar, H., Abd Rahman, N. A., Manshor, M. R., Alli, Y. A., Alimi, O. A., Alif, F., & Suhr, J. (2023). Novel soda lignin/PLA/EPO biocomposite: A promising and sustainable material for 3D printing filament. *Materials Today Communications*, *35*, 106093.

Anwar, Z., Gulfraz, M., & Irshad, M. (2014). Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review. *Journal of radiation research and applied sciences*, 7(2), 163-173.

Appaturi, J. N., Andas, J., Ma, Y. K., Phoon, B. L., Batagarawa, S. M., Khoerunnisa, F., ... & Ng, E. P. (2022). Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of alkyl levulinate biofuel additives from renewable levulinic acid: A comprehensive review. *Fuel*, *323*, 124362.

Ariyanta, H. A., Sari, F. P., Sohail, A., Restu, W. K., Septiyanti, M., Aryana, N., ... & Kumar, A. (2023). Current roles of lignin for the agroindustry: Applications, challenges, and opportunities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124523.

Arya, S. S., Rookes, J. E., Cahill, D. M., & Lenka, S. K. (2021). Vanillin: A review on the therapeutic prospects of a popular flavouring molecule. *Advances in traditional medicine*, 1-17.

Asadieraghi, M., & Daud, W. M. A. W. (2015). In-depth investigation on thermochemical characteristics of palm oil biomasses as potential biofuel sources. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 115, 379-391.

Ashokkumar, V., Venkatkarthick, R., Jayashree, S., Chuetor, S., Dharmaraj, S., Kumar, G., ... & Ngamcharussrivichai, C. (2022). Recent advances in lignocellulosic biomass for biofuels and value-added bioproducts-A critical review. *Bioresource technology*, 344, 126195.

Bajpai, P. (2016). Structure of Lignocellulosic Biomass. *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*, 7–12.

Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H., & Bajwa, S. G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*, *139*, 111526.

Balan, V., Sousa, L. D. C., Chundawat, S. P., Marshall, D., Sharma, L. N., Chambliss, C. K., & Dale, B. E. (2009). Enzymatic digestibility and pretreatment

degradation products of AFEX-treated hardwoods (Populus nigra). *Biotechnology progress*, 25(2), 365-375.

Balat, M., Balat, M., Kırtay, E., & Balat, H. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy conversion and Management*, *50*(12), 3147-3157.

Bali, G., Meng, X., Deneff, J. I., Sun, Q., & Ragauskas, A. J. (2014). The effect of alkaline pretreatment methods on cellulose structure and accessibility. *ChemSusChem*, 8(2).

Banu, J. R., Kavitha, S., Kannah, R. Y., Devi, T. P., Gunasekaran, M., Kim, S. H., & Kumar, G. (2019). A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresource technology*, 290, 121790.

Baran, S. S. (2019). Production of bio-based porous carbon material from lignocellulosics (Master's thesis, Institute of Science). Yalova University.

Baruah, J., Nath, B. K., Sharma, R., Kumar, S., Deka, R. C., Baruah, D. C., & Kalita, E. (2018). Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. *Frontiers in Energy Research*, 6, 141.

Basinas, P., Rusín, J., Chamrádová, K., Malachová, K., Rybková, Z., & Novotný, Č. (2022). Fungal pretreatment parameters for improving methane generation from anaerobic digestion of corn silage. *Bioresource Technology*, 345, 126526.

Beaucamp, A., Muddasar, M., Amiinu, I. S., Leite, M. M., Culebras, M., Latha, K., ... & Collins, M. N. (2022). Lignin for energy applications–state of the art, life cycle, technoeconomic analysis and future trends. *Green Chemistry*, *24*(21), 8193-8226.

Becker, J., Kuhl, M., Kohlstedt, M., Starck, S., & Wittmann, C. (2018). Metabolic engineering of Corynebacterium glutamicum for the production of cis, cis-muconic acid from lignin. *Microbial cell factories*, *17*(1), 1-14.

Beekmann, U., Schmölz, L., Lorkowski, S., Werz, O., Thamm, J., Fischer, D., & Kralisch, D. (2020). Process control and scale-up of modified bacterial cellulose production for tailor-made anti-inflammatory drug delivery systems. *Carbohydrate polymers*, *236*, 116062.

Behera, B., Laavanya, D., & Balasubramanian, P. (2022). Techno-economic feasibility assessment of bacterial cellulose biofilm production during the Kombucha fermentation process. *Bioresource Technology*, 346, 126659.

Behera, S., Arora, R., Nandhagopal, N., & Kumar, S. (2014). Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and sustainable energy reviews*, 36, 91-106.

Belkheiri, T., Andersson, S. I., Mattsson, C., Olausson, L., Theliander, H., & Vamling, L. (2018). Hydrothermal liquefaction of Kraft lignin in subcritical water: influence of phenol as capping agent. *Energy & fuels*, *32*(5), 5923-5932.

Bengtsson, A., Hecht, P., Sommertune, J., Ek, M., Sedin, M., & Sjöholm, E. (2020). Carbon fibers from lignin–cellulose precursors: Effect of carbonization conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(17), 6826-6833.

Bharadwaj, A. S., Dev, S., Zhuang, J., Wang, Y., Yoo, C. G., Jeon, B. H., ... & Kim, T. H. (2022). Review of chemical pretreatment of lignocellulosic biomass using low-liquid and low-chemical catalysts for effective bioconversion. *Bioresource Technology*, 128339.

Bhatia, S. K., Jagtap, S. S., Bedekar, A. A., Bhatia, R. K., Patel, A. K., Pant, D., ... & Yang, Y. H. (2020). Recent developments in pretreatment technologies on lignocellulosic biomass: effect of key parameters, technological improvements, and challenges. *Bioresource technology*, 300, 122724.

Bhutto, A. W., Qureshi, K., Harijan, K., Abro, R., Abbas, T., Bazmi, A. A., … Yu, G. (2017). Insight into progress in pre-treatment of lignocellulosic biomass. *Energy*, 122, 724–745.

Bodzek, M., Konieczny, K., & Rajca, M. (2019). Membranes in water and wastewater disinfection. *Archives of Environmental Protection*, *45*(1), 3-18..

Boopasiri, S., Sae-Oui, P., Roamcharern, N., Jangpromma, N., Ngernyen, Y., & Siriwong, C. (2023). A bio-plastic composite film based on nanocrystalline cellulose-zinc oxide reinforced poly (lactic acid) with enhanced UV-shielding effect and antibacterial activity for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, *38*, 101102.

Bordoloi, N., Narzari, R., Sut, D., Saikia, R., Chutia, R. S., & Kataki, R. (2016). Characterization of bio-oil and its sub-fractions from pyrolysis of Scenedesmus dimorphus. *Renewable Energy*, *98*, 245-253.

Brebu, M., Tamminen, T., & Spiridon, I. (2013). Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 104, 531-539.

Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., & Kenny, J. M. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate polymers*, 94(1), 154-169.

Bueno-Ferrer, C., Hablot, E., del Carmen Garrigós, M., Bocchini, S., Averous, L., & Jiménez, A. (2012). Relationship between morphology, properties and degradation parameters of novative biobased thermoplastic polyurethanes obtained from dimer fatty acids. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1964-1969.

Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F., & Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100(1), 292–298.

Cao, K. L. A., Kitamoto, Y., Iskandar, F., & Ogi, T. (2021b). Sustainable porous hollow carbon spheres with high specific surface area derived from Kraft lignin. *Advanced Powder Technology*, *32*(6), 2064-2073.

Cao, L., Iris, K. M., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D. C., Hunt, A. J., ... & Zhang, S. (2018). Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State-of-the-art review and future prospects. *Bioresource technology*, 269, 465-475.

Cao, L., Luo, G., Zhang, S., & Chen, J. (2016). Bio-oil production from eight selected green landscaping wastes through hydrothermal liquefaction. *RSC Advances*, 6(18), 15260–15270.

Cao, X., Huang, J., He, Y., Hu, C., Zhang, Q., Yin, X., ... & Li, R. K. (2021a). Biodegradable and renewable UV-shielding polylactide composites containing hierarchical structured POSS functionalized lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, *188*, 323-332.

Cao, Y., Zhang, C., Tsang, D. C., Fan, J., Clark, J. H., & Zhang, S. (2020). Hydrothermal liquefaction of lignin to aromatic chemicals: impact of lignin structure. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *59*(39), 16957-16969.

Capolupo, L., & Faraco, V. (2016). Green methods of lignocellulose pretreatment for biorefinery development. *Applied microbiology and biotechnology*, 100, 9451-9467.

Carvalheiro, F., Duarte, L. C., & Gírio, F. (2008). Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of scientific & industrial research*, 849-864.

Cascone, S., & Lamberti, G. (2020). Hydrogel-based commercial products for biomedical applications: A review. *International journal of pharmaceutics*, 573, 118803.

Cassoni, A. C., Costa, P., Vasconcelos, M. W., & Pintado, M. (2022). Systematic review on lignin valorization in the agro-food system: From sources to applications. *Journal of Environmental Management*, 317, 115258.

Castro Garcia, A., Cheng, S., & Cross, J. S. (2022). Lignin gasification: current and future viability. *Energies*, *15*(23), 9062.

Chen, C., Li, F., Zhang, Y., Wang, B., Fan, Y., Wang, X., & Sun, R. (2018). Compressive, ultralight and fire-resistant lignin-modified graphene aerogels as recyclable absorbents for oil and organic solvents. *Chemical Engineering Journal*, *350*, 173-180.

Chen, H., Feng, Y., Wang, Z., Cai, S., Gao, H., Wei, Z., & Zhao, Y. (2023). Cellulose-based separators for lithium batteries: Source, preparation and performance. *Chemical Engineering Journal*, 144593.

Chen, H., Xu, G., Xiao, C., Bi, Y., & Hu, J. (2019). Fast Pyrolysis of Organosolv Lignin: Effect of Adding Stabilization Reagents to the Extraction Process. *Energy & Fuels*, *33*(9), 8676-8682.

Chen, J., Fan, X., Zhang, L., Chen, X., Sun, S., & Sun, R. C. (2020). Research progress in lignin-based slow/controlled release fertilizer. *ChemSusChem*, 13(17), 4356-4366.

Chen, L., Wang, X., Yang, H., Lu, Q., Li, D., Yang, Q., & Chen, H. (2015). Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 499–507.

Chen, Y., Liu, J., Zeng, Q., Liang, Z., Ye, X., Lv, Y., & Liu, M. (2021). Preparation of Eucommia ulmoides lignin-based high-performance biochar containing sulfonic group: Synergistic pyrolysis mechanism and tetracycline hydrochloride adsorption. *Bioresource Technology*, 329, 124856.

Cheng, F., Liu, S., Karlen, S. D., Kim, H., Lu, F., Ralph, J., ... & Dumesic, J. A. (2023a). Poplar lignin structural changes during extraction in γ-valerolactone (GVL). *Green Chemistry*, *25*(1), 336-347.

Cheng, W., Zhu, Y., Jiang, G., Cao, K., Zeng, S., Chen, W., ... & Yu, H. (2023b). Sustainable cellulose and its derivatives for promising biomedical applications. *Progress in Materials Science*, 101152.

Chibac-Scutaru, A. L., & Coseri, S. (2023). Advances in the use of cellulose-based proton exchange membranes in fuel cell technology: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125810.

Chin, D. W. K., Lim, S., Pang, Y. L., Lim, C. H., & Shuit, S. H. (2020, March). Effects of organosolv pretreatment using ethylene glycol on degraded empty fruit bunch for delignification and fractionation. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 463, No. 1, p. 012003). IOP Publishing.

Chin, D. W. K., Lim, S., Pang, Y. L., Lim, C. H., Shuit, S. H., Lee, K. M., & Chong, C. T. (2021). Effects of organic solvents on the organosolv pretreatment of degraded empty fruit bunch for fractionation and lignin removal. *Sustainability*, *13*(12), 6757.

Chio, C., Sain, M., & Qin, W. (2019). Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 232-249.

Christopher, M., Mathew, A. K., Kiran Kumar, M., Pandey, A., & Sukumaran, R. K. (2017). A biorefinery-based approach for the production of ethanol from enzymatically hydrolysed cotton stalks. *Bioresource Technology*, 242, 178–183.

Collard, F.-X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608.

Corti, A., Torrens, E., & Montané, D. (2021). Acid-catalyzed fractionation of almond shells in γ-valerolactone/water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-15.

Costa, C. A. E., Vega-Aguilar, C. A., & Rodrigues, A. E. (2021). Added-value chemicals from lignin oxidation. *Molecules*, 26(15), 4602.

Cui, H., Jiang, W., Wang, C., Ji, X., Liu, Y., Yang, G., ... & Ni, Y. (2021). Lignin nanofiller-reinforced composites hydrogels with long-lasting adhesiveness, toughness, excellent self-healing, conducting, ultraviolet-blocking and antibacterial properties. *Composites Part B: Engineering*, 225, 109316.

Custodis, V. B., Bährle, C., Vogel, F., & van Bokhoven, J. A. (2015). Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard-and softwoods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *115*, 214-223.

Czaja, W. K., Young, D. J., Kawecki, M., & Brown, R. M. (2007). The future prospects of microbial cellulose in biomedical applications. *biomacromolecules*, 8(1), 1-12.

Çakman, G., Ceylan, S., & Balci, S. (2023). Catalytic Deoxygenation of Oleic Acid over Synthesized Ni@ CMK-3 Catalyst using Analytical Py-GC/MS and TG-FTIR. *Journal of Porous Materials*, *30*(3), 899-909

Dahmen, N., Lewandowski, I., Zibek, S., & Weidtmann, A. (2019). Integrated lignocellulosic value chains in a growing bioeconomy: Status quo and perspectives. *Gcb Bioenergy*, 11(1), 107-117.

Dai, Z., Shi, X., Liu, H., Li, H., Han, Y., & Zhou, J. (2018). High-strength lignin-based carbon fibers via a low-energy method. *RSC advances*, 8(3), 1218-1224.

Daorattanachai, P., Viriya-empikul, N., Laosiripojana, N., & Faungnawakij, K. (2013). Effects of Kraft lignin on hydrolysis/dehydration of sugars, cellulosic and lignocellulosic biomass under hot compressed water. *Bioresource technology*, *144*, 504-512.

Das, L., Li, M., Stevens, J., Li, W., Pu, Y., Ragauskas, A. J., & Shi, J. (2018). Characterization and catalytic transfer hydrogenolysis of deep eutectic solvent extracted sorghum lignin to phenolic compounds. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6(8), 10408-10420.

Daud, W. M. A. W., & Ali, W. S. W. (2004). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource technology*, 93(1), 63-69.

de Oliveira Brotto, J., Cruz, T. A., de Oliveira Pereira, I., Ienczak, J. L., Peralta, R. A., Lázaro-Martínez, J. M., ... & Moreira, R. D. F. P. M. (2023). Mechanistic insights and kinetics of torrefaction of pine wood biomasses using solid-state NMR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *172*, 106019.

Deivayanai, V. C., Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., & Rangasamy, G. (2022). A comprehensive review on the biological conversion of lignocellulosic biomass into hydrogen: Pretreatment strategy, technology advances and perspectives. *Bioresource Technology*, 128166.

del Mar Contreras-Gamez, M., Galan-Martin, A., Seixas, N., da Costa Lopes, A. M., Silvestre, A., & Castro, E. (2023). Deep eutectic solvents for improved biomass pretreatment: Current status and future prospective towards sustainable processes. *Bioresource Technology*, *369*, 128396.

Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in energy and combustion science*, 30(2), 219-230.

Demirbas, A. (2017). Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(6), 592–598.

Demirbas, M. F. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. *Applied energy*, 86, S151-S161.

Demirbaş, A. (2001). Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 42(11), 1357–1378.

Demirbaş, A. (2005). Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Products in the Aqueous Medium. *Energy Sources*, 27(13), 1235–1243.

Demuner, I. F., Gomes, F. J. B., Coura, M. R., Gomes, J. S., Demuner, A. J., Carvalho, A. M. M. L., & Silva, C. M. (2021). Determination of chemical modification of eucalypt kraft lignin after thermal treatment by Py-GC–MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *156*, 105158.

Deng, W., Feng, Y., Fu, J., Guo, H., Guo, Y., Han, B., ... & Zhou, H. (2023). Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into chemicals and fuels. *Green Energy & Environment*, *8*(1), 10-114.

Deng, W., Zhang, Q., & Wang, Y. (2014). Catalytic transformations of cellulose and cellulose-derived carbohydrates into organic acids. *Catalysis Today*, *234*, 31-41.

Dessie, W., Luo, X., He, F., Liao, Y., Duns, G. J., & Qin, Z. (2023). Lignin valorization: A crucial step towards full utilization of biomass, zero waste and circular bioeconomy. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, *51*, 102777.

Dhar, P., Pratto, B., Cruz, A. J. G., & Bankar, S. (2019). Valorization of sugarcane straw to produce highly conductive bacterial cellulose/graphene nanocomposite films through in situ fermentation: Kinetic analysis and property evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 238, 117859.

Dharmaraja, J., Shobana, S., Arvindnarayan, S., Francis, R. R., Jeyakumar, R. B., Saratale, R. G., ... & Kumar, G. (2023). Lignocellulosic biomass conversion via greener pretreatment methods towards biorefinery applications. *Bioresource technology*, *369*, 128328.

Dheeran, P., & Reddy, L. (2018). Biorefining of lignocelluloses: an opportunity for sustainable biofuel production. *Biorefining of Biomass to Biofuels: Opportunities and Perception*, 1-23.

Dhua, S., Gupta, A. K., & Mishra, P. (2022). Aerogel: functional emerging material for potential application in food: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 15(11), 2396-2421.

Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable energy*, 129, 695-716.

Dias, O. A. T., Negrão, D. R., Gonçalves, D. F. C., Cesarino, I., & Leão, A. L. (2017). Recent approaches and future trends for lignin-based materials. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, *655*(1), 204-223.

Ding, R., Wu, H., Thunga, M., Bowler, N., & Kessler, M. R. (2016). Processing and characterization of low-cost electrospun carbon fibers from organosolv lignin/polyacrylonitrile blends. *Carbon*, *100*, 126-136.

Ding, S. Y., Liu, Y. S., Zeng, Y., Himmel, M. E., Baker, J. O., & Bayer, E. A. (2012). How does plant cell wall nanoscale architecture correlate with enzymatic digestibility?. *Science*, *338*(6110), 1055-1060.

Domínguez-Robles, J., Cárcamo-Martínez, Á., Stewart, S. A., Donnelly, R. F., Larrañeta, E., & Borrega, M. (2020). Lignin for pharmaceutical and biomedical applications–Could this become a reality?. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18, 100320.

Dominguez-Robles, J., Sanchez, R., Diaz-Carrasco, P., Espinosa, E., García-Domínguez, M. T., & Rodriguez, A. (2017). Isolation and characterization of lignins from wheat straw: Application as binder in lithium batteries. *International journal of biological macromolecules*, *104*, 909-918.

Dong, C., Meng, X., Leu, S. Y., Xu, L., Wu, Z., Cravotto, G., & Fang, Z. (2022). Enhancing α-etherification of lignin in Eucalyptus diol pretreatment to improve lignin monomer production. *Industrial Crops and Products*, *185*, 115130.

dos Santos, P. S., de Cademartori, P. H. G., Prado, R., Gatto, D. A., & Labidi, J. (2014). Composition and structure of organosolv lignins from four eucalypt species. Wood science and technology, 48(4), 873-885.

Dos Santos, U. J., De Medeiros, E. V., Duda, G. P., Marques, M. C., Souza, E. S. D., Brossard, M., & Hammecker, C. (2019). Land use changes the soil carbon stocks, microbial biomass and fatty acid methyl ester (FAME) in Brazilian semiarid area. *Archives of Agronomy and Soil Science*, *65*(6), 755-769.

Dulie, N. W., Woldeyes, B., Demsash, H. D., & Jabasingh, A. S. (2021). An insight into the valorization of hemicellulose fraction of biomass into furfural: catalytic conversion and product separation. *Waste and Biomass Valorization*, *12*, 531-552.

Duque, A., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2017). Extrusion as a pretreatment for lignocellulosic biomass: Fundamentals and applications. *Renewable energy*, 114, 1427-1441.

Duque, A., Manzanares, P., Ballesteros, I., & Ballesteros, M. (2016). Steam Explosion as Lignocellulosic Biomass Pretreatment. *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*, 349–368.

Duval, A., & Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78-96.

Elfadly, A. M., Zeid, I. F., Yehia, F. Z., Rabie, A. M., & Park, S. E. (2016). Highly selective BTX from catalytic fast pyrolysis of lignin over supported mesoporous silica. *International journal of biological macromolecules*, 91, 278-293.

Ellabban, O., Abu-Rub, H., & Blaabjerg, F. (2014). Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology. *Renewable and sustainable energy reviews*, 39, 748-764.

Ethaib, S., Omar, R., Kamal, S. M., & Biak, D. A. (2015). Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Journal of Engineering Science and Technology*, 10, 97-109.

Fajobi, M. O., Lasode, O. A., Adeleke, A. A., Ikubanni, P. P., & Balogun, A. O. (2022). Investigation of physicochemical characteristics of selected lignocellulose biomass. *Scientific Reports*, *12*(1), 2918.

Fan, J., Zhang, S., Li, F., Yang, Y., & Du, M. (2020). Recent advances in cellulose-based membranes for their sensing applications. *Cellulose*, 27, 9157-9179.

Fan, M. H., Deng, S. M., Wang, T. J., & Li, Q. X. (2014). Production of BTX through catalytic depolymerization of lignin. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 27(2), 221-226.

Feng, J., Tong, L., Xu, Y., Jiang, J., Hse, C., Yang, Z., & Pan, H. (2020). Synchronous conversion of lignocellulosic polysaccharides to levulinic acid with synergic bifunctional catalysts in a biphasic cosolvent system. *Industrial Crops and Products*, *145*, 112084.

Ferreira, J. A., & Taherzadeh, M. J. (2020). Improving the economy of lignocellulose-based biorefineries with organosolv pretreatment. *Bioresource technology*, 299, 122695.

Ferrer, A., Alciaturi, C., Faneite, A., & Ríos, J. (2016). Analyses of Biomass Fibers by XRD, FT-IR, and NIR. *Analytical Techniques and Methods for Biomass, 45–83.*

Fitria, Ruan, H., Fransen, S. C., Carter, A. H., Tao, H., & Yang, B. (2019). Selecting winter wheat straw for cellulosic ethanol production in the Pacific Northwest, USA. *Biomass and Bioenergy*, 123, 59-69.

Flores-Velázquez, V., Córdova-Pérez, G. E., Silahua-Pavón, A. A., Torres-Torres, J. G., Sierra, U., Fernández, S., ... & Espinosa-González, C. G. (2020). Cellulose obtained from banana plant waste for catalytic production of 5-HMF: Effect of grinding on the cellulose properties. *Fuel*, *265*, 116857.

Foston, M., & Ragauskas, A. J. (2012). Biomass characterization: recent progress in understanding biomass recalcitrance. *Industrial Biotechnology*, *8*(4), 191-208.

Fu, B., Yang, Q., & Yang, F. (2020). Flexible underwater oleophobic cellulose aerogels for efficient oil/water separation. *ACS omega*, 5(14), 8181-8187.

Fu, F., Yang, D., Zhang, W., Wang, H., & Qiu, X. (2020). Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, *392*, 123721.

Fu, K., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., & Zhu, L. (2013). Preparation, characterization and application of lignin-based activated carbon from black liquor lignin by steam activation. *Chemical Engineering Journal*, 228, 1074-1082.

Gallego-García, M., Moreno, A. D., Manzanares, P., Negro, M. J., & Duque, A. (2023). Recent advances on physical technologies for the pretreatment of food waste and lignocellulosic residues. *Bioresource Technology*, *369*, 128397.

Gan, I., & Chow, W. S. (2018). Antimicrobial poly (lactic acid)/cellulose bionanocomposite for food packaging application: A review. *Food packaging and shelf life*, *17*, 150-161.

Gao, Y., Xu, J., Zhang, Y., Yu, Q., Yuan, Z., & Liu, Y. (2013). Effects of different pretreatment methods on chemical composition of sugarcane bagasse and enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, 144, 396-400.

Gao, Y., Yu, B., Wu, K., Yuan, Q., Wang, X., & Chen, H. (2016). Physicochemical, pyrolytic, and combustion characteristics of hydrochar obtained by hydrothermal carbonization of biomass. *BioResources*, *11*(2), 4113-4133.

García-Cubero, M. T., González-Benito, G., Indacoechea, I., Coca, M., & Bolado, S. (2009). Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw. *Bioresource technology*, 100(4), 1608-1613.

Garlock, R. J., Balan, V., & Dale, B. E. (2012). Optimization of AFEX™ pretreatment conditions and enzyme mixtures to maximize sugar release from upland and lowland switchgrass. *Bioresource Technology*, 104, 757-768.

Gaspar, R., & Fardim, P. (2023). Lignin-based materials for emerging advanced applications. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 100834.

Ge, L., Zhao, C., Zuo, M., Tang, J., Ye, W., Wang, X., ... & Xu, C. (2022). Review on the preparation of high value-added carbon materials from biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105747.

Gelosia, M., Ingles, D., Pompili, E., D'Antonio, S., Cavalaglio, G., Petrozzi, A., & Coccia, V. (2017). Fractionation of lignocellulosic residues coupling steam explosion and organosolv treatments using green solvent γ-valerolactone. *Energies*, *10*(9), 1264.

Ghorbani, M., Divsalar, E., Molaei, R., Ezati, P., Moradi, M., Tajik, H., & Abbaszadeh, M. (2021). A halochromic indicator based on polylactic acid and anthocyanins for visual freshness monitoring of minced meat, chicken fillet, shrimp, and fish roe. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 74, 102864.

Gong, X., Liu, T., Yu, S., Meng, Y., Lu, J., Cheng, Y., & Wang, H. (2020). The preparation and performance of a novel lignin-based adhesive without formaldehyde. *Industrial crops and products*, *153*, 112593.

Gonugunta, P., Vivekanandhan, S., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2012). A study on synthesis and characterization of biobased carbon nanoparticles from lignin. *World Journal of Nano Science and Engineering*, *2*(03), 148.

Gouveia, J. R., Garcia, G. E., Antonino, L. D., Tavares, L. B., & Dos Santos, D. J. (2020). Epoxidation of kraft lignin as a tool for improving the mechanical properties of epoxy adhesive. *Molecules*, *25*(11), 2513.

Grabowski, C. (2015). The impact of electron beam pretreatment on the fermentation of wood-based sugars (Doctoral dissertation, State University of New York. College of Environmental Science and Forestry, Syracuse).

Granatier, M. (2023). A new generation of organosolv biorefinery: Birch fractionation in gamma-valerolactone, full valorization of pulping streams, and solvent recovery, Department of Chemical and Metallurgical Engineering, Aalto University

Gujjala, L. K. S., Kim, J., & Won, W. (2022). Technical lignin to hydrogels: An Eclectic review on suitability, synthesis, applications, challenges and future prospects. *Journal of Cleaner Production*, 363, 132585.

Gul, B. Y., Pekgenc, E., Vatanpour, V., & Koyuncu, I. (2023). A review of cellulose-based derivatives polymers in fabrication of gas separation membranes: Recent developments and challenges. *Carbohydrate Polymers*, 121296.

Gul, E., Alrawashdeh, K. A. B., Masek, O., Skreiberg, Ø., Corona, A., Zampilli, M., ... & Fantozzi, F. (2021). Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105263,

Guleria, A., Kumari, G., & Saravanamurugan, S. (2020). *Cellulose valorization to potential platform chemicals. Biomass, Biofuels, Biochemicals, 433–457.*

Gundupalli, M. P., Tantayotai, P., Sahithi, S. A., Chuetor, S., Show, P. L., & Sriariyanun, M. (2022). Ionic liquid assisted pretreatment to improve cellulose fractionation of lignocellulosic biomass. In Ionic Liquid-Based Technologies for Environmental Sustainability, *Elsevier* (pp. 75-99).

Guo, W., Wang, X., Zhang, P., Liu, J., Song, L., & Hu, Y. (2018). Nano-fibrillated cellulose-hydroxyapatite based composite foams with excellent fire resistance. *Carbohydrate Polymers*, 195, 71-78.

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500.

Haldar, D., & Purkait, M. K. (2021). A review on the environment-friendly emerging techniques for pretreatment of lignocellulosic biomass: Mechanistic insight and advancements. *Chemosphere*, 264, 128523.

Halim, A., Ernawati, L., Ismayati, M., Martak, F., & Enomae, T. (2022). Bioinspired cellulose-based membranes in oily wastewater treatment. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 16(7), 94.

Han, Y., Ye, L., Gu, X., Zhu, P., & Lu, X. (2019). Lignin-based solid acid catalyst for the conversion of cellulose to levulinic acid using γ-valerolactone as solvent. *Industrial Crops and Products*, *127*, 88-93.

Hansen, J. C., Aanderud, Z. T., Reid, L. E., Bateman, C., Hansen, C. L., Rogers, L. S., & Hansen, L. D. (2021). Enhancing waste degradation and biogas production by pre-digestion with a hyperthermophilic anaerobic bacterium. *Biofuel Research Journal*, 8(3), 1433.

Hao, W., Björnerbäck, F., Trushkina, Y., Oregui Bengoechea, M., Salazar-Alvarez, G., Barth, T., & Hedin, N. (2017). High-Performance Magnetic Activated Carbon from Solid Waste from Lignin Conversion Processes. 1. Their Use As Adsorbents for CO2. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 3087–3095.

Hassan, S. S., Williams, G. A., & Jaiswal, A. K. (2018). Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 262, 310-318.

Haykiri-Acma, H., & Yaman, S. (2009). Thermogravimetric investigation on the thermal reactivity of biomass during slow pyrolysis. *International Journal of Green Energy*, 6(4), 333-342.

He, Z. J., Chen, K., Liu, Z. H., Li, B. Z., & Yuan, Y. J. (2023). Valorizing renewable cellulose from lignocellulosic biomass toward functional products. *Journal of Cleaner Production*, 137708.

Hendriks, A. T. W. M., & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 100(1), 10-18.

Hoang, A. T., Huang, Z., Nižetić, S., Pandey, A., Nguyen, X. P., Luque, R., ... & Le, T. H. (2022). Characteristics of hydrogen production from steam gasification of plant-originated lignocellulosic biomass and its prospects in Vietnam. *International journal of hydrogen energy*, *47*(7), 4394-4425.

Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced drug delivery reviews*, 64, 18-23.

Hong, J. Y., Kim, Y. S., & Oh, K. K. (2013). Fractionation and delignification of empty fruit bunches with low reaction severity for high sugar recovery. *Bioresource technology*, 146, 176-183.

Horikawa, Y., Hirano, S., Mihashi, A., Kobayashi, Y., Zhai, S., & Sugiyama, J. (2019). Prediction of lignin contents from infrared spectroscopy: chemical digestion and lignin/biomass ratios of Cryptomeria japonica. *Applied biochemistry and biotechnology*, *188*, 1066-1076.

Hosseinaei, O., Harper, D. P., Bozell, J. J., & Rials, T. G. (2016). Role of Physicochemical Structure of Organosolv Hardwood and Herbaceous Lignins on Carbon Fiber Performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(10), 5785–5798.

Hu, B., Zhang, Z. X., Xie, W. L., Liu, J., Li, Y., Zhang, W. M., ... & Lu, Q. (2022). Advances on the fast pyrolysis of biomass for the selective preparation of phenolic compounds. *Fuel Processing Technology*, 237, 107465.

Hu, F., & Ragauskas, A. (2012). Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Research*, 5(4), 1043-1066.

Hu, J., Wu, S., Jiang, X., & Xiao, R. (2018). Structure–Reactivity Relationship in Fast Pyrolysis of Lignin into Monomeric Phenolic Compounds. *Energy & Fuels*, 32(2), 1843–1850.

Hu, S., & Hsieh, Y.-L. (2017). Lignin derived activated carbon particulates as an electric supercapacitor: carbonization and activation on porous structures and microstructures. *RSC Advances*, 7(48), 30459–30468.

Hu, Z. H., Yue, Z. B., Yu, H. Q., Liu, S. Y., Harada, H., & Li, Y. Y. (2012). Mechanisms of microwave irradiation pretreatment for enhancing anaerobic digestion of cattail by rumen microorganisms. *Applied energy*, 93, 229-236.

Huang, C., Peng, Z., Li, J., Li, X., Jiang, X., & Dong, Y. (2022). Unlocking the role of lignin for preparing the lignin-based wood adhesive: A review. *Industrial Crops and Products*, 187, 115388.

Huang, M., Xu, J., Ma, Z., Yang, Y., Zhou, B., Wu, C., ... & Zhang, W. (2021). Bio-BTX production from the shape selective catalytic fast pyrolysis of lignin using different zeolite catalysts: Relevance between the chemical structure and the yield of bio-BTX. *Fuel Processing Technology*, 216, 106792.

Huang, W., Wang, Y., Chen, C., Law, J. L. M., Houghton, M., & Chen, L. (2016). Fabrication of flexible self-standing all-cellulose nanofibrous composite membranes for virus removal. *Carbohydrate polymers*, *143*, 9-17.

Ibrahim, Q., & Kruse, A. (2020). Prehydrolysis and organosolv delignification process for the recovery of hemicellulose and lignin from beech wood. *Bioresource Technology Reports*, *11*, 100506.

Imman, S., Arnthong, J., Burapatana, V., Champreda, V., & Laosiripojana, N. (2015). Fractionation of rice straw by a single-step solvothermal process: Effects of solvents, acid promoters, and microwave treatment. *Renewable Energy*, 83, 663–673.

International Energy Agency (IEA) (16.01.2023) Supply, World total energy supply by source Erişim: https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021/supply

Islam, M. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2015). Pyrolysis kinetics of raw and hydrothermally carbonized Karanj (Pongamia pinnata) fruit hulls via thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 179, 227-233.

Islam, M., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., & Hameed, B. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal

carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal Of Environmental Management*, 203, 237-244.

Jagtoyen, M., & Derbyshire, F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H3PO4 activation. *Carbon*, 36(7-8), 1085-1097.

Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis—a technological review. *Energies*, *5*(12), 4952-5001.

Jamaldheen, S. B., Kurade, M. B., Basak, B., Yoo, C. G., Oh, K. K., Jeon, B. H., & Kim, T. H. (2022). A review on physico-chemical delignification as a pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource technology*, *346*, 126591.

Jampa, S., Puente-Urbina, A., Ma, Z., Wongkasemjit, S., Luterbacher, J. S., & van Bokhoven, J. A. (2019). Optimization of lignin extraction from pine wood for fast pyrolysis by using a γ-valerolactone-based binary solvent system. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *7*(4), 4058-4068.

Javanmard, A., Daud, W. M. A. W., & Patah, M. F. A. (2023). The good, The bad, The advantage of Washing Pretreatment in Reducing Slagging and Fouling Index during the Torrefaction process. Process Safety and Environmental Protection, 176, 852-866.

Jędrzejczak, P., Collins, M. N., Jesionowski, T., & Klapiszewski, Ł. (2021). The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction–a comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *187*, 624-650.

Jędrzejczyk, M., Soszka, E., Czapnik, M., Ruppert, A. M., & Grams, J. (2019). Physical and chemical pretreatment of lignocellulosic biomass. *Second and Third Generation of Feedstocks*, 143–196.

Jeoh, T., Cardona, M. J., Karuna, N., Mudinoor, A. R., & Nill, J. (2017). Mechanistic kinetic models of enzymatic cellulose hydrolysis-A review. *Biotechnology and Bioengineering, 114(7), 1369–1385.*

Jiang, W., Gao, H., Sun, J., Yang, X., Jiang, Y., Zhang, W., ... & Xin, F. (2022). Current status, challenges and prospects for lignin valorization by using Rhodococcus sp. *Biotechnology Advances*, 60, 108004.

Jiménez-Saelices, C., Seantier, B., Cathala, B., & Grohens, Y. (2017). Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. *Carbohydrate polymers*, 157, 105-113.

Jin, J., Ding, J., Klett, A., Thies, M. C., & Ogale, A. A. (2018). Carbon fibers derived from fractionated–solvated lignin precursors for enhanced mechanical performance. *ACS sustainable chemistry & engineering*, *6*(11), 14135-14142.

Jin, L., Li, W., Liu, Q., Ma, L., Hu, C., Ogunbiyi, A. T., ... & Zhang, Q. (2020). High performance of Mo-promoted Ir/SiO2 catalysts combined with HZSM-5 toward the conversion of cellulose to C5/C6 alkanes. *Bioresource Technology*, *297*, 122492.

Johansson, M., Skrifvars, M., Kadi, N., & Dhakal, H. N. (2023). Effect of lignin acetylation on the mechanical properties of lignin-poly-lactic acid biocomposites for advanced applications. *Industrial Crops and Products*, 202, 117049.

Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource technology*, 199, 103-112.

Ju, Z., Brosse, N., Hoppe, S., Wang, Z., Ziegler-Devin, I., Zhang, H., & Shu, B. (2024). Thermal and mechanical properties of polyethylene glycol (PEG)-modified lignin/polylactic acid (PLA) biocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 129997.

Kabakcı, S. B., & Koca, D. (2019). Enerji geri kazanımı için arıtma çamurunun hidrotermal karbonizasyonu. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 10(3), 1061-1072.

Kalinoski, R. M., & Shi, J. (2019). Hydrogels derived from lignocellulosic compounds: Evaluation of the compositional, structural, mechanical and antimicrobial properties. *Industrial crops and products*, 128, 323-330.

Kalita, E.; Nath, B.K.; Deb, P.; Agan, F.; Islam, Md. R.; Saikia, K. (2015). High quality fluorescent cellulose nanofibers from endemic rice husk: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*, 122(), 308–313.

Kamm, B., Leiß, S., Schönicke, P., & Bierbaum, M. (2017). Biorefining of lignocellulosic feedstock by a modified ammonia fiber expansion pretreatment and enzymatic hydrolysis for production of fermentable sugars. *ChemSusChem*, 10(1), 48-52.

Kar, Y. (2011). Co-pyrolysis of walnut shell and tar sand in a fixed-bed reactor. *Bioresource Technology*, 102(20), 9800-9805.

Kara, G., (2022) LİGNOSELÜLOZİK ATIKLARDAN BİYOGAZ ÜRETİMİNİN NANOPARTİKÜL DESTEKLİ RUMEN ÖN İŞLEMİ İLE ARTIRILMASI, Yüksek lisans tezi, Fen bilimleri Enstitüsü, Yıldız Teknik Üniversitesi.

Karaca, B., Bozacı, E., Demir, A., Ozdogan, E., & Seventekin, N. (2012). Effects of enzymatic treatments on surface morphology and chemical structure of linen fabrics. *Journal of applied polymer science*, *125*(1), 793-797.

Karadagli, I., Schulz, B., Schestakow, M., Milow, B., Gries, T., & Ratke, L. (2015). Production of porous cellulose aerogel fibers by an extrusion process. *The Journal of Supercritical Fluids*, 106, 105-114.

Karimi, M., Jenkins, B., & Stroeve, P. (2014). Ultrasound irradiation in the production of ethanol from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 400-421.

Kassaye, S., Pant, K. K., & Jain, S. (2016). Synergistic effect of ionic liquid and dilute sulphuric acid in the hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Fuel Processing Technology*, 148, 289–294.

Kaur, R., & Kaur, P. (2021). Chemical valorization of cellulose from lignocellulosic biomass: A step towards sustainable development. *Cellul Chem Technol*, *55*(3-4), 207-222.

Kaur, R., Sharma, R., & Chahal, G. K. (2021). Synthesis of lignin-based hydrogels and their applications in agriculture: A review. *Chemical Papers*, 75(9), 4465-4478.

Keshipour, S., & Khezerloo, M. (2018). Au-dimercaprol functionalized cellulose aerogel: Synthesis, characterization and catalytic application. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(4).

Khan, M. F. S., Akbar, M., Xu, Z., & Wang, H. (2021). A review on the role of pretreatment technologies in the hydrolysis of lignocellulosic biomass of corn stover. *Biomass and Bioenergy*, 155, 106276.

Khan, T. A., Lee, J.-H., & Kim, H.-J. (2019). Lignin-Based Adhesives and Coatings. *Lignocellulose for Future Bioeconomy*, 153–206.

Khongchamnan, P., Wanmolee, W., Laosiripojana, N., Champreda, V., Suriyachai, N., Kreetachat, T., ... & Imman, S. (2021). Solvothermal-based lignin fractionation from corn stover: Process optimization and product characteristics. *Frontiers in Chemistry*, *9*, 697237.

Khwanjaisakun, N., Amornraksa, S., Simasatitkul, L., Charoensuppanimit, P., & Assabumrungrat, S. (2020). Techno-economic analysis of vanillin production from Kraft lignin: Feasibility study of lignin valorization. *Bioresource technology*, 299, 122559.

Kim, H. J., Chang, J. H., Jeong, B. Y., & Lee, J. H. (2013). Comparison of milling modes as a pretreatment method for cellulosic biofuel production. *J Clean Energy Technol*, 1(1), 45-48.

Kim, I. T., Sinha, T. K., Lee, J., Lee, Y., & Oh, J. S. (2021). Ultrasonic Treatment: An Acid-Free Green Approach Toward Preparing High-Performance Activated Carbon from Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(6), 2439–2446.

Kim, J. S. (2015). Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil–a review. *Bioresource technology*, *178*, 90-98.

Kim, J. S., Lee, Y. Y., & Kim, T. H. (2016). A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 199, 42-48.

Kim, K. H., Dutta, T., Sun, J., Simmons, B., & Singh, S. (2018). Biomass pretreatment using deep eutectic solvents from lignin derived phenols. *Green chemistry*, *20*(4), 809-815.

Kitamoto, Y., Cao, K. L. A., Le, P. H., Abdillah, O. B., Iskandar, F., & Ogi, T. (2022). A sustainable approach for preparing porous carbon spheres derived from Kraft lignin and sodium hydroxide as highly packed thin film electrode materials. *Langmuir*, *38*(11), 3540-3552.

Kocaturk, E., Salan, T., Ozcelik, O., Alma, M. H., & Candan, Z. (2023). Recent Advances in Lignin-Based Biofuel Production. *Energies*, 16(8), 3382.

Kosa, M., & Ragauskas, A. J. (2013). Lignin to lipid bioconversion by oleaginous Rhodococci. *Green Chemistry*, 15(8), 2070.

Kubo, S., & Kadla, J. F. (2005). Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 13, 97-105.

Kumar, A., Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020). Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*, *93*(1), 235-271.

Kumar, B., Bhardwaj, N., Agrawal, K., Chaturvedi, V., & Verma, P. (2020). Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept. *Fuel Processing Technology*, 199, 106244.

Kumar, M., Oyedun, A. O., & Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1742-1770.

Kumar, P., Maharjan, A., Jun, H. B., & Kim, B. S. (2019). Bioconversion of lignin and its derivatives into polyhydroxyalkanoates: challenges and opportunities. *Biotechnology and applied biochemistry*, 66(2), 153-162.

Kumar, R., & Strezov, V. (2021). Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *135*, 110152.

Kumari, D., & Singh, R. (2018). Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: a critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 877-891.

Kurian, J. K., Gariepy, Y., Orsat, V., & Raghavan, G. S. (2015). Comparison of steam-assisted versus microwave-assisted treatments for the fractionation of sweet sorghum bagasse. *Bioresources and Bioprocessing*, *2*(1), 1-16.

Langlet, J., Ogorzaly, L., Schrotter, J. C., Machinal, C., Gaboriaud, F., Duval, J. F., & Gantzer, C. (2009). Efficiency of MS2 phage and Qβ phage removal by membrane filtration in water treatment: Applicability of real-time RT-PCR method. *Journal of Membrane Science*, *326*(1), 111-116.

Laurichesse, S., Huillet, C., & Avérous, L. (2014). Original polyols based on organosolv lignin and fatty acids: new bio-based building blocks for segmented polyurethane synthesis. *Green Chemistry*, *16*(8), 3958-3970.

Lê, H. Q., Zaitseva, A., Pokki, J. P., Ståhl, M., Alopaeus, V., & Sixta, H. (2016). Solubility of organosolv lignin in γ-valerolactone/water binary mixtures. *ChemSusChem*, *9*(20), 2939-2947.

Ledesma, B., Olivares-Marín, M., Álvarez-Murillo, A., Roman, S., & Nabais, J. (2018). Method for promoting in-situ hydrochar porosity in hydrothermal carbonization of almond shells with air activation. *The Journal Of Supercritical Fluids*, 138, 187-192.

Lee, N., Kim, Y. T., & Lee, J. (2021). Recent advances in renewable polymer production from lignin-derived aldehydes. *Polymers*, 13(3), 364.

Leng, E., Guo, Y., Chen, J., Liu, S., Jiaqiang, E., & Xue, Y. (2022). A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass. *Fuel*, 309, 122102.

Li, C., Wang, L., Chen, Z., Li, Y., Wang, R., Luo, X., ... & Lu, J. (2015). Ozonolysis pretreatment of maize stover: The interactive effect of sample particle size and moisture on ozonolysis process. *Bioresource technology*, 183, 240-247.

Li, C., Zhang, Z., & Zhao, Z. K. (2009). Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*, *50*(38), 5403-5405.

Li, G., Liu, W., Ye, C., Li, X., & Si, C. L. (2018). Chemocatalytic conversion of cellulose into key platform chemicals. *International Journal of Polymer Science*, *2018*.

Li, H., Zhao, Y., Liu, S., Li, P., Yuan, D., & He, C. (2020). Hierarchical porous carbon monolith derived from lignin for high areal capacitance supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, *297*, 109960.

Li, K., Almqvist, H., & Hulteberg, C. (2021b). Three-step conversion of Indulin AT to muconic acid under mild conditions. *Biomass and Bioenergy*, *153*, 106232,

Li, K., Zhong, W., Li, P., Ren, J., Jiang, K., & Wu, W. (2023). Recent advances in lignin antioxidant: Antioxidant mechanism, evaluation methods, influence factors and various applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125992.

Li, M., Jia, Y., Shen, X., Shen, T., Tan, Z., Zhuang, W., ... & Ying, H. (2021a). Investigation into lignin modified PBAT/thermoplastic starch composites: Thermal, mechanical, rheological and water absorption properties. *Industrial Crops and Products*, *171*, 113916.

Li, P., Yang, C., Jiang, Z., Jin, Y., & Wu, W. (2023). Lignocellulose pretreatment by deep eutectic solvents and related technologies: a review. Journal of Bioresources and Bioproducts, 8(1), 33-44.

Li, S., Deng, W., Li, Y., Zhang, Q., & Wang, Y. (2019). Catalytic conversion of cellulose-based biomass and glycerol to lactic acid. *Journal of Energy Chemistry*, *32*, 138-151.

Li, X., Shi, Y., Kong, W., Wei, J., Song, W., & Wang, S. (2022). Improving enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by bio-coordinated physicochemical pretreatment—A review. *Energy Reports*, 8, 696-709.

Li, Y. J., Li, H. Y., Sun, S. N., & Sun, R. C. (2019). Evaluating the efficiency of γ-valerolactone/water/acid system on Eucalyptus pretreatment by confocal Raman microscopy and enzymatic hydrolysis for bioethanol production. *Renewable Energy*, *134*, 228-234.

Lim, H. Y., Yusup, S., Loy, A. C. M., Samsuri, S., Ho, S. S. K., Manaf, A. S. A., ... & Rianawati, E. (2021). Review on conversion of lignin waste into value-added resources in tropical countries. *Waste and Biomass Valorization*, 12(10), 5285-5302.

Lim, X. Y., Yek, P. N. Y., Liew, R. K., Chiong, M. C., Mahari, W. A. W., Peng, W., ... & Lam, S. S. (2022). Engineered biochar produced through microwave pyrolysis as a fuel additive in biodiesel combustion. *Fuel*, *312*, 122839.

Lin, X.; Sui, S.; Tan, S.; Pittman, C.U., Jr.; Sun, J.; Zhang, Z. Fast Pyrolysis of Four Lignins from Different Isolation Processes Using Py-GC/MS. *Energies* 2015, *8*, 5107-5121.

Liu, B., Liu, L., Deng, B., Huang, C., Zhu, J., Liang, L., ... & Yao, S. (2022a). Application and prospect of organic acid pretreatment in lignocellulosic biomass

separation: A review. *International Journal of Biological Macromolecules. 222,* 1400-1413.

Liu, C. G., Xiao, Y., Xia, X. X., Zhao, X. Q., Peng, L., Srinophakun, P., & Bai, F. W. (2019). Cellulosic ethanol production: progress, challenges and strategies for solutions. *Biotechnology advances*, *37*(3), 491-504.

Liu, C., Hu, J., Zhang, H., & Xiao, R. (2016). Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. *Fuel*, *182*, 864-870.

Liu, F., Wang, Q., Zhai, G., Xiang, H., Zhou, J., Jia, C., ... & Zhu, M. (2022b). Continuously processing waste lignin into high-value carbon nanotube fibers. *Nature Communications*, *13*(1), 5755.

Liu, H., & Chung, H. (2017). Lignin-based polymers via graft copolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(21), 3515-3528.

Liu, J., Jiang, X., Li, Z., Li, N., & Li, T. (2024). Parametric studies on pretreatment of lignocellulosic biomass via deep eutectic solvents: Enhancing densified pellet quality. *Industrial Crops and Products*, *208*, 117850

Liu, W., Yao, Y., Fu, O., Jiang, S., Fang, Y., Wei, Y., & Lu, X. (2017). Lignin-derived carbon nanosheets for high-capacitance supercapacitors. *RSC advances*, *7*(77), 48537-48543.

Liu, Y., Chen, L., Wang, T., Zhang, Q., Wang, C., Yan, J., & Ma, L. (2015). *One-Pot Catalytic Conversion of Raw Lignocellulosic Biomass into Gasoline Alkanes and Chemicals over LiTaMoO6 and Ru/C in Aqueous Phosphoric Acid. ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *3(8)*, *1745–1755.*

Liu, Y., Jin, C., Yang, Z., Wu, G., Liu, G., & Kong, Z. (2021). Recent advances in lignin-based porous materials for pollutants removal from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 880-891.

Lomovsky, O., Bychkov, A., & Lomovsky, I. (2016). Mechanical Pretreatment. Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, 23–55, Elsevier.

Long, L. Y., Weng, Y. X., & Wang, Y. Z. (2018). Cellulose aerogels: Synthesis, applications, and prospects. *Polymers*, 10(6), 623.

Loow, Y. L., Wu, T. Y., Yang, G. H., Md. Jahim, J., Teoh, W. H., & Mohammad, A. W. (2016). Role of energy irradiation in aiding pretreatment of lignocellulosic biomass for improving reducing sugar recovery. *Cellulose*, 23, 2761-2789.

López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J. L., & Sanchez-Silva, L. (2014). Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses. *Energy*, 71, 456–467.

Lorente, A., Huertas-Alonso, A. J., Salgado-Ramos, M., González-Serrano, D. J., Sánchez-Verdú, M. P., Cabañas, B., ... & Moreno, A. (2023). Microwave radiation-assisted synthesis of levulinic acid from microcrystalline cellulose: Application to a melon rind residue. *International Journal of Biological Macromolecules*, *237*, 124149.

Lu, X., & Gu, X., (2022). A review on lignin pyrolysis: pyrolytic behavior, mechanism, and relevant upgrading for improving process effciency. *Biotechnology for Biofuels and Bioproduct, 15(1), 106.*

Luo, X., & Shuai, L. (2020). Lignin-Based Adhesives. *Green Adhesives*, 25–56.

Luo, Y., Li, Z., Zuo, Y., Su, Z., & Hu, C. (2018). Effects of γ-Valerolactone/H2O Solvent on the Degradation of pubescens for Its Fullest Utilization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 66(24), 6094–6103.*

Luo, Y., Qu, W., Cochran, E., & Bai, X. (2021). Enabling high-quality carbon fiber through transforming lignin into an orientable and melt-spinnable polymer. *Journal of Cleaner Production*, 307, 127252.

Lv, D., Zhang, T., Wang, D., Li, J., & Wang, L. (2021). One-pot synthesis of nitrogen-doped carbon aerogels derived from sodium lignosulfonate embedded in carrageenan for supercapacitor electrode materials. *Industrial Crops and Products, 170*, 113750.

Ma, H., Li, H., Zhao, W., Li, L., Liu, S., Long, J., & Li, X. (2019). Selective depolymerization of lignin catalyzed by nickel supported on zirconium phosphate. *Green Chemistry*, 21(3), 658-668.

Ma, S., Li, Y., Li, J., Yu, X., Cui, Z., Yuan, X., ... & Wang, H. (2022). Features of single and combined technologies for lignocellulose pretreatment to enhance biomethane production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 165, 112606.

Ma, X., Chen, J., Zhu, J., & Yan, N. (2021). Lignin-based polyurethane: recent advances and future perspectives. *Macromolecular Rapid Communications*, 42(3), 2000492.

Ma, Y., Kou, Z., Hu, Y., Zhou, J., Bei, Y., Hu, L., ... & Zhou, Y. (2023). Research advances in bio-based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 103444.

Ma, Y., Tan, W., Wang, J., Xu, J., Wang, K., & Jiang, J. (2020). Liquefaction of bamboo biomass and production of three fractions containing aromatic compounds. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 5(2), 114-123.

Ma, Z., Sun, Q., Ye, J., Yao, Q., & Zhao, C. (2016). Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 116-124.

Ma, Z., Wang, J., Deng, Y., Wang, Y., & Yan, L. (2021). Synthesis of highly ion-conductive lignin eutectogels in a ternary deep eutectic solvent and nitrogen-doped 3D hierarchical porous carbons for supercapacitors. *Biomacromolecules*, *22*(10), 4181-4190.

Madhu, R., Periasamy, A. P., Schlee, P., Hérou, S., & Titirici, M. M. (2023). Lignin: a sustainable precursor for nanostructured carbon materials for supercapacitors. *Carbon*, 207, 172-197.

Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., & Xu, C. C. (2013). Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters. *Bioresource technology*, 139, 13-20.

Maksimuk, Y., Antonava, Z., Krouk, V., Korsakova, A., & Kursevich, V. (2021). Prediction of higher heating value (HHV) based on the structural composition for biomass. *Fuel*, *299*, 120860.

Mankar, A. R., Pandey, A., Modak, A., & Pant, K. K. (2021). Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresource Technology*, 334, 125235.

Margellou, A. G., Lazaridis, P. A., Charisteidis, I. D., Nitsos, C. K., Pappa, C. P., Fotopoulos, A. P., ... & Triantafyllidis, K. S. (2021). Catalytic fast pyrolysis of beech wood lignin isolated by different biomass (pre) treatment processes: Organosolv, hydrothermal and enzymatic hydrolysis. *Applied Catalysis A: General*, *623*, 118298.

Mariana, M., Alfatah, T., HPS, A. K., Yahya, E. B., Olaiya, N. G., Nuryawan, A., ... & Ismail, H. (2021). A current advancement on the role of lignin as sustainable reinforcement material in biopolymeric blends. *Journal of Materials Research and Technology*, 15, 2287-2316.

Martău, G. A., Călinoiu, L. F., & Vodnar, D. C. (2021). Bio-vanillin: Towards a sustainable industrial production. *Trends in Food Science & Technology*, 109, 579-592.

Mautner, A. (2020). Nanocellulose water treatment membranes and filters: a review. *Polymer International*, 69(9), 741-751.

Md Salim, R., Asik, J., & Sarjadi, M. S. (2021). Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native Leucaena leucocephala bark. *Wood Science and Technology*, 55, 295-313.

Meng, L. Y., Ma, M. G., & Ji, X. X. (2019). Preparation of lignin-based carbon materials and its application as a sorbent. *Materials*, 12(7), 1111.

Meng, X., Bhagia, S., Wang, Y., Zhou, Y., Pu, Y., Dunlap, J. R., ... & Yoo, C. G. (2020). Effects of the advanced organosolv pretreatment strategies on structural properties of woody biomass. *Industrial Crops and Products*, 146, 112144.

Meng, Y., Liu, T., Yu, S., Cheng, Y., Lu, J., & Wang, H. (2020). A lignin-based carbon aerogel enhanced by graphene oxide and application in oil/water separation. *Fuel*, *278*, 118376.

Meng, Y., Lu, J., Cheng, Y., Li, Q., & Wang, H. (2019). Lignin-based hydrogels: A review of preparation, properties, and application. *International journal of biological macromolecules*, 135, 1006-1019.

Mennani, M., Kasbaji, M., Benhamou, A. A., Boussetta, A., Kassab, Z., El Achaby, M., ... & Moubarik, A. (2024). The potential of lignin-functionalized metal catalysts-A systematic review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *189*, 113936.

Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E., & Mussatto, S. I. (2011). The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1157-1162.

Meza-Maytorena, L. C., Ruiz, H. A., Nieto-Delgado, C., Escobar-Barrios, V. A., Pérez-Rodríguez, F., & Alatriste-Mondragón, F. (2023). Revalorization of Agave Bagasse by Alkaline Organosolv Treatment and the Effect of

Delignification on Enzymatic Saccharification and Methane Production. *BioEnergy Research*, 1-14.

Miao, Y., Luo, H., Pudukudy, M., Zhi, Y., Zhao, W., Shan, S., ... & Ni, Y. (2020). CO2 capture performance and characterization of cellulose aerogels synthesized from old corrugated containers. *Carbohydrate polymers*, 227, 115380.

Millán, D., González-Turen, F., Perez-Recabarren, J., Gonzalez-Ponce, C., Rezende, M. C., & Lopes, A. M. D. C. (2022). Solvent effects on the wood delignification with sustainable solvents. *International Journal of Biological Macromolecules*, *211*, 490-498.

Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2019). Thermal and catalytic pyrolysis of pine sawdust (Pinus ponderosa) and Gulmohar seed (Delonix regia) towards production of fuel and chemicals. *Materials Science for Energy Technologies*, 2(2), 139-149.

Mishra, S., Sachan, A., Vidyarthi, A. S., & Sachan, S. G. (2014). Transformation of ferulic acid to 4-vinyl guaiacol as a major metabolite: a microbial approach. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, *13*, 377-385.

Momayez, F., Hedenström, M., Stagge, S., Jönsson, L. J., & Martín, C. (2022). Valorization of hydrolysis lignin from a spruce-based biorefinery by applying γ-valerolactone treatment. *Bioresource Technology*, *359*, 127466.

Mood, S. H., Golfeshan, A. H., Tabatabaei, M., Jouzani, G. S., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 77-93

Moralı, U., Yavuzel, N., & Şensöz, S. (2016). Pyrolysis of hornbeam (Carpinus betulus L.) sawdust: Characterization of bio-oil and bio-char. *Bioresource technology*, *221*, 682-685.

Mora-Pale, M., Meli, L., Doherty, T. V., Linhardt, R. J., & Dordick, J. S. (2011). Room temperature ionic liquids as emerging solvents for the pretreatment of lignocellulosic biomass. *Biotechnology and bioengineering*, 108(6), 1229-1245.

Moreno, A. D., Alvira, P., Ibarra, D., & Tomás-Pejó, E. (2017). Production of Ethanol from Lignocellulosic Biomass. *Biofuels and Biorefineries*, 375–410.

Moreno, A., & Sipponen, M. H. (2020). Lignin-based smart materials: a roadmap to processing and synthesis for current and future applications. *Materials Horizons*, *7*(9), 2237-2257.

Motaung, T. E. (2021). Recent applications and innovations of cellulose based materials: A critical review. *Cellul. Chem. Technol*, 55, 1-12.

Moyer, P., Smith, M. D., Abdoulmoumine, N., Chmely, S. C., Smith, J. C., Petridis, L., & Labbé, N. (2018). Relationship between lignocellulosic biomass dissolution and physicochemical properties of ionic liquids composed of 3-methylimidazolium cations and carboxylate anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(4), 2508-2516.

Mroszczok, J., Schulz, B., Wilsch, K., Frenzer, G., Kasper, S., & Seide, G. (2017). Cellulose aerogel fibres for thermal encapsulation of diesel hybrid engines for fuel savings in cars. *Materials Today: Proceedings*, 4, S244-S248.

Mujtaba, M., Fraceto, L., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S. M., de Medeiros, G. A., ... & Vilaplana, F. (2023). Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: A review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, 136815.

Muthukumarappan, K., & Karunanithy, C. (2016). Extrusion Processing. Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery, 57–79, Elsevier.

Nadányi, R., Ház, A., Lisý, A., Jablonský, M., Šurina, I., Majová, V., & Baco, A. (2022). Lignin modifications, applications, and possible market prices. *Energies*, 15(18), 6520.

Nahak, B. K., Preetam, S., Sharma, D., Shukla, S. K., Syväjärvi, M., Toncu, D. C., & Tiwari, A. (2022). Advancements in net-zero pertinency of lignocellulosic biomass for climate neutral energy production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112393.

Naik, S., Goud, V. V., Rout, P. K., Jacobson, K., & Dalai, A. K. (2010). Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. *Renewable energy*, 35(8), 1624-1631.

Nandhini, R., Sivaprakash, B., Rajamohan, N., & Vo, D. V. N. (2023). Lignin and polylactic acid for the production of bioplastics and valuable chemicals. *Environmental Chemistry Letters*, *21*(1), 403-427.

Naseem, A., Tabasum, S., Zia, K. M., Zuber, M., Ali, M., & Noreen, A. (2016). Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *International journal of biological macromolecules*, *93*, 296-313.

Nashiruddin, N. I., Manas, N. H. A., Rahman, R. A., Azelee, N. I. W., Dailin, D. J., & Shaarani, S. M. (2020). Pretreatment and enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass for reducing sugar production. *Valorisation of Agro-industrial Residues–Volume II: Non-Biological Approaches*, 1-27.

Nayak, J., Basu, A., Dey, P., Kumar, R., Upadhaya, A., Ghosh, S., ... & Chakrabortty, S. (2022). Transformation of agro-biomass into vanillin through novel membrane integrated value-addition process: A state-of-art review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-24.

Nguyen, L. T., Phan, D. P., Sarwar, A., Tran, M. H., Lee, O. K., & Lee, E. Y. (2021). Valorization of industrial lignin to value-added chemicals by chemical depolymerization and biological conversion. *Industrial Crops and Products*, *161*, 113219.

Ninomiya, K., Ochiai, K., Eguchi, M., Kuroda, K., Tsuge, Y., Ogino, C., ... & Takahashi, K. (2018). Oxidative depolymerization potential of biorefinery lignin obtained by ionic liquid pretreatment and subsequent enzymatic saccharification of eucalyptus. Industrial crops and products, 111, 457-461.

Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Chemistry and specialty industrial applications of lignocellulosic biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 12, 2145-2169.

Ong, H. C., Chen, W. H., Singh, Y., Gan, Y. Y., Chen, C. Y., & Show, P. L. (2020). A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel

production: A TG-FTIR approach. *Energy Conversion and Management*, *209*, 112634.

Ong, H. C., Yu, K. L., Chen, W. H., Pillejera, M. K., Bi, X., Tran, K. Q., ... & Petrissans, M. (2021). Variation of lignocellulosic biomass structure from torrefaction: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *152*, 111698.

Oppong, F., Xu, C., Li, X., & Luo, Z. (2022). Esters as a potential renewable fuel: A review of the combustion characteristics. *Fuel Processing Technology*, *229*, 107185.

Otto, G. P., Moisés, M. P., Carvalho, G., Rinaldi, A. W., Garcia, J. C., Radovanovic, E., & Fávaro, S. L. (2017). Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers. *Composites Part B: Engineering*, 110, 459-465.

Ouyang, X., Huang, X., Hendriks, B. M. S., Boot, M. D., & Hensen, E. J. M. (2018). Coupling organosolv fractionation and reductive depolymerization of woody biomass in a two-step catalytic process. Green Chemistry, 20(10), 2308–2319.

Ouyang, X., Huang, X., Zhu, J., Boot, M. D., & Hensen, E. J. (2019). Catalytic conversion of lignin in woody biomass into phenolic monomers in methanol/water mixtures without external hydrogen. *ACS sustainable chemistry & engineering*, *7*(16), 13764-13773.

Oyola-Rivera, O., González-Rosario, A. M., & Cardona-Martínez, N. (2018). Catalytic production of sugars and lignin from agricultural residues using dilute sulfuric acid in γ-valerolactone. *Biomass and Bioenergy*, *119, 284–292.*

Pan, Z., Li, Y., Zhang, Z., Xu, F., Ramaswamy, S., Abdulkhani, A., & Zhang, X. (2022). Fractionation of light-colored lignin via lignin-first strategy and enhancement of cellulose saccharification towards biomass valorization. *Industrial Crops and Products*, *186*, 115173.

Panamgama, L. A., & Peramune, P. R. U. S. K. (2018). Coconut coir pith lignin: A physicochemical and thermal characterization. *International journal of biological macromolecules*, *113*, 1149-1157.

Pang, J., Zheng, M., Wang, A., & Zhang, T. (2011). Catalytic hydrogenation of corn stalk to ethylene glycol and 1, 2-propylene glycol. *Industrial & engineering chemistry research*, *50*(11), 6601-6608.

Park, J., Meng, J., Lim, K. H., Rojas, O. J., & Park, S. (2013). Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *100*, 199-206.

Park, Y. C., & Kim, J. S. (2012). Comparison of various alkaline pretreatment methods of lignocellulosic biomass. Energy, 47(1), 31-35.

Patel, R., Dhar, P., Babaei-Ghazvini, A., Dafchahi, M. N., & Acharya, B. (2023). Transforming lignin into renewable fuels, chemicals, and materials: A review. *Bioresource Technology Reports*, 101463.

Paul, S., & Dutta, A. (2018). Challenges and opportunities of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *Resources, Conservation and Recycling*, 130, 164-174.

Pellera, F. M., & Gidarakos, E. (2018). Chemical pretreatment of lignocellulosic agroindustrial waste for methane production. *Waste management*, 71, 689-703.

Ponnusamy, V. K., Nguyen, D. D., Dharmaraja, J., Shobana, S., Banu, R., Saratale, R. G., … Kumar, G. (2018). A review on lignin structure, pretreatments, fermentation reactions and biorefinery potential. *Bioresource Technology. 271*, 462-472.

Popescu, A. E. P., Torralba, J., Bonet, J., & Llorens, J. (2021). Vanillin production from lignin: Rigorous process simulation results for ethyl acetate versus aliphatic-alcohol-specific process designs. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100133.

Prasad, B. R., Padhi, R. K., & Ghosh, G. (2022). A review on key pretreatment approaches for lignocellulosic biomass to produce biofuel and value-added products. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-16.

Prasad, S., Malav, M. K., Kumar, S., Singh, A., Pant, D., & Radhakrishnan, S. (2018). Enhancement of bio-ethanol production potential of wheat straw by reducing furfural and 5-hydroxymethylfurfural (HMF). *Bioresource Technology Reports*, 4, 50-56.

Pushkin, S. A., Kozlova, L. V., Makarov, A. A., Grachev, A. N., & Gorshkova, T. A. (2015). Cell wall components in torrefied softwood and hardwood samples. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, *116*, 102-113.

Qaseem, M. F., Shaheen, H., & Wu, A. M. (2021). Cell wall hemicellulose for sustainable industrial utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 110996.

Qian, Q., Luo, Z., Sun, H., Wei, Q., Shi, J., & Li, S. (2023). Comparing physicochemical characteristics and depolymerization behaviors of lignins derived from different pretreatment processes. *Fuel Processing Technology*, *250*, 107921.

Qu, T., Guo, W., Shen, L., Xiao, J., & Zhao, K. (2011). Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose, and Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(18), 10424–10433.

Qu, T., Zhang, X., Gu, X., Han, L., Ji, G., Chen, X., & Xiao, W. (2017). Ball milling for biomass fractionation and pretreatment with aqueous hydroxide solutions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *5*(9), 7733-7742

Qu, W., Liu, J., Xue, Y., Wang, X., & Bai, X. (2018). Potential of producing carbon fiber from biorefinery corn stover lignin with high ash content. *Journal of Applied Polymer Science*, 135(4), 45736.

Qu, W., Xue, Y., Gao, Y., Rover, M., & Bai, X. (2016). Repolymerization of pyrolytic lignin for producing carbon fiber with improved properties. *Biomass and Bioenergy*, 95, 19-26.

Rabelo, S. C., Nakasu, P. Y. S., Scopel, E., Araújo, M. F., Cardoso, L. H., & da Costa, A. C. (2023). Organosolv pretreatment for biorefineries: Current status, perspectives, and challenges. *Bioresource Technology*, 128331.

Rabemanolontsoa, H., & Saka, S. (2013). Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Advances*, 3(12), 3946.

Rahman, A., Farrok, O., & Haque, M. M. (2022). Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112279.

Raj, T., Chandrasekhar, K., Kumar, A. N., & Kim, S. H. (2022). Lignocellulosic biomass as renewable feedstock for biodegradable and recyclable plastics production: A sustainable approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 158, 112130.

Rajesh Banu, J., Kavitha, S., Yukesh Kannah, R., Poornima Devi, T., Gunasekaran, M., Kim, S.-H., & Kumar, G. (2019). A review on biopolymer production via lignin valorization. *Bioresource Technology*, 121790.

Ramezani, N., & Sain, M. (2018). Thermal and physiochemical characterization of lignin extracted from wheat straw by organosolv process. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*, 3109-3116.

Ramirez Brenes, R. G., Alhadeff, E. M., Bojorge, N., Trales, L. E., & Pazos, G. A. (2023). BTX production by breaking down lignin: Current status and future prospects. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 17(3), 664-681.

Ramli, Z. A. C., Pasupuleti, J., Saharuddin, T. S. T., Yusoff, Y. N., Isahak, W. N. R. W., Baharudin, L., ... & Kiong, S. T. (2023). Electrocatalytic activities of platinum and palladium catalysts for enhancement of direct formic acid fuel cells: An updated progress. *Alexandria Engineering Journal*, *76*, 701-733.

Ran, J., Jiang, P., Liu, S., Sun, G., Yan, P., Shen, X., & Tong, H. (2017). Constructing multi-component organic/inorganic composite bacterial cellulose-gelatin/hydroxyapatite double-network scaffold platform for stem cell-mediated bone tissue engineering. *Materials Science and Engineering: C*, *78*, 130-140.

Ravishankar, K., Venkatesan, M., Desingh, R. P., Mahalingam, A., Sadhasivam, B., Subramaniyam, R., & Dhamodharan, R. (2019). Biocompatible hydrogels of chitosan-alkali lignin for potential wound healing applications. *Materials Science and Engineering: C*, 102, 447-457.

Raza, A., Farrukh, S., Hussain, A., Khan, I., Othman, M. H. D., & Ahsan, M. (2021). Performance analysis of blended membranes of cellulose acetate with variable degree of acetylation for CO2/CH4 separation. *Membranes*, 11(4), 245,

Reshmy, R., Balakumaran, P. A., Divakar, K., Philip, E., Madhavan, A., Pugazhendhi, A., ... & Sindhu, R. (2022). Microbial valorization of lignin: Prospects and challenges. *Bioresource Technology*, 344, 126240.

Ribeiro, J. M. C., Godina, R., Matias, J. C. D. O., & Nunes, L. J. R. (2018). Future perspectives of biomass torrefaction: Review of the current state-of-the-art and research development. *Sustainability*, 10(7), 2323.

Rico-García, D., Ruiz-Rubio, L., Pérez-Alvarez, L., Hernández-Olmos, S. L., Guerrero-Ramírez, G. L., & Vilas-Vilela, J. L. (2020). Lignin-based hydrogels: Synthesis and applications. *Polymers*, 12(1), 81.

Rinaldi, R., & Schüth, F. (2009). Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, *2*(12), 1096-1107.

Rocha, D., Luzardo, J., Aguiar, D., Massafra, S., Valaski, R., Silva, A., ... & Araujo, J. (2023). Towards an enhanced nanocarbon crystallization from lignin. *Carbon*, *203*, 120-129.

Roman, J., Neri, W., Derré, A., & Poulin, P. (2019). Electrospun lignin-based twisted carbon nanofibers for potential microelectrodes applications. *Carbon*, *145*, 556-564.

Romaní, A., Ruiz, H. A., Teixeira, J. A., & Domingues, L. (2016). Valorization of Eucalyptus wood by glycerol-organosolv pretreatment within the biorefinery concept: an integrated and intensified approach. *Renewable Energy*, *95*, 1-9.

Rosales-Calderon, O., & Arantes, V. (2019). A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol. *Biotechnology for biofuels*, *12*(1), 1-58

Rosales-Calderon, O., Trajano, H. L., Posarac, D., & Duff, S. J. (2016). Modeling of oxygen delignified wheat straw enzymatic hydrolysis as a function of hydrolysis time, enzyme concentration, and lignin content. *Industrial Biotechnology*, *12*(3), 176-186.

Roy, K., Debnath, S. C., & Potiyaraj, P. (2020). A review on recent trends and future prospects of lignin based green rubber composites. *Journal of Polymers and the Environment*, *28*, 367-387.

Roy, S., & Chundawat, S. P. (2023). Ionic liquid–based pretreatment of lignocellulosic biomass for bioconversion: A critical review. *BioEnergy Research*, 16(1), 263-278.

Ruiz, H. A., Ruzene, D. S., Silva, D. P., da Silva, F. F. M., Vicente, A. A., & Teixeira, J. A. (2011). Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification. *Applied Biochemistry and Biotechnology, 164(5), 629–641*.

Saha, D., Van Bramer, S. E., Orkoulas, G., Ho, H. C., Chen, J., & Henley, D. K. (2017). CO2 capture in lignin-derived and nitrogen-doped hierarchical porous carbons. *Carbon*, 121, 257-266.

Saini, A., Aggarwal, N. K., Sharma, A., & Yadav, A. (2015). Prospects for irradiation in cellulosic ethanol production. *Biotechnology research international*, 2015.

Salazar-González, C., San Martín-González, M. F., López-Malo, A., & Sosa-Morales, M. E. (2012). Recent studies related to microwave processing of fluid foods. *Food and bioprocess technology*, *5*, 31-46.

Saratale, G. D., & Oh, M.-K. (2015). Improving alkaline pretreatment method for preparation of whole rice waste biomass feedstock and bioethanol production. *RSC Advances*, 5(118), 97171–97179.

Saražin, J., Pizzi, A., Amirou, S., Schmiedl, D., & Šernek, M. (2021). Organosolv lignin for non-isocyanate based polyurethanes (NIPU) as wood adhesive. *Journal of renewable materials*, *9*(5), 881-907.

Saridanişmet, S. (2021). Şeker Pancarı Posasından Elde Edilen Karboksimetil Selülozun Farklı Türevlerinin Eldesi (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü). Erciyes Üniversitesi.

Sarika, P. R., Nancarrow, P., Khansaheb, A., & Ibrahim, T. (2020). Bio-based alternatives to phenol and formaldehyde for the production of resins. *Polymers*, 12(10), 2237.

Sarkar, N., Ghosh, S. K., Bannerjee, S., & Aikat, K. (2012). Bioethanol production from agricultural wastes: an overview. *Renewable energy*, 37(1), 19-27.

Sathawong, S., Sridach, W., & Techato, K. A. (2018). Lignin: Isolation and preparing the lignin based hydrogel. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(5), 5879-5888.

Sayyed, A. J., Deshmukh, N. A., & Pinjari, D. V. (2019). A critical review of manufacturing processes used in regenerated cellulosic fibres: viscose, cellulose acetate, cuprammonium, LiCl/DMAc, ionic liquids, and NMMO based lyocell. *Cellulose*, 26, 2913-2940.

Seo, J. A., Kim, J. C., Koh, J. K., Ahn, S. H., & Kim, J. H. (2009). Preparation and characterization of crosslinked cellulose/sulfosuccinic acid membranes as proton conducting electrolytes. *Ionics, 15*, 555-560.

Sethupathy, S., Morales, G. M., Gao, L., Wang, H., Yang, B., Jiang, J., ... & Zhu, D. (2022). Lignin valorization: status, challenges and opportunities. *Bioresource Technology*, 126696.

Shafiq, A., Bhatti, I. A., Amjed, N., Zeshan, M., Zaheer, A., Kamal, A., ... & Rasheed, T. (2024). Lignin derived polyurethanes: Current advances and future prospects in synthesis and applications. *European Polymer Journal*, 112899.

Shaghaleh, H., Xu, X., & Wang, S. (2018). Current progress in production of biopolymeric materials based on cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose derivatives. *RSC advances*, *8*(2), 825-842.

Shahbeik, H., Panahi, H. K. S., Dehhaghi, M., Guillemin, G. J., Fallahi, A., Hosseinzadeh-Bandbafha, H., ... & Aghbashlo, M. (2024). Biomass to biofuels using hydrothermal liquefaction: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *189*, 113976.

Sharma, A., & Aggarwal, N. K. (2020). *Water hyacinth: A potential lignocellulosic biomass for bioethanol*. Cham, Switzerland: Springer.

Sharma, A., & Lee, B. S. (2024). Toxicity test profile for deep eutectic solvents: A detailed review and future prospects. *Chemosphere*, 141097.

Sharma, H. K., Xu, C., & Qin, W. (2019). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and bioproducts: an overview. *Waste and Biomass Valorization*, 10, 235-251.

Shen, D. K., Gu, S., Luo, K. H., Bridgwater, A. V., & Fang, M. X. (2009). Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88(6), 1024–1030.

Shen, F., Li, Y., Qin, X., Guo, H., Li, J., Yang, J., & Ding, Y. (2022). Selective oxidation of cellulose into formic acid over heteropolyacid-based temperature responsive catalysts. *Renewable Energy*, *185*, 139-146.

Shen, F., Xiong, X., Fu, J., Yang, J., Qiu, M., Qi, X., & Tsang, D. C. (2020). Recent advances in mechanochemical production of chemicals and carbon materials from sustainable biomass resources. *Renewable and sustainable energy reviews*, 130, 109944.

Shen, X., & Sun, R. (2021). Recent advances in lignocellulose prior-fractionation for biomaterials, biochemicals, and bioenergy. *Carbohydrate polymers*, *261*, 117884 .

Shen, X., Berton, P., Shamshina, J. L., & Rogers, R. D. (2016). Preparation and comparison of bulk and membrane hydrogels based on Kraft- and ionic-liquid-isolated lignins. *Green Chemistry*, 18(20), 5607–5620.

Shi, K., Liu, G., Sun, H., & Weng, Y. (2023). Polylactic Acid/Lignin Composites: A Review. Polymers, 15(13), 2807.

Shi, X., Dai, Z., Cao, Q., Chen, K., & Zhou, J. (2019). Stepwise fractionation extracted lignin for high strength lignin-based carbon fibers. *New Journal of Chemistry*.

Shirkavand, E., Baroutian, S., Gapes, D. J., & Young, B. R. (2016). Combination of fungal and physicochemical processes for lignocellulosic biomass pretreatment – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 217–234.

Shuai, L., Questell-Santiago, Y. M., & Luterbacher, J. S. (2016). A mild biomass pretreatment using γ-valerolactone for concentrated sugar production. *Green Chemistry*, *18*(4), 937-943.

Si, M., Yan, X., Liu, M., Shi, M., Wang, Z., Wang, S., ... & Shi, Y. (2018). In situ lignin bioconversion promotes complete carbohydrate conversion of rice straw by Cupriavidus basilensis B-8. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6(6), 7969-7978.

Sidana, A., & Yadav, S. K. (2022). Recent developments in lignocellulosic biomass pretreatment with a focus on eco-friendly, non-conventional methods. *Journal of Cleaner Production*, *335*, 130286.

Sindhu, R., Kuttiraja, M., Binod, P., Sukumaran, R. K., & Pandey, A. (2014). Physicochemical characterization of alkali pretreated sugarcane tops and optimization of enzymatic saccharification using response surface methodology. *Renewable Energy*, 62, 362–368.

Singh nee' Nigam, P., Gupta, N., & Anthwal, A. (2009). Pre-treatment of Agro-Industrial Residues. *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation*, 13–33.

Singh, Y. D., Mahanta, P., & Bora, U. (2017). Comprehensive characterization of lignocellulosic biomass through proximate, ultimate and compositional analysis for bioenergy production. *Renewable Energy*, *103*, 490-500.

Sitotaw, Y. W., Habtu, N. G., Gebreyohannes, A. Y., Nunes, S. P., & Van Gerven, T. (2021). Ball milling as an important pretreatment technique in lignocellulose biorefineries: a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-24.

Solarte-Toro, J. C., Romero-García, J. M., Martínez-Patiño, J. C., Ruiz-Ramos, E., Castro-Galiano, E., & Cardona-Alzate, C. A. (2019). Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: A review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, 587-601.

Solikhin, A., Syamani, F. A., Hastati, D. Y., Budiman, I., Purnawati, R., Mubarok, M., ... & Kurniawan, T. (2023). Review on lignocellulose valorization for nanocarbon and its composites: Starting from laboratory studies to business application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124082.

Song, G., Madadi, M., Meng, X., Sun, C., Aghbashlo, M., Sun, F., ... & Ashori, A. (2024). Double in-situ lignin modification in surfactant-assisted glycerol organosolv pretreatment of sugarcane bagasse towards efficient enzymatic hydrolysis. *Chemical Engineering Journal*, *481*, 148713.

Song, G., Madadi, M., Sun, C., Shao, L., Tu, M., Abdulkhani, A., ... & Sun, F. (2023). Surfactants facilitated glycerol organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass by structural modification for co-production of fermentable sugars and highly reactive lignin. *Bioresource Technology*, 129178.

Song, L., Ouyang, Q., Huang, X., Ma, H., Chen, P., Shen, L., & Wang, X. (2021). Carbon fibers with low cost and uniform disordered structure derived from lignin/polyacrylonitrile composite precursors. *Fibers and Polymers*, 22, 240-248.

Soongprasit, K., Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2020). Phenol-derived products from fast pyrolysis of organosolv lignin. *Energy Reports*, *6*, 151-167.

Srivastava, R. K., Shetti, N. P., Reddy, K. R., Nadagouda, M. N., Badawi, M., Bonilla-Petriciolet, A., & Aminabhavi, T. M. (2023). Valorization of biowastes for clean energy production, environmental depollution and soil fertility. *Journal of environmental management*, 332, 117410.

Steinbach, D., Kruse, A., & Sauer, J. (2017). Pretreatment technologies of lignocellulosic biomass in water in view of furfural and 5-hydroxymethylfurfural production-a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 7(2).

Sternberg, J., Sequerth, O., & Pilla, S. (2021). Green chemistry design in polymers derived from lignin: review and perspective. *Progress in Polymer Science*, 113, 101344.

Sui, W., Liu, X., Sun, H., Li, C., Parvez, A. M., & Wang, G. (2021). Improved high-solid loading enzymatic hydrolysis of steam exploded corn stalk using rapid room temperature γ-valerolactone delignification. *Industrial Crops and Products*, *165*, 113389.

Sun, C., Song, G., Pan, Z., Tu, M., Kharaziha, M., Zhang, X., ... & Sun, F. (2022). Advances in organosolv modified components occurring during the organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 128356.

Sun, Y. G., Ma, Y., Wang, Z., & Yao, J. (2014). *Evaluating and optimizing pretreatment technique for catalytic hydrogenolysis conversion of corn stalk into polyol. Bioresource Technology, 158, 307–312.*

Sun, Y., Wei, J., Wang, Y., Yang, G., & Zhang, J. (2010). Production of activated carbon by K2CO3activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration. *Environmental Technology*, 31(1), 53–61.

Tafreshi, O. A., Mosanenzadeh, S. G., Karamikamkar, S., Saadatnia, Z., Park, C. B., & Naguib, H. E. (2022). A review on multifunctional aerogel fibers: processing, fabrication, functionalization, and applications. *Materials Today Chemistry*, 23, 100736.

Taherzadeh, M. J., Eklund, R., Gustafsson, L., Niklasson, C., & Lidén, G. (1997). Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood. Industrial & engineering chemistry research, 36(11), 4659-4665.

Tahir, M. H., Mubashir, T., Hussain, M. B., Cheng, X., Karim, A., Ali, N., ... & Irfan, R. M. (2021). Selective catalytic conversion of tea waste biomass into phenolic-rich bio-oil and subsequent extraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *159*, 105315.

Talebnia, F., Karakashev, D., & Angelidaki, I. (2010). Production of bioethanol from wheat straw: an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource technology*, 101(13), 4744-4753.

Tan, X., Zhang, Q., Wang, W., Zhuang, X., Deng, Y., & Yuan, Z. (2019). Comparison study of organosolv pretreatment on hybrid pennisetum for enzymatic saccharification and lignin isolation. *Fuel*, *249*, 334-340.

Tarasov, D., Leitch, M., & Fatehi, P. (2018). Lignin–carbohydrate complexes: properties, applications, analyses, and methods of extraction: a review. *Biotechnology for biofuels*, 11(1), 1-28.

Tekin, K., Karagöz, S., & Bektaş, S. (2014). A review of hydrothermal biomass processing. *Renewable and sustainable Energy reviews*, 40, 673-687.

Tezer, Ö., Karabağ, N., Öngen, A., Çolpan, C. Ö., & Ayol, A. (2022). Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, *47*(34), 15419-15433.

Thakur, V. K., & Thakur, M. K. (2015). Recent advances in green hydrogels from lignin: a review. *International journal of biological macromolecules*, 72, 834-847.

Thakur, V. K., & Voicu, S. I. (2016). Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review. *Carbohydrate polymers*, 146, 148-165.

Thijs, B., Rongé, J., & Martens, J. A. (2022). Matching emerging formic acid synthesis processes with application requirements. *Green Chemistry*, *24*(6), 2287-2295.

Tian, Y., Wu, M., Liu, R., Li, Y., Wang, D., Tan, J., ... & Huang, Y. (2011). Electrospun membrane of cellulose acetate for heavy metal ion adsorption in water treatment. *Carbohydrate Polymers*, 83(2), 743-748.

Tiryaki, B., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 276–283.

Titiloye, J. O., Bakar, M. S. A., & Odetoye, T. E. (2013). Thermochemical characterisation of agricultural wastes from West Africa. *Industrial crops and products*, 47, 199-203.

Tocco, D., Carucci, C., Monduzzi, M., Salis, A., & Sanjust, E. (2021). Recent developments in the delignification and exploitation of grass lignocellulosic biomass. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *9*(6), 2412-2432.

Toledano, A., Serrano, L., & Labidi, J. (2012). Organosolv lignin depolymerization with different base catalysts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 87(11), 1593-1599.

Travaini, R., Martín-Juárez, J., Lorenzo-Hernando, A., & Bolado-Rodríguez, S. (2016). Ozonolysis: An advantageous pretreatment for lignocellulosic biomass revisited. *Bioresource Technology*, 199, 2-12.

Trevorah, R., Harding, G., & Othman, M. Z. (2020). Rapid fractionation of various lignocellulosic biomass using gamma-valerolactone. *Bioresource Technology Reports*, 11, 100497.

Tu, W. C., & Hallett, J. P. (2019). Recent advances in the pretreatment of lignocellulosic biomass. Current opinion in green and sustainable chemistry, 20, 11-17.

Uçar, S., & Karagöz, S. (2009). The slow pyrolysis of pomegranate seeds: The effect of temperature on the product yields and bio-oil properties. J*ournal Of Analytical And Applied Pyrolysis*, 84(2), 151-156.

Uemura, Y., Saadon, S., Osman, N., Mansor, N., & Tanoue, K. (2015). Torrefaction of oil palm kernel shell in the presence of oxygen and carbon dioxide. *Fuel*, 144, 171–179.

Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433.

Ummartyotin, S., & Manuspiya, H. (2015). A critical review on cellulose: From fundamental to an approach on sensor technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 402-412.

Usmani, Z., Sharma, M., Gupta, P., Karpichev, Y., Gathergood, N., Bhat, R., & Gupta, V. K. (2020). Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion. *Bioresource technology*, 304, 123003.

Usmani, Z., Sharma, M., Tripathi, M., Nizami, A. S., Gong, L., Nguyen, Q. D., ... & Gupta, V. K. (2023). Converting biowaste streams into energy–leveraging microwave assisted valorization technologies for enhanced conversion. *Journal of the Energy Institute*, 107, 101161.

Uyan, M., Alptekin, F. M., Cebi, D., & Celiktas, M. S. (2020). Bioconversion of hazelnut shell using near critical water pretreatment for second generation biofuel production. *Fuel*, 273, 117641.

Uzuner, S., Sharma-Shivappa, R., Cekmecelioglu, D., & Kolar, P. (2018). A novel oxidative destruction of lignin and enzymatic digestibility of hazelnut shells. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, 13, 110-115.

Vaidya, A. A., Murton, K. D., Smith, D. A., & Dedual, G. (2022). A review on organosolv pretreatment of softwood with a focus on enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biomass conversion and biorefinery*, 12(11), 5427-5442.

Van den Bosch, S., Koelewijn, S. F., Renders, T., Van den Bossche, G., Vangeel, T., Schutyser, W., & Sels, B. F. (2020). Catalytic strategies towards lignin-derived chemicals. *Lignin Chemistry*, 129-168.

Van Spronsen, J., Cardoso, M. A. T., Witkamp, G. J., de Jong, W., & Kroon, M. C. (2011). Separation and recovery of the constituents from lignocellulosic biomass by using ionic liquids and acetic acid as co-solvents for mild hydrolysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(2), 196-199.

Vanderghem, C., Richel, A., Jacquet, N., Blecker, C., & Paquot, M. (2011). Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of Miscanthus x giganteus lignins. *Polymer degradation and stability*, *96*(10), 1761-1770.

Varga, E., Réczey, K., & Zacchi, G. (2004). Optimization of steam pretreatment of corn stover to enhance enzymatic digestibility. In Proceedings of the Twenty-Fifth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals Held May 4–7, 2003, in Breckenridge, CO (pp. 509-523). Humana Press.

Varma, A. K., & Mondal, P. (2017). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, *95*, 704-717.

Vasco-Correa, J., Ge, X., & Li, Y. (2016). Biological pretreatment of lignocellulosic biomass. In *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstock based biorefinery* (pp. 561-585). Elsevier.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.

Verma, P. (Ed.). (2020). Biorefineries: a step towards renewable and clean energy. Singapore: Springer.

Vincent, S., Prado, R., Kuzmina, O., Potter, K., Bhardwaj, J., Wanasekara, N. D., … Rahatekar, S. S. (2018). Regenerated Cellulose and Willow Lignin Blends as Potential Renewable Precursors for Carbon Fibers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 5903–5910.

Volli, V., Gollakota, A. R. K., & Shu, C. M. (2021). Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Science of the Total Environment*, *792*, 148392.

Vu, H. P., Nguyen, L. N., Vu, M. T., Johir, M. A. H., McLaughlan, R., & Nghiem, L. D. (2020). A comprehensive review on the framework to valorise lignocellulosic biomass as biorefinery feedstocks. *Science of the Total Environment*, 743, 140630.

Wan, C., & Li, Y. (2010). Microbial pretreatment of corn stover with Ceriporiopsis subvermispora for enzymatic hydrolysis and ethanol production. *Bioresource Technology*, 101(16), 6398–6403.

Wan, C., Jiao, Y., Wei, S., Zhang, L., Wu, Y., & Li, J. (2019). Functional nanocomposites from sustainable regenerated cellulose aerogels: A review. *Chemical Engineering Journal*, 359, 459-475.

Wang, H., Peng, X., Li, H., Giannis, A., & He, C. (2022b). Recent biotechnology advances in bio-conversion of lignin to lipids by bacterial cultures. *Frontiers in Chemistry*, 10, 894593.

Wang, J., Zhang, X., Li, Z., Ma, Y., & Ma, L. (2020c). Recent progress of biomass-derived carbon materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 451, 227794.

Wang, Q., Pan, X., Lin, C., Ma, X., Cao, S., & Ni, Y. (2020b). Ultrafast gelling using sulfonated lignin-Fe3+ chelates to produce dynamic crosslinked hydrogel/coating with charming stretchable, conductive, self-healing, and ultraviolet-blocking properties. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125341.

Wang, S., Bai, J., Innocent, M. T., Wang, Q., Xiang, H., Tang, J., & Zhu, M. (2022a). Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications. *Green Energy & Environment*, 7(4), 578-605.

Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86.

Wang, S., Ru, B., Lin, H., Sun, W., & Luo, Z. (2015). Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood. Bioresource technology, 182, 120-127.

Wang, S., Zou, C., Yang, H., Lou, C., Cheng, S., Peng, C., … Zou, H. (2020a). Effects of cellulose, hemicellulose, and lignin on the combustion behaviours of biomass under various oxygen concentrations. *Bioresource Technology*, 124375.

Wang, T. P., Li, H., Yuan, J. M., Li, W. X., Li, K., Huang, Y. B., ... & Lu, Q. (2021b). Structures and pyrolytic characteristics of organosolv lignins from typical softwood, hardwood and herbaceous biomass. *Industrial Crops and Products*, *171*, 113912.

Wang, W., & Lee, D. J. (2021a). Lignocellulosic biomass pretreatment by deep eutectic solvents on lignin extraction and saccharification enhancement: A review. *Bioresource Technology*, 339, 125587.

Wang, Y., Wu, K., Xiao, M., Riffat, S. B., Su, Y., & Jiang, F. (2018). Thermal conductivity, structure and mechanical properties of konjac glucomannan/starch based aerogel strengthened by wheat straw. *Carbohydrate polymers*, 197, 284-291.

Wei, G. H., Lu, T., Liu, H. Y., Bai, J. X., Wang, Q., Li, G. Y., & Liang, Y. H. (2023). Exploring the continuous cleavage-oxidation mechanism of the catalytic oxidation of cellulose to formic acid: A combined experimental and theoretical study. *Fuel*, *341*, 127667.

Wei, L., Xu, S., Zhang, L., Zhang, H., Liu, C., Zhu, H., & Liu, S. (2006). Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor. *Fuel processing technology*, 87(10), 863-871.

Wei, W., Wang, B., Wang, X., Ling, R., & Jin, Y. (2021). Comparison of acid and alkali catalyzed ethylene glycol organosolv pretreatment for sugar production from bagasse. *Bioresource Technology*, 320, 124293.

Wen, F., Zhang, W., Jian, W., He, X., Yin, J., Shi, J., ... & Qiu, X. (2022). Sustainable production of lignin-derived porous carbons for high-voltage electrochemical capacitors. *Chemical Engineering Science*, 255, 117672.

Wohlert, M., Benselfelt, T., Wågberg, L., Furó, I., Berglund, L. A., & Wohlert, J. (2022). Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose*, 1-23.

Woiciechowski, A. L., Neto, C. J. D., de Souza Vandenberghe, L. P., de Carvalho Neto, D. P., Sydney, A. C. N., Letti, L. A. J., ... & Soccol, C. R. (2020). Lignocellulosic biomass: Acid and alkaline pretreatments and their effects on biomass recalcitrance–Conventional processing and recent advances. *Bioresource technology*, 304, 122848.

Wong, L. C., Leh, C. P., & Goh, C. F. (2021). Designing cellulose hydrogels from non-woody biomass. *Carbohydrate Polymers*, 264, 118036.

Wongtanyawat, N., Lusanandana, P., Khwanjaisakun, N., Kongpanna, P., Phromprasit, J., Simasatitkul, L., ... & Assabumrungrat, S. (2018). Comparison of different kraft lignin-based vanillin production processes. *Computers & Chemical Engineerin*g, 117, 159-170.

Wu, F., Chen, L., Hu, P., Zhou, X., Zhou, H., Wang, D., ... & Mi, B. (2022). Comparison of properties, adsorption performance and mechanisms to Cd (II) on lignin-derived biochars under different pyrolysis temperatures by microwave heating. *Environmental Technology & Innovation*, *25*, 102196.

Wu, M., Yan, Z. Y., Zhang, X. M., Xu, F., & Sun, R. C. (2016). Integration of mild acid hydrolysis in γ-valerolactone/water system for enhancement of enzymatic saccharification from cotton stalk. *Bioresource technology*, *200*, 23-28.

Wu, Y., Ge, S., Xia, C., Mei, C., Kim, K. H., Cai, L., ... & Shi, S. Q. (2021). Application of intermittent ball milling to enzymatic hydrolysis for efficient conversion of lignocellulosic biomass into glucose. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *136*, 110442.

Xin, H., Hu, X., Cai, C., Wang, H., Zhu, C., Li, S., ... & Ma, L. (2020). Catalytic production of oxygenated and hydrocarbon chemicals from cellulose hydrogenolysis in aqueous phase. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 333.

Xu, X., Wang, K., Zhou, Y., Lai, C., Zhang, D., Xia, C., & Pugazhendhi, A. (2023). Comparison of organosolv pretreatment of masson pine with different solvents in promoting delignification and enzymatic hydrolysis efficiency. *Fuel*, *338*, 127361.

Xu, Z., Lei, P., Zhai, R., Wen, Z., & Jin, M. (2019). Recent advances in lignin valorization with bacterial cultures: microorganisms, metabolic pathways, and bio-products. *Biotechnology for biofuels*, 12(1), 1-19.

Xue, Z., Zhao, X., Sun, R. C., & Mu, T. (2016). Biomass-derived γ-valerolactone-based solvent systems for highly efficient dissolution of various lignins:

Dissolution behavior and mechanism study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *4*(7), 3864-3870.

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.

Yaman, E., & Ozbay, N. (2018). Enhancing the phenolic content of bio-oil by acid pre-treatment of biomass. *Int. Journal of Renewable Energy Development*, 16, 163-169.

Yan, G., He, S., Ding, N., Lee, Y., Sun, Y., Tang, X., ... & Lin, L. (2022b). Rapid polymerization of conductive hydrogels with multifunctionality initiated by lignin-tin organometallic compounds. *Materials Today Chemistry*, 23, 100662.

Yan, K., Zhang, Y., Tu, M., & Sun, Y. (2020). Electrocatalytic Valorization of Organosolv Lignin Utilizing a Nickel-Based Electrocatalyst. *Energy & Fuels*. *34*(10), 12703-12709.

Yan, Y., Zhang, L., Zhao, X., Zhai, S., Wang, Q., Li, C., & Zhang, X. (2022a). Utilization of lignin upon successive fractionation and esterification in polylactic acid (PLA)/lignin biocomposite. *International Journal of Biological Macromolecules*, 203, 49-57.

Yang, C., Shen, Z., Yu, G., & Wang, J. (2008). Effect and aftereffect of γ radiation pretreatment on enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Bioresource technology*, 99(14), 6240-6245.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, *86*(12-13), 1781-1788.

Yang, W., Wang, H., Zhang, M., Zhu, J., Zhou, J., & Wu, S. (2016). Fuel properties and combustion kinetics of hydrochar prepared by hydrothermal carbonization of bamboo. *Bioresource Technology*, 205, 199–204.

Yankov, D. (2022). Fermentative lactic acid production from lignocellulosic feedstocks: from source to purified product. *Frontiers in Chemistry*, *10*, 823005.

Yao, M., Bi, X., Wang, Z., Yu, P., Dufresne, A., & Jiang, C. (2022). Recent advances in lignin-based carbon materials and their applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 223, 980-1014.

Yiin, C. L., bin Odita, E., Lock, S. S. M., Cheah, K. W., Chan, Y. H., Wong, M. K., ... & Yusup, S. (2022). A review on potential of green solvents in hydrothermal liquefaction (HTL) of lignin. *Bioresource Technology*, 128075.

Yiin, C. L., Yap, K. L., Ku, A. Z. E., Chin, B. L. F., Lock, S. S. M., Cheah, K. W., ... & Chan, Y. H. (2021). Recent advances in green solvents for lignocellulosic biomass pretreatment: Potential of choline chloride (ChCl) based solvents. *Bioresource Technology*, 125195.

Yiin, C. L., Yusup, S., Quitain, A. T., Uemura, Y., Sasaki, M., & Kida, T. (2018). Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of low-transition-temperature mixtures pretreated oil palm empty fruit bunch for possible maximum yield of pyrolysis oil. *Bioresource Technology*, 255, 189–197.

Ying, T. Y., Teong, L. K., Abdullah, W. N. W., & Peng, L. C. (2014). The effect of various pretreatment methods on oil palm empty fruit bunch (EFB) and kenaf core fibers for sugar production. *Procedia Environmental Sciences*, 20, 328-335.

Yogalakshmi, K. N., Sivashanmugam, P., Kavitha, S., Kannah, Y., Varjani, S., AdishKumar, S., & Kumar, G. (2022). Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. *Chemosphere*, 286, 131824.

Younesi-Kordkheili, H., & Pizzi, A. (2023). Lignin-based wood adhesives: a comparison between the influence of soda and Kraft lignin. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *121*, 103312.

Yousaf, B., Liu, G., Abbas, Q., Wang, R., Ali, M. U., Ullah, H., ... & Zhou, C. (2017). Systematic investigation on combustion characteristics and emission-reduction mechanism of potentially toxic elements in biomass-and biochar-coal co-combustion systems. *Applied Energy*, 208, 142-157.

Yu, H., Zhang, R., Du, Q., Wang, L., Zheng, Z., Guo, L., … Yang, L. X. (2019). Unlocking the Response of Lignin Structure to Improved Carbon Fiber Production and Mechanical Strength. *Green Chemistry* 21(18), 4981-4987.

Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., & Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140–149.

Yu, X., Yang, B., Zhu, W., Deng, T., Pu, Y., Ragauskas, A., & Wang, H. (2023). Towards functionalized lignin and its derivatives for high-value material applications. *Industrial Crops and Products*, *200*, 116824.

Yue, X., Chen, J., Yang, Y., Liu, Z., Wang, T., & Peng, W. (2020). Chemical components of Choerospondias axillaris wood by TD-GC/MS, Py-GC/MS, and TG. *Journal of King Saud University-Science*, *32*(1), 1142-1146.

Z., Begum, H., Schoenwald, S., Horoshenkov, K. V., & Malfait, W. J. (2021). A review on silica aerogel-based materials for acoustic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *562*, 120770.

Zakzeski, J., Bruijnincx, P. C. A., Jongerius, A. L., & Weckhuysen, B. M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 110(6), 3552–3599.

Zaman, A., Huang, F., Jiang, M., Wei, W., & Zhou, Z. (2020). Preparation, properties, and applications of natural cellulosic aerogels: a review. *Energy and Built Environment*, 1(1), 60-76.

Zeng, M., & Pan, X. (2022). Insights into solid acid catalysts for efficient cellulose hydrolysis to glucose: progress, challenges, and future opportunities. *Catalysis Reviews*, *64*(3), 445-490.

Zeng, Z., Ma, X. Y. D., Zhang, Y., Wang, Z., Ng, B. F., Wan, M. P., & Lu, X. (2019). Robust Lignin-Based Aerogel Filters: High-Efficiency Capture of Ultrafine Airborne Particulates and the Mechanism. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering 7*(7), 6959-6968.

Zhai, S., Liu, Q., Zhao, Y., Sun, H., Yang, B., & Weng, Y. (2021). A review: Research progress in modification of poly (lactic acid) by lignin and cellulose. *Polymers*, 13(5), 776.

Zhan, Q., Lin, Q., Wu, Y., Liu, Y., Wang, X., & Ren, J. (2023). A fractionation strategy of cellulose, hemicellulose, and lignin from wheat straw via the biphasic pretreatment for biomass valorization. *Bioresource Technology*, *376*, 128887.

Zhang, D., Zeng, J., Liu, W., Qiu, X., Qian, Y., Zhang, H., ... & Yang, D. (2021). Pristine lignin as a flame retardant in flexible PU foam. *Green Chemistry*, *23*(16), 5972-5980.

Zhang, H., & Wu, S. (2015). Generation of lignin and enzymatically digestible cellulose from ethanol-based organosolv pretreatment of sugarcane bagasse. *Cellulose*, *22*, 2409-2418.

Zhang, H., Chen, T., Li, Y., Han, Y., Sun, Y., & Sun, G. (2020). Novel lignin-containing high-performance adhesive for extreme environment. *International Journal of Biological Macromolecules*, *164*, 1832-1839.

Zhang, H., Zhang, J., Xie, J., & Qin, Y. (2020). Effects of NaOH-catalyzed organosolv pretreatment and surfactant on the sugar production from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 312, 123601.

Zhang, H., Zhang, P., Ye, J., Wu, Y., Liu, J., Fang, W., ... & Zeng, G. (2018). Comparison of various pretreatments for ethanol production enhancement from solid residue after rumen fluid digestion of rice straw. *Bioresource technology*, 247, 147-156.

Zhang, J., Xie, J., & Zhang, H. (2021). Sodium hydroxide catalytic ethanol pretreatment and surfactant on the enzymatic saccharification of sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 319, 124171.

Zhang, J., Zhang, X., Yang, M., Singh, S., & Cheng, G. (2021). Transforming lignocellulosic biomass into biofuels enabled by ionic liquid pretreatment. *Bioresource Technology*, *322*, 124522.

Zhang, L., Yang, Z., Li, S., Wang, X., & Lin, R. (2020). Comparative study on the two-step pyrolysis of different lignocellulosic biomass: Effects of components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 152, 104966.

Zhang, W., Qiu, X., Wang, C., Zhong, L., Fu, F., Zhu, J., ... & Xu, C. C. (2022). Lignin derived carbon materials: Current status and future trends. *Carbon Research*, 1(1), 14.

Zhang, W., Zhao, M., Liu, R., Wang, X., & Lin, H. (2015). Hierarchical porous carbon derived from lignin for high performance supercapacitor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, 518-527.

Zhang, X., Jeremic, D., Kim, Y., Street, J., & Shmulsky, R. (2018). Effects of surface functionalization of lignin on synthesis and properties of rigid bio-based polyurethanes foams. *Polymers*, 10(7), 706.

Zhang, Y., Mao, J., Jiang, W., Zhang, S., Tong, L., Mao, J., ... & Ni, Y. (2021). Lignin sulfonate induced ultrafast polymerization of double network hydrogels with anti-freezing, high strength and conductivity and their sensing applications at extremely cold conditions. *Composites Part B: Engineering*, 217, 108879.

Zhang, Y., Yan, R., Ngo, T. D., Zhao, Q., Duan, J., Du, X., ... & Xie, H. (2019). Ozone oxidized lignin-based polyurethane with improved properties. *European Polymer Journal*, 117, 114-122.

Zhang, Z., & Zhao, Z. K. (2010). Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid. *Bioresource Technology, 101(3), 1111–1114.*

Zhao, C., Ding, W., Chen, F., Cheng, C., & Shao, Q. (2014). Effects of compositional changes of AFEX-treated and H-AFEX-treated corn stover on enzymatic digestibility. *Bioresource technology*, 155, 34-40.

Zhao, C., Shao, Q., & Chundawat, S. P. (2020). Recent advances on ammonia-based pretreatments of lignocellulosic biomass. *Bioresource technology*, 298, 122446.

Zhao, C., Xie, S., Pu, Y., Zhang, R., Huang, F., Ragauskas, A. J., & Yuan, J. S. (2016). Synergistic enzymatic and microbial lignin conversion. *Green Chemistry*, 18(5), 1306-1312, doi:10.1039/c5gc01955a .

Zhao, L., Sun, Z. F., Zhang, C. C., Nan, J., Ren, N. Q., Lee, D. J., & Chen, C. (2022). Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. *Bioresource Technology*, 343, 126123.

Zhao, W., Li, X., Li, H., Zheng, X., Ma, H., Long, J., & Li, X. (2019). Selective Hydrogenolysis of Lignin Catalyzed by the Cost-Effective Ni Metal Supported on Alkaline MgO. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* 7(24), 19750–19760.

Zhao, X., Peng, F., Cheng, K., & Liu, D. (2009). Enhancement of the enzymatic digestibility of sugarcane bagasse by alkali–peracetic acid pretreatment. *Enzyme and Microbial technology*, 44(1), 17-23.

Zheng, A., Zhao, K., Sun, J., Jiang, L., Zhao, Z., Huang, Z., ... & Li, H. (2018). Effect of microwave-assisted organosolv fractionation on the chemical structure and decoupling pyrolysis behaviors of waste biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *131*, 120-127.

Zheng, A., Zhao, Z., Huang, Z., Zhao, K., Wei, G., Wang, X., … Li, H. (2014). Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Pretreated by Torrefaction with Varying Severity. *Energy & Fuels*, 28(9), 5804–5811.

Zheng, Y., Pan, Z., & Zhang, R. (2009). Overview of biomass pretreatment for cellulosic ethanol production. International journal of agricultural and biological engineering, 2(3), 51-68.

Zhong, C., Lau, M. W., Balan, V., Dale, B. E., & Yuan, Y. J. (2009). Optimization of enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation from AFEX-treated rice straw. *Applied microbiology and biotechnology*, 84, 667-676.

Zhou, C., Liu, G., Wang, X., & Qi, C. (2016). Co-combustion of bituminous coal and biomass fuel blends: Thermochemical characterization, potential utilization and environmental advantage. *Bioresource technology*, 218, 418-427.

Zhou, Z., Ouyang, D., Liu, D., & Zhao, X. (2022). Oxidative pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis: Progress and challenges. *Bioresource Technology*, 128208.

Zhu, J., Wan, C., & Li, Y. (2010). Enhanced solid-state anaerobic digestion of corn stover by alkaline pretreatment. *Bioresource technology*, 101(19), 7523-7528.

Zhuang, J., Li, M., Pu, Y., Ragauskas, A. J., & Yoo, C. G. (2020). Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy. *Applied Sciences*, *10*(12), 4345.

Ziegler-Devin, I., Chrusciel, L., & Brosse, N. (2021). Steam explosion pretreatment of lignocellulosic biomass: a mini-review of theorical and experimental approaches. *Frontiers in Chemistry*, 860.

Zieglowski, M., Trosien, S., Rohrer, J., Mehlhase, S., Weber, S., Bartels, K., ... & Biesalski, M. (2019). Reactivity of isocyanate-functionalized lignins: A key factor for the preparation of lignin-based polyurethanes. *Frontiers in Chemistry*, 7, 562.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2015 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümünden 2020 yılında mezun oldu. 2021 yılında Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2021-2024 yılları arasında AVENS Havalandırma Sistemleri A.Ş. 'de Teklif ve Satış Mühendisi olarak çalışmıştır. Nisan 2024'te Yalova Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Al, K., & Başakçılardan Kabakcı, S. (2023). Acid-Catalyzed Atmospheric Organosolv Treatment By Using γ -Valerolactone and Ethylene Glycol For The Delignification of Hazelnut Shell and Precipitation of Lignin. Journal of the Turkish Chemical Society, Section B: Chemical Engineering, 6(2), 73–84, doi:10.58692/jotcsb.1350438.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

Al, K., & Kabakcı, S. B. (2024). Oxygen-rich precursors via glycerol organosolv treatment: Preparation of activated carbon from hazelnut shell and its structural components for possible use in electrodes for supercapacitors. *International Journal of Thermofluids, 21*, 100588.

Al K. &Başakçılardan Kabakcı S., Preperation of Activated Carbon from Lignin and Cellulose-Rich Pulp Obtained by Alkali-Glycerol Organosolv Method. 14th International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications, 25-27 May 2023 (Accepted for oral presentation and for publishing in a journal)

Başakçılardan Kabakcı S. & Al K., Synthesis of Activated Carbon from Biomass and Its Hydrochar. 14th International Conference on Thermal Engineering: Theory and Applications, 25-27 May 2023 (Accepted for oral presentation and for publishing in a journal)

Al, K. & Bayrakdar Ateş, E., (2022). Sürdürülebilir Hidrojen Üretim Teknolojileri: Biyokütle Yaklaşımlar. *Bartın Üniversitesi Uluslararası Fen Bilimleri Dergisi* 5(1), 18-37, doi:10.55930/jonas.1101384

YILMAZOĞLU, M., TİMOÇİN, A., ŞENLİK, A., AL, K. & ÜNVER, Ü. (2021). Enerji Verimli Binalar İçin Yakıt Pili Kojenerasyon Sistemlerinin İncelenmesi. *El-Cezeri*, 8(2), 766-781, doi:10.31202/ecjse.875033

Al, K., Biyokütle Enerji Santralleri İçin Tarımsal Atıklar: Şanlıurfa İlinde Tarımsal Atık ve Artıkların Değerlendirilmesi. *Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi*, 4(2), 67-76.

A. Kiliç, G., Al, K., Dağtekin, E., & Ünver, Ü. (2020). Technical, economic and environmental investigation of grid-independent hybrid energy systems applicability: a case study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 1-16, doi:10.1080/15567036.2020.1825565